



JAIME FILIPE DA SILVA FERNANDES

Licenciado em Bioquímica

Análise química elementar de plantas medicinais usadas em infusões por fluorescência de Raios X: Uma perspetiva fitoterapêutica

MESTRADO EM FITOTECNOLOGIA NUTRICIONAL PARA A SAÚDE
HUMANA

Universidade NOVA de Lisboa
novembro, 2021



NOVA

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA TERRA

Análise química elementar de plantas medicinais usadas em infusões por fluorescência de Raios X: Uma perspetiva fitoterapêutica

JAIME FILIPE DA SILVA FERNANDES

Licenciado em Bioquímica

Orientador: Professor Doutor Fernando Henrique Reboredo, Professor Associado com Agregação, da NOVA School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor Fernando José Cebola Lidon, Professor Catedrático da NOVA School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa

Arguentes: Doutora Vânia Sónia Santos Ribeira, Professora Adjunta do Instituto Politécnico de Leiria
Doutora Ana Maria Ferreira da Costa Lourenço, Professora Auxiliar da NOVA School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa

MESTRADO EM FITOTECNOLOGIA NUTRICIONAL PARA A SAÚDE HUMANA

Universidade NOVA de Lisboa
novembro, 2021

ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DE PLANTAS MEDICINAIS USADAS EM INFUSÕES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: UMA PERSPETIVA FITOTERAPÊUTICA

Copyright © Jaime Filipe da Silva Fernandes, NOVA School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa.

A NOVA School of Science and Technology e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Os meus primeiros agradecimentos são endereçados ao grupo de docentes do grupo de investigação da GeoBioTec do Departamento de Ciências da Terra da NOVA School of Science and Technology, da Universidade NOVA de Lisboa. O meu especial agradecimento ao Professor Doutor Henrique Reboredo pela sua orientação e grande auxílio durante todo este período.

Gostaria de endereçar os meus agradecimentos a todo o grupo de doutorandas do grupo de investigação, companheiras de bancada, e em particular um agradecimento à Dr.^a Inês Carmo Rodrigues, pelo cuidado, interesse e auxílio durante todos estes longos meses.

Por fim, o meu agradecimento profundo ao Saul e ao Eduardo, companheiros de décadas, força quando as forças falham, apoio quando tudo vacila, porto de abrigo quando a tormenta me assalta, ponto de luz quando as trevas me cercam, amigos quando mais nada resta. Obrigado.

*Venho da terra assombrada,
do ventre de minha mãe;
não pretendo roubar nada
nem fazer mal a ninguém.
Só quero o que me é devido
por me trazerem aqui,
que eu nem sequer fui ouvido
no acto de que nasci.
Trago boca para comer
e olhos para desejar.
Com licença, quero passar,
tenho pressa de viver.
Com licença! Com licença!
(...)
Quero eu e a Natureza,
que a Natureza sou eu,
e as forças da Natureza
nunca ninguém as venceu.
Com licença! Com licença!
Que a barca se fez ao mar.
Não há poder que me vença.
Mesmo morto hei-de passar.
Com licença! Com licença!
Com rumo à estrela polar.*

Fala do Homem Nascido, António Gedeão *in*
Teatro do Mundo (1958)

RESUMO

As plantas têm sido uma fonte privilegiada de pesquisa por novos compostos orgânicos com potencial fitoterapêutico embora a sua componente inorgânica tenha menor relevância do ponto de vista fitoterapêutico. Neste contexto, este trabalho avaliou a composição elementar por Fluorescência de Raio-X de um conjunto de 61 amostras de plantas para infusões, de venda livre e acessível ao público, de 56 plantas diferentes com predominância de amostras pertencentes a família das Asteráceas, Lamiáceas e Malváceas.

Em termos de concentração média das amostras analisadas, podemos traçar o seguinte perfil: $K > Ca > Cl > P > S > Si > Fe > Sr > Zn > Cu > Rb > Mo$. A análise dos dados permitiu verificar um grau significativo de correlação, de classificação hierárquica, entre as amostras provenientes de plantas com potencial terapêutico idêntico, nomeadamente as amostras com alegações de indução de diurese e as amostras que potenciam a função hepática. No mesmo sentido observou-se idêntica correlação entre as amostras de plantas pertencentes às mesmas famílias taxonómicas.

Estabeleceu-se conexão entre a presença de alguns elementos e as alegações fitoterapêuticas que são imputadas a algumas plantas medicinais, nomeadamente: a presença de silício nas plantas medicinais com alegações de diuréticas; a presença de crómio ($41,8 \pm 5,62 \mu\text{g.g}^{-1}$), na amostra de carqueja (*Pterospartum tridentatum* (L.) Willk.) e a alegação associada à manutenção de normais níveis de glicose no sangue. Foi possível compreender que os processos tecnológicos, associados à produção de especialidades de chás obtidos a partir da *Camellia sinensis* L., afetam o perfil químico do produto final.

Palavras chave: Fitoterapia, Plantas medicinais, Infusões, XRF, Análise elementar.

ABSTRACT

Plants have been a privileged source of research for new organic compounds with phytotherapeutic potential, although their inorganic component has less relevance from a phytotherapeutic point of view. In this context, this work evaluated the elemental composition by X-Ray Fluorescence of a set of 61 tea and herbal tea samples, freely sold and available to the public, from 56 different plants with a predominance of samples belonging to the Asteraceae, Lamiaceae, and Malvaceae families.

Considering the average concentration of the analyzed samples, we can draw the following profile: $K > Ca > Cl > P > S > Si > Fe > Sr > Zn > Cu > Rb > Mo$. Data analysis allowed us to verify a significant degree of correlation, in hierarchical classification, between samples from plants with identical therapeutic potential, namely samples with allegations of inducing diuresis and samples that enhance liver function. Similarly, an identical correlation was observed between the samples of plants belonging to the same taxonomic families.

A connection was established between the presence of some elements and the phytotherapeutic claims that are attributed to some medicinal plants, specifically: the presence of silicon in medicinal plants with claims of diuretics; the presence of chromium ($41.8 \pm 5.62 \mu\text{g.g}^{-1}$) in the "carqueja" sample (*Pterospartum tridentatum* (L.) Willk.) and the claim associated with the maintenance of normal blood glucose levels. It was possible to understand that the technological processes associated with the production of tea specialties obtained from *Camellia sinensis* L. affect the chemical profile of the final product.

Keywords: Phytotherapy, Medicinal plants, Infusions, XRF, Elemental analysis.

ÍNDICE

1. AS PLANTAS MEDICINAIS.....	1
1.1 A sua importância	1
1.2 A utilização das Plantas Medicinais.....	3
1.3 O futuro da produção das plantas medicinais.....	8
1.4 A sua importância económica.....	8
2. ELEMENTOS ESSENCIAIS AO METABOLISMO HUMANO	11
2.2 A importância biológica dos elementos inorgânicos.....	13
2.3 Dose Diária Recomendada	16
2.4 Elementos químicos não-essenciais.....	17
3. SEGURANÇA E FRAUDE ALIMENTAR	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Materiais.....	25
4.1.1 As amostras.....	25
4.2 Metodologia de tratamento das amostras.....	32
4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF).....	33
4.3.1 Princípios teóricos.....	33
4.3.2 Limitações da técnica	34
4.4 Metodologia da análise das amostras	35
4.5 Tratamento de dados	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Famílias taxonómicas.....	39
5.2 Análise elementar por XRF	40

5.3	Análise Univariada	45
5.4	Perfil químico elementar por família taxonómica.....	47
5.5	Análise de Componentes Principais.....	48
5.5.1	Macro elementos	49
5.5.2	Microelementos.....	50
5.6	Classificação hierárquica.	50
5.6.1	Classificação hierárquica por amostras.....	51
5.6.2	Classificação hierárquica por Elementos Químicos.....	55
5.7	Análise do grupo de amostras provenientes da <i>Camellia sinensis</i> L.....	56
5.8	Potencial fitoterapêutico	60
5.8.1	Silício.....	60
5.8.2	Crómio.....	61
5.9	Comparação dos resultado obtidos com a bibliografia disponível	62
5.10	Transferência de elementos químicos para a solução	65
5.11	Metais pesados	67
5.12	Segurança Alimentar.....	68
6.	CONCLUSÕES.....	71
6.1	Perspetivas futuras.....	74
7.	BIBLIOGRAFIA.....	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.2- Extrato hidroalcoólico de Camomila 67%(v/v) de álcool <i>in</i> https://www.biover.com/pt-PT/biover/product-detail/camomila/134/	5
Figura 1.2- Extrato hidroglicerado de Camomila <i>in</i> https://www.healthstuff.co.uk/en/Natures-Answer-Chamomile-Flower/m-3329.aspx	5
Figura 1.3- Infusão, em saquetas, de mistura de plantas medicinais com ajudar a ter uma "noite tranquila" <i>in</i> https://www.lipton.com/pt/os-nossos-ch%C3%A1s/lipton-noite-tranquila.html .	5
Figura 1.4- Exemplo de "receita" para a produção de uma infusão <i>in</i> A Saúde pela Natureza (1986), Selecções do Reader's Digest, p 318.....	5
Figura 1.5- Cápsulas vegetais de Equinácea <i>in</i> https://www.solgar.com/products/sfp-echinacea-herb-extract-vegetable-capsules/	6
Figura 1.6- Comprimidos de Centelha asiática <i>in</i> https://www.dietmed.pt/produtos/centelha-asiatica-500mg-90-comprimidos	6
Figura 1.7- Infusão em saquetas de mistura de plantas com objetivo de melhorar a digestão <i>in</i> https://www.adplda.com/chadeinfusao	7
Figura 1.8- Embalagem de Urtiga Branca	7
Figura 1.9- Gráfico de vendas de plantas medicinais e suplementos alimentares com base em plantas medicinais no período 2010-2020, com taxa de variação, adaptado de Smith et al. (2021).	9
Figura 2.1- Exemplos de compostos orgânicos fitoterapêuticos.....	12
Figura 4.1- Embalagem de Flor-de-Laranjeira. a) frente b) verso	26
Figura 4.2- Embalagem de Milefólio.....	26
Figura 4.3- Embalagem de Tília.....	26
Figura 4.4- Esquema interpretativo do princípio da Florescência por Raios-X <i>in</i> www.niton.com/images/XRF-Excitation-Model.gif	34

Figura 4.5- Esquema de funcionamento do aparelho de XRF.....	36
Figura 4.6- Aparelho de XRF em funcionamento, acoplado a uma fonte de hélio.....	36
Figura 4.7- Conjunto de amostras carregadas nas cuvetes prontas para serem analisadas no aparelho de XRF.....	36
Figura 5.1- Gráfico de distribuição das amostras pelas famílias taxonómicas.....	39
Figura 5.2- Gráfico box-plot para os Macro elementos.....	45
Figura 5.3- Gráficos de box-plots referentes aos Microelementos.....	46
Figura 5.4- Gráfico de PCA dos macro elementos em estudo;.....	49
Figura 5.5- Gráfico PCA dos microelementos em estudo.....	50
Figura 5.6- Dendrograma de Classificação Hierárquica, pelo método Ward, para os Macro elementos, com a identificação de 6 clusters.....	51
Figura 5.7-Dendrograma de Classificação Hierárquica, pelo método Ward, para os Microelementos, com a identificação de 6 clusters.....	52
Figura 5.8- Cluster com plantas com propriedades drenantes e diuréticas em destaque; a) macro elementos, b) microelementos;.....	52
Figura 5.9-Cluster com plantas com propriedades relacionadas com a função hepática em destaque; a) macro elementos, b) microelementos;.....	53
Figura 5.10- Dendrograma de classificação hierárquica por elemento químico: a) macro elementos, b) microelementos.....	55
Figura 5.11- Gráfico de barras do conteúdo químico elementar para as amostras de <i>Camellia sinensis</i> . C3a: Chá de 3 Anos; CBr: Chá Branco; CPr: Chá Preto; CPD: Chá Preto Desteinado; CVd: Chá Verde; CVm: Chá Vermelho; Nota: escala logarítmica.....	57
Figura 5.12- Gráficos da análise de PCA para as amostras de <i>Camellia sinensis</i> de micro e macro elementos e de amostras.....	58
Figura 5.13- Dendrograma para as amostras de <i>Camellia sinensis</i> de micro e macro elementos e de amostras.....	58
Figura 5.14- Gráfico do conteúdo de silício para as amostras com maior conteúdo em silício.....	61
Figura 5.15- Torrão de terra encontrado na amostra de Erva de São Roberto.....	68
Figura 5.16- Concha de gastrópode encontrada na amostra de fel-da-terra.....	68
Figura 5.17- Panícula encontrada na amostra de fel-da-terra.....	68
Figura 5.18- a) terra e b) elementos pétreos encontrados na amostra de valeriana.....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1-Diferença de conceitos, definição e preparação de extratos aquosos de plantas medicinais.....	4
Tabela 1.2- Síntese dos potenciais usos tecnológicos e indústrias das plantas medicinais.	7
Tabela 1.3- Ranking das 10 plantas e suplementos alimentares obtidos de plantas com maior valor de vendas, nos Estados Unidos da América, no ano de 2020, adaptado de (Smith et al., 2021).....	10
Tabela 2.1- Tabela síntese da função de alguns dos elementos químicos necessários ao normal metabolismo humano assim como as patologias associadas à sua carência ou ao seu excesso.	13
Tabela 2.2- Quadro síntese das DDR de macro e micronutrientes segundo o decreto-lei 54/2010.	16
Tabela 2.3- Quadro síntese dos níveis de toxicidade e efeitos nefastos para o organismo de alguns dos mais comuns metais pesados encontrados em plantas medicinais.	19
Tabela 3.1- Exemplos de contrafação de plantas medicinais por substituição de espécie, adaptado de Liu <i>et al.</i> , (2021)	22
Tabela 4.1- Síntese da caracterização das amostras: Código, nome comum, nome científico, família, parte da planta, origem e as alegações fitoterapêuticas.(<i>continua nas paginas seguintes</i>).....	27
Tabela 4.2-Limites de deteção de alguns dos elementos químicos analisados pelo aparelho de XRF, na configuração de <i>mining</i> . *em ambiente de hélio. (Thermo Scientific, 2010b).....	34
Tabela 5.1- Concentrações expressas em mg.kg ⁻¹ , dos macro elementos nas amostras com o respetivo erro padrão; <LOD: valor abaixo do limite de deteção; n=3 (<i>continua na página seguinte</i>).....	41

Tabela 5.2-Concentrações expressas, em mg.kg^{-1} , dos microelementos nas diferentes amostras com o respetivo erro padrão. <LOD: valor abaixo do limite de deteção; $n=3$, (<i>continua na página seguinte</i>).	43
Tabela 5.3- Tabela de valor máximo e mínimo e a média dos valores para cada elemento e a correspondente amostra. \pm : Valor baixo do limite de deteção;	47
Tabela 5.4- Perfil dos elementos químicos das famílias de plantas analisadas por ordem decrescente. >: maior que; >> muito maior que.	47
Tabela 5.5- Tabela síntese da correlação clusters vs Famílias; 1-6: número do cluster; M: Macro elementos; m: Microelementos; N ^o : Número de Amostras de cada Família	54
Tabela 5.6- Matéria-prima e processos tecnológicos utilizados na produção dos diversos tipos de infusões de chás.	56
Tabela 5.7- Teores médios expressos em mg.kg^{-1} para as amostras obtidas a partir de <i>Camellia sinensis</i>	57
Tabela 5.8- Taxa de difusão e doses diárias de manganês no chá verde e no chá preto	59
Tabela 5.9- Tabela de comparação percentual entre os dados obtidos neste trabalho e os dados disponibilizados por fontes bibliográficas.	60
Tabela 5.10- As 10 Amostras com maior conteúdo em silício, respetivo valor em mg.kg^{-1} e em percentagem.	61
Tabela 5.11- Tabela de comparação percentual entre os dados obtidos e dados de artigos de referência. 0%= valor de ICP-AES igual ao valor de XRF; -X% = percentagem negativa para valor de ICP-AES inferior ao obtido por XRF; X%= percentagem positiva para valores de ICP-AES superiores aos obtidos por XRF; ICP-AES: Espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente; <i>Continua na página seguinte</i>	62
Tabela 5.12- Taxa de transferência (%) de Ca, Mg, K, Cu, Fe e Zn em alguma plantas medicinais.	65
Tabela 5.13- Taxas de difusão segundo Pohl <i>et al.</i> , (2016) dos principais elementos analisados.	66
Tabela 5.14- Quadro resumo da legislação de diversos países e associações comparado com o limite de deteção da metodologia utilizada, adaptado de Kosalec <i>et al.</i> , (2009) e de Ozyigit <i>et al.</i> , (2017).....	67

SIGLAS

\$USD	Dólar dos Estados Unidos da América
ASAE	Autoridade de Segurança Alimentar e Económica
DDR	Dose Diária Recomendada
DGAV	Direção Geral de Alimentação e Veterinária
EFSA	Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atómica por Plasma Acoplado Indutivamente
LOD	Limite de Detecção
OMS/ WHO	Organização Mundial de Saúde
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PCBs	Bifenilpoliclorados
RASFF	Rapid Alert System for Food and Feed
UE	União Europeia

Capítulo | 1. AS PLANTAS MEDICINAIS

A definição do que é uma *planta medicinal* ou o que faz uma planta ter o adjetivo de *medicinal* não tem sido matéria pacífica junto dos investigadores e académicos.

Se, para alguns desses investigadores, uma *planta medicinal* é somente um indicativo de uma espécie botânica conhecida por, de alguma forma, condicionar o metabolismo e os processos fisiológicos, outros há que insistem na comprovação, através do método científico, de que aquela planta tem propriedades de cura e, só a partir desse facto, a planta deveria receber o epíteto de *medicinal* (Farnsworth & Soejarti, 1991).

No entanto, e de uma forma geral uma planta medicinal poderá ser definida como sendo:

" Aquelas que comumente são usadas no tratamento e prevenção de doenças e que, de um modo geral, se considera ter um papel benéfico na fisiologia e na saúde."(Srivastava *et al.*, 1996)

Ou, de uma forma ainda mais simples, as plantas medicinais poderão ser:

"As plantas que apresentam propriedades terapêuticas ou exercem efeitos terapêuticos, do ponto de vista farmacológico, no corpo do Homem e dos Animais" (Namdeo, 2018).

Será esta a definição, um pouco mais abrangente, com que será usado o termo *plantas medicinais*.

1.1 A sua importância

Em setembro de 1991 é encontrado, num glacial nos Alpes do Tirol entre a Itália e a Áustria, um corpo, naturalmente mumificado, preso no gelo. Consigo, no momento da morte, levava um conjunto de objetos do seu quotidiano e entre eles, numa bolsa, pode-se encontrar um conjunto de plantas secas. De entre essas plantas foi possível identificar exemplares de *Fomitopsis betulina*. Um fungo que se desenvolve exclusivamente na casca de bétula e que

apresenta propriedades medicinais antiparasitárias. Este achado sugere fortemente o recurso desse fungo para o tratamento da infestação parasitaria intestinal, infestação essa verificada nos intestinos da múmia. O Homem de Ötzi, datado de 3300 a.C., poderá assim marcar a primeira evidência do uso de plantas medicinais (Capasso, 1998).

A mais antiga referência histórica, isto é escrita, do uso efetivo de plantas para uso medicinal é dado por uma placa de argila suméria datada de 2500 a.C.. Nesta placa, em escrita cuneiforme, surgem, não só a referência às plantas, mas também já receitas para a produção do que se poderá chamar "medicamentos". Estes dados sugerem já um elevado grau de compreensão e de investigação empírica sobre as plantas, as doenças e o seu tratamento. Poderá ser também uma clara indicação de que a utilização das plantas como medicamento tem um uso temporalmente mais remoto.

O uso das plantas medicinais surge em todas as culturas da antiguidade e os seus registos conseguiram chegar até aos dias de hoje: China (*Pen T'Sao*, 2500 a.C), Índia (*Vedas*), Egito (*Papiro de Ebers*, 1550 a.C), Grécia (*De causis plantarum*, sec. III a.C.) e o Império Romano (*De Materia Medica*, 77 d.C.). Durante a idade média o conhecimento farmacopeico, na Europa Cristã, era restrito às boticas dos mosteiros enquanto se formavam grandes centros de conhecimento judaico e islâmico. (Cunha *et al.*, 2014; Inoue *et al.*, 2019; Petrovska, 2012).

A partir do século XV, com o início regular das trocas comerciais e de troca de saber com novos povos, chegou à Europa o conhecimento de novas plantas trazidas de África, da Ásia e da América, plantas que vieram aumentar, em muito, as farmacopeias da época. Por fim o advento da ciência moderna, desde o início do século XIX, permitiu aprofundar a investigação científica sobre as plantas medicinais. Tomou-se o objetivo de isolar princípios ativos, perceber a sua ação fisiológica e, quando possível, reproduzir esses compostos de forma sintética ou semissintética. Todo este caminho de conhecimento milenar acaba por desaguar numa nova ciência: a Farmacognosia.

Segundo Cunha *et al.*, (2014), a Farmacognosia "*inclui, como aspetos mais salientes, os relacionados com origem, cultura, colheita, preparação, conservação, identificação pelos caracteres macroscópicos e microscópicos, pesquisa de falsificações, composição química, isolamento e análise dos seus constituintes, particularmente os farmacologicamente ativos*".

A farmacognosia, e alguns dos seus ramos como a etnofarmacologia, mantem-se ponto fundamental na busca de novos componentes para uso farmacológico. Segundo (Bauer & Brönstrup, 2014) cerca de 80% dos medicamentos atualmente ao serviço da medicina tem origem total ou parcial em compostos obtidos em plantas medicinais.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) tem vindo a estabelecer e a incentivar programas para a integração das chamadas medicinas tradicionais, onde claramente a farmacognosia se inclui, nos programas nacionais de saúde. O mais recente programa, *WHO Traditional Medicine Strategy 2014-2023*, procura que haja um empenho, por parte das equipas de saúde no terreno, para a conjugação de medicamentos e plantas medicinais, baseados na flora local, nos tratamentos de diversas patologias. Este uso, isolado ou conjugado, é visto como uma forma de possibilitar cuidados de saúde a populações isoladas, desfavorecidas ou com graves problemas de acesso a recurso medicamentosos. A OMS recorda que 80% da população mundial mantém a utilização das plantas como medicamento (World Health Organization, 2013).

A concretização destes programas e projetos levará ao conceito de medicina integrativa onde se conjugue, da forma mais benéfica e mais correta para o utilizador, a tradição da fitoterapia com a medicina moderna.

1.2 A utilização das Plantas Medicinais

As plantas medicinais têm sido utilizadas das mais diversas formas. Se, num modo primitivo, eram simplesmente ingeridas, como se de um alimento se tratasse, logo cedo o Homem percebeu que a preparações de infusões era muito mais eficiente no tratamento das maleitas que eram vítimas. Tornou-se habitual a indicação terapêutica para a toma de tisanas, infusões e decocções. Todas estas definições, que causam alguma confusão junto do consumidor, resume-se na extração, em geral por meio aquoso conjugando ou não com temperatura, dos compostos solúveis da matriz vegetal. Uma síntese explicativa destas definições é dada na Tabela 1.1

Tabela 1.1-Diferença de conceitos, definição e preparação de extratos aquosos de plantas medicinais.

	Processo	Exemplos
Infusão	Submersão do material vegetal em água, quente, fria ou fervente	Chá, Tisanas, Chimarrão, Tereré;
Tisana	Tipo de infusão aplicada a qualquer planta, que não <i>Camellia sinensis</i> , simples ou em mistura, com água fervente.	Infusão de Camomila, Mistura Boas-Noites, etc.;
Chá	Tipo de infusão aplicada em exclusivo as partes obtidas a partir da <i>Camellia sinensis</i> e de <i>Aspalathus linearis</i>	Chá verde, Chá preto, Chá branco, Rooibos;
Decocção	Cozedura, em água fervente, do material vegetal	Chai, Massala Chai, Infusão de Bardana, etc.;

Facilmente se pode encontrar, em livros da especialidade, a forma de produção das infusões a Figura 1.1 é um desses exemplos típicos. Mas facilmente se consegue encontrar no mercado misturas previamente feitas e em saquetas, (figura 1.2), mais cómoda para o consumidor.

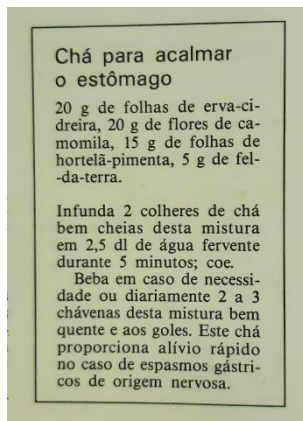


Figura 1.4- Exemplo de "receita" para a produção de uma infusão *in* A Saúde pela Natureza (1986), Selecções do Reader's Digest, p 318.



Figura 1.3-Infusão, em saquetas, de mistura de plantas medicinais com ajudar a ter uma "noite tranquila" in <https://www.lipton.com/pt/os-nossos-ch%C3%A1s/lipton-noite-tranquila.html>

Com o desenvolvimento das práticas farmacêuticas, de uma forma sistemática a partir do século XVI, foram surgindo novos métodos de extrações, como extrações hidroalcoólicas, (Figura 1.4), com solventes orgânicos ou com glicerina (Figura 1.3), extrações que conseguem de forma mais eficaz extrair os compostos orgânicos (Cunha *et al.*, 2014).



Figura 1.2-Extrato hidroalcoólico de Camomila 67%(v/v) de álcool *in* <https://www.biover.com/pt-PT/biover/product-detail/camomila/134/>



Figura 1.2- Extrato hidroglicerado de Camomila *in* <https://www.healthstuff.co.uk/en/Natures-Answer-Chamomile-Flower/m-3329.aspx>

Da posologia, no entanto, nunca foi retirado a ingestão da própria planta que se mantém e tem vindo a ter uma prevalência com a utilização de plantas pulverizadas e ingeridas sobre a forma de comprimidos (Figura 1.6) ou cápsulas (Figura 1.5).



Figura 1.6-Comprimidos de Centelha asiática *in*
<https://www.dietmed.pt/produtos/centelha-asiatica-500mg-90-comprimidos>



Figura 1.5-Cápsulas vegetais de Equinácea *in*
<https://www.solgar.com/products/sfp-echinacea-herb-extract-vegetable-capsules/>

No entanto as matérias-primas são comuns a qualquer que seja o método e o veículo utilizado na administração: a planta medicinal desidratada.

A planta, ou parte dela, é colhida e passa por um procedimento de secagem. Este processo visa a redução do conteúdo de água presente na matéria vegetal e assim inativar todos os processos metabólicos, em especial a atividade enzimática, da planta por forma a manter o seu conteúdo orgânico e volátil o mais intacto possível. Os passos tecnológicos que se seguem à secagem passam pelo simples corte ou pulverização prosseguindo depois os fluxogramas de produção focados no produto final. Os parâmetros de temperatura, humidade, luz, desenvolvimento microbiológico e a tenacidade afetam a qualidade da matéria-prima e devem ser alvo de uma constante monitorização (Cunha *et al.*, 2014).

As plantas medicinais apresentam um largo espectro de utilização, para além das que já foram explanadas, onde se podem incluir a cosmética e os tratamentos de beleza. A Tabela 1.2 apresenta uma síntese das possíveis utilizações das plantas medicinais.

Tabela 1.2- Síntese dos potenciais usos tecnológicos e indústrias das plantas medicinais.

Indústria	Matéria-prima	Uso
Farmacêutica e Suplementação Alimentar	Plantas pulverizadas	Fitoterapia, Modelos de síntese e de semi-síntese
	Extratos (incluindo infusões)	
	Óleos essenciais	Aromoterapia e Fitoterapia
Outras indústrias	Extratos (incluindo aditivo)	Indústria alimentar
	Compostos Isolados	Perfumaria e cosmética

O consumidor quando se dirige a uma ervanária ou à prateleira de uma superfície comercial na busca de plantas medicinais para a produção de uma infusão poderá encontrar em diversas apresentações. A mais simples (Figura 1.8) trata-se da planta seca e cortada. Poderá encontrar também sobre a forma de saquetas, onde a planta seca é cortada de uma forma mais fina e colocada dentro de uma saqueta de papel-algodão. Surgem também as misturas, seja em planta solta, ou no formato de saqueta (Figura 1.7) onde o fabricante junta duas ou mais plantas com um intuito e normalmente uma indicação terapêutica mais ou menos explícita.



Figura 1.8- Embalagem de Urtiga Branca.



Figura 1.7-Infusão em saquetas de mistura de plantas com objetivo de melhorar a digestão in <https://www.adplda.com/chadeinfusao>.

1.3 O futuro da produção das plantas medicinais

O quadro de desenvolvimento, investigação e comercialização das plantas medicinais tem suscitado preocupação junto da preservação dos ecossistemas e da biodiversidade. A elevada procura das plantas na natureza tem desencadeado processos de extinção e de diminuição drástica do número de indivíduos. Torna-se assim necessários novos processos de produção e cultivo por forma a que a sobre-exploração não remeta para a extinção de plantas com elevados contributos para a fitoterapia.

Nesse aspeto têm sido obtidas evoluções no desenvolvimento de biotecnologia e em engenharia biológica e em particular às culturas *in vitro* de tecidos. A aplicação destas técnicas às plantas medicinais tem permitido, não só a preservação das mesmas, mas também o aumento de produção de compostos farmacologicamente ativos e da síntese de novos compostos (Castillo-Pérez *et al.*, 2021; Cunha *et al.*, 2014).

1.4 A sua importância económica

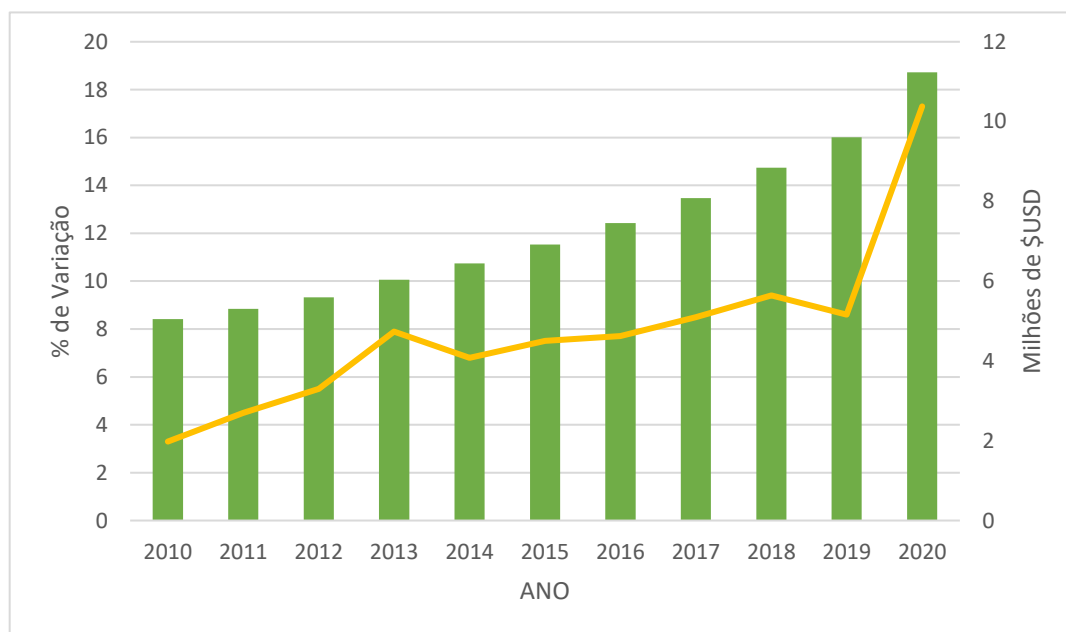
O comércio de plantas medicinais e dos seus derivados (cápsulas, comprimidos, extratos, etc.) tem, ao longo dos anos, sofrido um incremento sustentado.

Os valores globais apurados indicavam que, no ano 2013, o comércio deste tipo de produtos era de 23 mil milhões de \$USD aumentando para 24 mil milhões no seguinte e atingindo os 25 mil milhões de \$USD em 2015 (Riaz *et al.*, 2021)

O aumento de consumo nos Estados Unidos da América (EUA), a título de exemplo, foi de 27,5 pontos percentuais entre 1990 e 2000. Em termos de consumidores aumentando dos 2,5% para 30% da população em geral (Aftab & Hakeem, 2021). Os atuais indicadores de consumo de suplementos alimentares, onde as plantas medicinais se incluem, referem que 76% dos adultos nos Estados Unidos da América assumem consumir este tipo de produtos (Travis *et al.*, 2019).

Segundo a *American Botanical Council*, no seu relatório de mercado referente ao ano de 2020, registou-se um aumento de 17,3% no consumo de suplementos alimentares produzidos a partir de plantas medicinais entre o ano de 2019 e 2020, passando de 9,602 milhões de \$USD para 11,261 milhões de \$USD, apontando para uma correlação não só com a instabilidade pós-eleitoral que aconteceu no fim do anos de 2020 nos EUA, que originou um aumento dos sintomas de ansiedade e stress, mas em grande parte com a pandemia provocada pelo vírus SARS-CoV2 e os sintomas associados à COVID-19 (Smith *et al.*, 2021).

Figura 1.9- Gráfico de vendas de plantas medicinais e suplementos alimentares com base em plantas medicinais no período 2010-2020, com taxa de variação, adaptado de Smith *et al.* (2021).



No mesmo relatório indicam-se quais as plantas, ou suplementos alimentares com base em plantas, que mais se venderam no ano de 2020 nos EUA. Os 10 mais vendidos são apresentados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3- Ranking das 10 plantas e suplementos alimentares obtidos de plantas com maior valor de vendas, nos Estados Unidos da América, no ano de 2020, adaptado de (Smith *et al.*, 2021)

Posição	Planta	Valor total de vendas (\$USD)	Varição face a 2019
1	Sabugueiro	275 544 961	150,3%
2	Marroio	137 054 571	-11,4%
3	Arando-vermelho	101 339 826	12,9%
4	Curcuma	96 971 371	3,1%
5	Vinagre de Cidra	79 257 715	133,8%
6	Gengibre	64 779 632	39,3%
7	Equinácea	57 345 210	36,8%
8	Alho	42 924 030	12,1%
9	Feno-grego	35 148 440	5,5%
10	Erva-trigo/cevada	32 887 254	9,2%

Deverá ainda ser tido em conta também as plantas medicinais que são usadas para fins de cosmética com um mercado de 44 mil milhões de \$USD (Riaz *et al.*, 2021).

Todos estes indicadores de crescimento validam a perspetiva de que o mercado global de plantas medicinais, óleos e seus derivados atinja um valor de 5 biliões de \$USD em 2050, previsão feita pela OMS no início do século (Riaz *et al.*, 2021).

A investigação na área das plantas medicinais tem sido um reflexo claro da sua importância económica, não só para a indústria farmacêutica, mas também para a indústria dos nutracêuticos, suplementos alimentares e similares.

Segundo Salmerón-Manzano *et al.*, (2020) registou-se um valor médio de 5 mil publicações ano no período 2012-2019. Um outro estudo comparou as publicações, sobre o tema, no ano de 2008, com 4686, e o ano de 2018, com 14884 publicações, (Fitzgerald *et al.*, 2020) , o aumento de 10 mil publicações torna claro o interesse que da temática junto da academia, dos investigadores e, de forma menos declarada, por parte da economia.

2. ELEMENTOS ESSENCIAIS AO METABOLISMO HUMANO

Os nutrientes, de uma forma simples, são definidos como *"uma substância que um organismo deve obter na sua envolvimento por forma a desenvolver-se e a manter a vida"* (Burlingame, 2001). Os nutrientes podem ser classificados como macro e micronutrientes dependendo, esta classificação, da sua necessidade quantitativa para assegurar o normal funcionamento metabólico.

Salvo raras exceções, não são aos compostos metabólicos primários (proteínas, lípidos e hidratos de carbono) presentes nas plantas medicinais que se atribuem propriedades terapêuticas. Nas plantas medicinais procuram-se, essencialmente, compostos bioativos com atividade terapêutica que na sua grande maioria dos casos são designados compostos de metabolismo secundário (Segneanu *et al.*, 2017), para além da presença de vários elementos inorgânicos indispensáveis ao metabolismo humano como é o caso do cálcio, cobre, ferro, zinco entre outros.

Os estudos realizados sobre as plantas medicinais têm se focado nos seus metabolitos secundários: componentes que tem função na adaptação e sobrevivência das plantas. Produzidos essencialmente quando a planta, sofrendo alguma agressão ou sentido esse perigo, produz compostos para a sua defesa. Estes compostos orgânicos são elementos amplamente analisados, isolados, caracterizados e definida a sua estrutura e função fisiológica. Todos estes procedimentos visam descobrir os compostos biologicamente ativos e com potencial de utilização, por parte da investigação farmacêutica, para o desenvolvimento de novos medicamentos e terapêuticas.(Cunha *et al.*, 2014; Segneanu *et al.*, 2017)

A Figura 2.1 dá exemplos desses compostos.

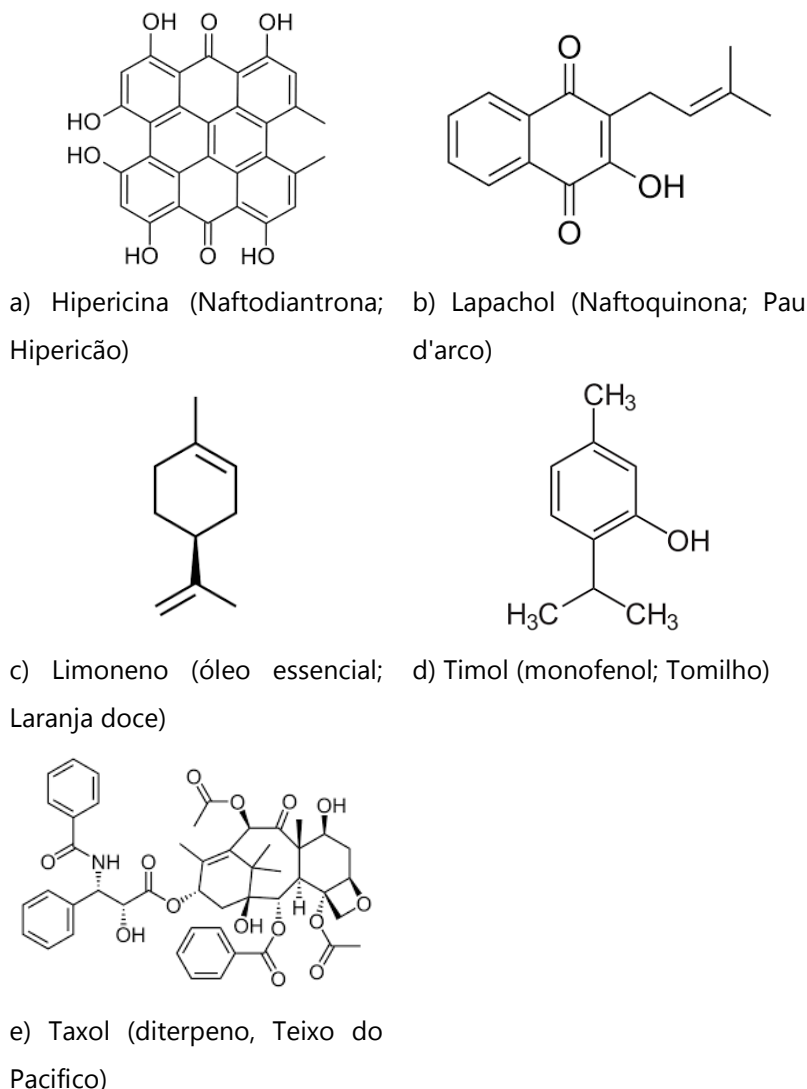


Figura 2.1- Exemplos de compostos orgânicos fitoterapêuticos

No entanto a investigação não se deve cingir somente aos compostos orgânicos. Da matriz vegetal das plantas fazem parte também os compostos inorgânicos, elementos que, aquando de uma extração ou a simples produção de uma infusão, se solubilizam igualmente na solução acabando por ser ingeridos. Situação ainda mais evidente quando se ingere as plantas medicinais, especialmente sobre a forma de cápsulas ou comprimidos.

2.2 A importância biológica dos elementos inorgânicos

Na Tabela 2.1 é apresentada uma síntese, para cada um dos elementos a estudo, da função biológica e do efeito fisiológico da carência e do excesso de cada um desses elementos.

Tabela 2.1- Tabela síntese da função de alguns dos elementos químicos necessários ao normal metabolismo humano assim como as patologias associadas à sua carência ou ao seu excesso.

Elemento	Função	Carência	Excesso
Cálcio (Ca) (Soetan <i>et al.</i> , 2010)	Constitutivo de dentes e ossos; Regulador da função muscular; Regulador do sistema nervoso; Coagulação do sangue; Cofator enzimático (ex.: Adenosina trifosfatase, succinato desidrogenase, etc.)	Aumento da irritabilidade dos tecidos nervosos, aumento da possibilidade de convulsões; Afeta a dentição; Osteomalacia; Osteopenia e osteoporose	Hipercalcemia; Diminuição da função cardíaca, possível falência do sistema cardíaco e respiratório; Nefrolitíase
Fósforo (P) (Quintaes & Diez-Garcia, 2015; Soetan <i>et al.</i> , 2010)	Constitutivo dos ossos e dos dentes; Constitutivo de alguns lípidos (ex. fosfolípidos); Fundamental para os processos energéticos (ATP) e nos ácidos nucleicos (RNA, DNA); Manutenção do pH nos fluidos;	Osteomalacia; Hiperparatiroidismo;	Nefrites crônicas; Hipoparatiroidismo;
Potássio (K) (Quintaes & Diez-Garcia, 2015; Soetan <i>et al.</i> , 2010)	Regulação osmótica; Regulação muscular; Constituinte do ATP; Resposta ao excesso de sódio;	Arritmia cardíaca; Desregulação osmótica; Alcalose metabólica; Perda da função muscular; Confusão mental;	Falha renal; Dilatação do músculo cardíaco; Úlceras intestinais;
Enxofre (S)	Essencial para a formação de pontes de dissulfureto;	Perda de tecido conjuntivo; Alopecia;	Irritação gastrointestinal;

Elemento	Função	Carência	Excesso
(Olson, 2021; Soetan <i>et al.</i> , 2010; Sosa Torres <i>et al.</i> , 2020)	Formação de antioxidantes (ex.: Glutaciona) Formação de aminoácidos sulfurados (ex.: cisteína, taurina); Formação de S-adenosilmetionina, N-acetilcisteína	Perda de brilho da pele;	
Cloro (Cl) (Quintaes & Diez-Garcia, 2015; Soetan <i>et al.</i> , 2010)	Controlo osmótico; Processo digestivo; Regulação do pH	Alcalose; Doença renal; Problemas digestivos (redução da acidez dos sucos gástricos)	Desregulação osmótica; Astenia; Edema;
Silício (Si) (Martin, 2013; Rondanelli <i>et al.</i> , 2021)	Formação de tecido conjuntivo. Mineralização óssea; Permite a eliminação do alumínio presente no organismo;	Aumento da biodisponibilidade e absorção do alumínio no sistema digestivo; Problemas de desenvolvimento esquelético.	Não estão reportados efeitos fisiológicos da ingestão excessiva deste elemento.
Magnésio (Mg) (Soetan <i>et al.</i> , 2010;van Laecke, 2019)	Cofator enzimático (ex. enzimas da glicólise); Atua na relaxação muscular; Controlo ácido-base; Constituinte dos ossos e dentes;	Afeções musculares (cãibras e contraturas); Taquicardia; Astenia; Calcificação arterial;	Desaparecimento de reflexos tendinosos profundos; Hipotensão arterial; Depressão respiratória;
Crómio (Cr) (Asbaghi <i>et al.</i> , 2020; Soetan <i>et al.</i> , 2010)	Metabolismos dos hidratos de carbono e lípidos; Manutenção dos normais níveis de glicemia;	Afeta a ação da insulina; Afeta o metabolismo dos lípidos; Aterosclerose	Envenenamento hepático, renal e do sistema nervoso;
Cobre (Cu)	Síntese de colagénio e elastina; Antioxidante;	Anemia; Neuropatia; Despigmentação do cabelo;	Diminuição da função hepática;

Elemento	Função	Carência	Excesso
(Luo <i>et al.</i> , 2019; Quintaes & Diez-Garcia, 2015; Soetan <i>et al.</i> , 2010)	Metaloproteínas e enzimas (ex. diamnina oxidase, citocromo c oxidase)	Afeta a fertilidade;	Diminuição da concentração de hemoglobina;
Zinco (Zn) (Choi <i>et al.</i> , 2018; Ogawa <i>et al.</i> , 2018; Osadchuk <i>et al.</i> , 2021; Quintaes & Diez-Garcia, 2015)	Cofator enzimático (ex.: DNA polimerase); Síntese proteica; Sistema imunitário; Metabolismos de macromoléculas; Replicação e expressão genética; Saúde reprodutiva;	Falha no enrolamento das proteínas e na expressão genética; Decréscimo na metabolização e biodisponibilidade das vitaminas A e E. Aumento do stress oxidativo. Problemas na derme (eczemas) Alopecia	Irritação gástrica; Vomito; Diminuição da função imunológica; Diminuição do HDL;
Ferro (Fe) (Quintaes & Diez-Garcia, 2015; Sandnes <i>et al.</i> , 2021)	Transporte de Oxigénio-Dióxido de Carbono; Metaloproteínas e enzimas (ex.: citocromo c, hemoglobina); Componente hormonal (hormonas tiroideias)	Anemia; Afeta o desenvolvimento cognitivo; Afeta a regulação hormonal;	Acumulação e comprometimento do funcionamento hepático, pancreático e renal; Afeta os processos de transcrição proteica;
Manganês (Mn) (Erikson & Ashner, 2019; Soetan <i>et al.</i> , 2010)	Metabolismo de macronutrientes; Cofator enzimático (ex.: superóxido dismutase, arginase); Formação óssea;	Esqueleto Frágil Afeta o desenvolvimento pré-natal;	Neurotoxicidade; Inibição da cadeia respiratória;
Molibdénio (Mo) (Novotny & Peterson, 2018; Quintaes & Diez-Garcia, 2015)	Metabolismo de aminoácidos sulfúricos, purinas e pirimidinas; Cofator enzimático (ex.: Sulfito oxidase, Xantina oxidase)	Afeta a excreção de ureia; Hiperuricemia;	Afeta o metabolismo do cobre.

Estes elementos químicos apresentam uma dose ótima que permita encontrar o equilíbrio entre a carência do elemento e o seu excesso, esse valor é referido na literatura como a Dose Diária de Referência.

2.3 Dose Diária Recomendada

Para os nutrientes, e demais compostos essenciais à vida e que fazem parte da alimentação humana, foram definidas concentrações de referência em termos de ingestão diária que possibilitem a normal função metabólica. A estes valores de referência é dado o nome de Dose Diária Recomendada (DDR) e correspondem aproximadamente às necessidades nutricionais de 97.5% da população adulta. Estes valores de referência não são aplicáveis a indivíduos doentes, desnutridos, passíveis de qualquer patologia ou especial circunstância que possam alterar as suas necessidades nutricionais. A DDR pretende assegurar dietas saudáveis quantificando a relação entre os nutrientes e o risco de doença, incluída doença crónica, que resultem da sua ingestão inadequada ou excessiva (Otten *et al.*, 2006; Stover *et al.*, 2020).

O valor da DDR, em Portugal, encontra-se regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 167/2004 de 7 de julho, (2004), alterado pelo Artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 54/2010, que transpôs para a legislação portuguesa a diretiva n.º 2003/120/CE, da Comissão Europeia, e que do qual se apresenta uma síntese na Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Quadro síntese das DDR de macro e micronutrientes segundo o decreto-lei 54/2010.

Nutriente	DDR	Nutriente	DDR
Potássio (mg)	2000	Cobre(mg)	1
Cloreto (mg)	800	Manganês (mg)	2
Fosforo(mg)	800	Fluoretos (mg)	3,5
Cálcio (mg)	800	Selénio (µg)	5,5
Magnésio (mg)	375	Crómio (µg)	40
Ferro (mg)	14	Molibdénio (µg)	50
Zinco(mg)	10	Iodo(µg)	150

Estes valores globais para adultos podem, no entanto, diferir consoante a população, idade, sexo e ainda condição de saúde de cada indivíduo ("Dietary Reference Values for Nutrients Summary Report," 2017). Por exemplo o caso do iodo em que a DDR para um adulto está fixada em 150 µg, embora a legislação subsequente tenha apontado para um valor superior no caso de gravidez, isto é, uma concentração de 200 µg (EFSA, 2014)

Para além de nutrientes e elementos químicos essenciais ao normal metabolismo, as plantas medicinais, assim como os alimentos em geral podem apresentar elementos e compostos prejudiciais ao metabolismo humano como é o caso de vários compostos orgânicos como os PCBs ou PAHs (Devier *et al.*, 2005) ou elementos não essenciais como, por exemplo o chumbo e o arsénio. (Reboredo *et al.*, 2019; Reboredo *et al.*, 2020; Reboredo *et al.*, 2021), ou elementos que sendo essenciais podem pelas concentrações presentes constituir um risco para a saúde pública (Brito *et al.*, 2021; Reboredo *et al.*, 2018).

2.4 Elementos químicos não-essenciais

As plantas não são somente constituídas por compostos ou elementos benéficos. De uma forma inata as plantas recolhem, da envolvente onde se desenvolvem, elementos presentes no meio ambiente. Estes processos conduzem à absorção de elementos químicos que podem não ter qualquer função biológica podendo exercer toxicidade dependendo da sua inativação e/ou concentração intracelular, (Chizzola, 2012; Soetan *et al.*, 2010), para além do potencial perigo para a cadeia trófica uma vez que sejam objeto de ingestão.

As técnicas de análise utilizadas para a quantificação de elementos químicos nas plantas medicinais acabam por revelar a presença de alguns elementos químicos cuja função biológica, a existir, não é clara, como é o caso do rubídio ou o estrôncio.

Os estudos sobre o rubídio (Rb) sugerem que a nível metabólico este se substitui ao potássio, mas sem consequência prática no metabolismo. Por isso este elemento poderá ser detetado nos tecidos biológicos quer em plantas quer em animais, humanos incluídos (Soetan *et al.*, 2010). Estudos realizados indicavam as suas potencialidades no tratamento de neuropatias e no sistema nervoso central ao ter efeitos antagónicos ao lítio (Fieve & Jamison, 1982).

O estrôncio (Sr) surge associado a estrutura esquelética, sendo um constituinte dos ossos e dentes. A sua carência leva a situação de osteomalacia, osteopenia e, em extremo, a situações de osteoporose, assim como o aumento de cáries dentárias. Os estudos realizados sobre a função fisiológica deste elemento indicam que terá ação nas funções de diferenciação celular nas células da medula óssea e nas células estaminais, para além de ter uma função na apoptose celular (Pilmane *et al.*, 2017).

Outros elementos não-essenciais são fator de preocupação à toxicidade associada, ainda que presentes em concentrações muito baixas. A sua presença, podendo ser naturalmente resultante da bioacumulação pelas plantas e outros organismos tróficos, é muitas vezes sinónimo de contaminação natural ou antropogénica, e de más praticas de cultivo (Kumar *et al.*, 2018; Rai *et al.*, 2001) .

Diversos estudos indicam a presença, em níveis preocupantes e acima dos permitidos pelas autoridades destes não-essenciais em produtos fitoterapêuticos, sejam plantas medicinais ou os seus transformados, e esta presença estará correlacionada com a sua origem (Annan *et al.*, 2013). A análise de diversas plantas e produtos fitoterapêuticos, originários de países como a China, tem, ao longo dos anos, levantado grandes preocupações junto das autoridades de saúde uma vez que se deteta a presença de metais pesados em concentrações superiores ao regulamentado e com potencial efeito negativo para a saúde pública (Chien *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2021) .

Na Tabela 2.3 estão presentes os elementos químicos (em particular metais pesados, embora o arsénio seja um metalóide) e as concentrações a partir das quais se manifesta toxicidade no organismo humano.

Tabela 2.3- Quadro síntese dos níveis de toxicidade e efeitos nefastos para o organismo de alguns dos mais comuns metais pesados encontrados em plantas medicinais.

Elemento	Níveis de toxicidade	Efeito nefasto
Chumbo (Pb) (Wani <i>et al.</i> , 2015)	10µg/dL sérico (adultos) 5µg/dL sérico (crianças)	Saturnismo (afeta sistema nervoso central, provoca anemia, falha renal, retrocesso cognitivo)
Níquel (Ni) (<i>Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc</i> , 2001; Genchi <i>et al.</i> , 2020)	5mg/kg de peso/dia Letal a 500mg	Carcinogénico, genotóxico, imunotóxico, Alergénico
Cádmio (Cd) (Rahimzadeh <i>et al.</i> , 2017)	7µg/kg de peso/dia	Genotóxico; carcinogénico; indutor de apoptose; desmineralização óssea (Doença de Itai-itai); neurotoxicidade;
Arsénio (As) (Khairul <i>et al.</i> , 2017; Ratnaik, 2003)	10µg/kg de peso/dia (inorgânico)	Carcinogénico; genotóxico; problemas no sistema digestivo e urinário, encefalopatias; cardiopatias;
Mercúrio (Hg) (Rice <i>et al.</i> , 2014)	85 µg/L sérico (demetilmercúrio)	Genotoxicidade; aumento de <i>stress</i> oxidativo; afeta sistema cardiovascular e endócrino; fetotóxico; neurotóxico;

Haverá, no entanto, que ter em atenção que alguns destes elementos, mesmo tóxicos tem ainda papéis cruciais no metabolismo, como o caso do Níquel e na sua presença em metaloproteínas essenciais a nível metabólico como a urease essencial no ciclo da ureia para catabolizar a ureia em dióxido de carbono e amónia (Zamble, 2017), o que significa que mesmo os elementos essenciais poderão apresentar toxicidade dependendo das concentrações presentes no organismo e da sua forma química.

Capítulo | 3. SEGURANÇA E FRAUDE ALIMENTAR

Para além dos elementos químicos elementares, as plantas medicinais, apresentam mais componentes preocupantes da perspetiva da segurança alimentar. Os pesticidas e outros metabolitos orgânicos assim como as micotoxinas são riscos reais para a saúde humana (Duarte *et al.*, 2020) .

Na situação de Portugal, os dados facultados pela literatura, dão sinais positivos sobre a situação das plantas medicinais para a preparação de infusões: Os elementos químicos apresentam-se abaixo dos limites legalmente estabelecidos e somente a presença de micotoxinas poderá ser preocupante (Caldeirão *et al.*, 2021).

A fraude alimentar é outro dos fatores que cada vez mais tem recebido a atenção dos órgãos fiscalizadores. A fraude alimentar define-se, segundo a *Global Food Safety Initiative*, como "um termo (...) que abrange todas as ações de forma deliberada e intencional de substituição, adição, adulteração ou deturpação de ingredientes, alimentos, embalagens, rotulagem e informação do produto ou ainda declarações falsas ou enganosas de um produto com objetivo de ganho económico e que cuja ação poderá ter impacto na saúde do consumidor"(GFSI, 2019). No caso das plantas medicinais as situações de fraude alimentar passam pela utilização de outras plantas que não a espécie referenciada como detentora de propriedades fitoterapêuticas (Liu *et al.*, 2021), na Tabela 3.1 expõem-se algumas das adulterações típicas mais registadas.

Tabela 3.1- Exemplos de contrafação de plantas medicinais por substituição de espécie, adaptado de Liu *et al.*, (2021)

Nome comum	Nome científico	Nome científico da espécie adulteradora
Estrela-de-anis	<i>Illicium verum</i> Hook. f.	<i>Illicium anisatum</i> L.
Hárpago	<i>Harpagophytum procumbens</i> DC	<i>Harpagophytum zeyheri</i> Decne.
Ginseng coreano	<i>Panax ginseng</i> C.A.Mey.	<i>Platycodon grandiflorum</i> A.DC. <i>Pueraria lobata</i> (Willd.) Sanjappa & Pradeep <i>Codonopsis lanceolata</i> (Siebold. & Zucc.) Trautv.
Açafrão	<i>Crocus sativus</i> L.	<i>Curcuma longa</i> L. <i>Calendula officinalis</i> L.

Outras fraudes alimentares detetadas passam pela alteração da origem da planta ou a falsificação de certificação. No caso de cápsulas e comprimidos a típica fraude passa pela adição de outros produtos, como agentes de volume ou simplesmente amidos, que acabam por diminuir a presença relativa da planta medicinal induzindo o consumidor em erro (Wheatley & Spink, 2013).

A monitorização, certificação e fiscalização de toda a cadeia produtiva, desde o cultivo, tratamento e comercialização das plantas medicinais é crucial por forma a que seja assegurada a boa conformidade e padrões de salubridade que permitam ao consumidor ter segurança e confiança nos produtos que consume.

Em Portugal o controlo e monitorização esta ao cargo da Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE), órgão de policia criminal mandatado para tal e que se mantem em constante articulação com as autoridades europeias como estipulado no Regulamento nº

882/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de Abril de 2004, relativo aos controlos oficiais realizados para assegurar a verificação do cumprimento da legislação relativa aos alimentos para animais e aos géneros alimentícios e das normas relativas à saúde e ao bem-estar dos animais.

No plano da União Europeia o controlo e a regulamentação alimentar esta, permanentemente, a cargo da *European Food Safety Authority* (EFSA). Esta entidade, em articulação com outras congéneres e estados-membros é responsável pelo *Rapid Alert System for Food and Feed* (RASFF) um sistema rápido de alerta para alimentos destinado quer ao consumo humano quer ao animal. Em Portugal a gestão dos alertas RASFF esta a cargo da Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV).

Capítulo | 4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Amostras de plantas medicinais

Almofariz de porcelana

Almofariz de ágata

Peneiros

Aparelho de XRF: Niton Thermo Scientific, modelo XL3t 950 He GOLDD+

Cuvetes plásticas de leitura para XRF

Garrafa de Hélio

Espátulas plásticas

4.1.1 As amostras

As amostras usadas neste trabalho foram obtidas por duas vias: 18 amostras foram cedidas por fornecedores de chás e tisanas presentes no mercado de produtos dietéticos em Portugal. As restantes 43 foram adquiridas junto de lojas da especialidade e em superfícies comerciais. O critério de escolha das amostras foi por um lado a sua popularidade de uso, a sua proveniência e a parte edível da planta.

As Figura 4.1, Figura 4.2, Figura 4.3 são exemplos de como o consumidor encontra a sua disposição as plantas medicinais para compra.



Figura 4.1- Embalagem de Flor-de-Laranjeira. a) frente b) verso



Figura 4.3- Embalagem de Tília



Figura 4.2- Embalagem de Millefólio

A sua identificação científica foi obtida tendo por base a indicação presente na rotulagem do produto. Devido ao tratamento que as plantas recebem, processo de secura e corte, tornou-se impossível confirmar a identificação taxonómica indicada pelos produtores/fornecedor na rotulagem.

Na Tabela 4.1 encontram-se compiladas as informações referentes as amostras: o nome comum, o nome científico, a família taxonómica ao qual pertence, a parte da planta utilizada

o país de origem e as principais alegações de propriedades terapêuticas que são atribuídas a cada planta.

Tabela 4.1- Síntese da caracterização das amostras: Código, nome comum, nome científico, família, parte da planta, origem e as alegações fitoterapêuticas. *(continua nas páginas seguintes)*

Código	Nº.	Nome comum	Nome científico	Família	Parte	País	Alegações
Aba	1	Abacateiro	<i>Persea gratissima</i> M.	Lauraceae	Folha	Brasil	Antidiabético, Diurético, Tratamento de litíase renal e vesicular (Korkmaz <i>et al.</i> , 2016; Mina & Mina, 2017),
Alf	2	Alcachofra	<i>Cynara scolymus</i> L.	Asteraceae	Folha e Parte aérea florida	Marrocos	Antioxidante, Anti-hipercolesterolémicos Hepatoprotector, Anti-hiperglicémico (Rondanelli <i>et al.</i> , 2013; Sahebkar <i>et al.</i> , 2018; Salekzamani <i>et al.</i> , 2019; Salem <i>et al.</i> , 2019)
Ale	3	Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	Lamiaceae	Folha	U.E.	Alivia stress e ansiedade Antibacteriano Anti-inflamatório Protetor da isquemia cerebral Anticancerígeno (Y. Amar <i>et al.</i> , 2017; Borges <i>et al.</i> , 2019; de Oliveira <i>et al.</i> , 2019; Moore <i>et al.</i> , 2016; Seyedemadi <i>et al.</i> , 2016)
Alv	4	Alfavaca	<i>Parietaria officinalis</i> L.	Urticaceae	Partes aéreas	Portugal	Antiviral, tratamento de afeções do sistema urinário (A. Amar <i>et al.</i> , 2010; Taïbi <i>et al.</i> , 2021; Uncini <i>et al.</i> , 2005)
Alz	5	Alfazema	<i>Lavandula spica</i> L.	Lamiaceae	Flor	Espanha	Antidepressivo, Antibacteriano e antifúngico Antioxidante Diurético, Hipotensor, Anti-inflamatório e Analgésico (ben Djemaa <i>et al.</i> , 2016; Donatello <i>et al.</i> , 2020; Insawang <i>et al.</i> , 2019; López <i>et al.</i> , 2017)
Alt	6	Alteia	<i>Althaea officinalis</i> L.	Malvaceae	Raiz	Bulgária	Antitússico, antimicrobiano, efeito dérmico (Gautam <i>et al.</i> , 2015; Ulbricht <i>et al.</i> , 2003)
AnE	7	Anis estrelado	<i>Illicium verum</i> Hook. f.	Illiciaceae	Fruto	Vietname	Antiviral, antioxidante, antifúngico, antimicrobiano, expetorante e espasmolítico, anti-inflamatório (Patra <i>et al.</i> , 2020; Wang <i>et al.</i> , 2011)
Art	8	Artemísia	<i>Artemisia vulgaris</i> L.	Asteraceae	Planta	Portugal	Antioxidante, hepatoprotetor, a, antibacteriano, antifúngico, antimalárico (Abiri <i>et al.</i> , 2018; Ekiert <i>et al.</i> , 2020)
BdM	9	Barbas de Milho	<i>Zea mays</i> L.	Poaceae	Estigmas	Polónia	Diurético, antioxidante, antidiabético (Hasanudin <i>et al.</i> , 2012; Velazquez <i>et al.</i> , 2005)
Bar	10	Bardana	<i>Arctium lappa</i> L.	Asteraceae	Raiz	China	Diurético, ação na derme, antioxidante, antidiabético, anti-inflamatório, inibição de células

Código	Nº.	Nome comum	Nome científico	Família	Parte	País	Alegações
							tumorais(Chan <i>et al.</i> , 2011; Gao <i>et al.</i> , 2018; Miele & Beguinot, 2012)
Bet	11	Bétula	<i>Betula alba</i> L.	Betulaceae	Folha	Polónia	Anti edema, diurético, hipocolesterolemiantes; Tratamento de litíase, antirreumático (Neves <i>et al.</i> , 2009; Rastogi <i>et al.</i> , 2015)
Bld	12	Boldo	<i>Peumus boldus</i> Mol.	Monimiaceae	Folha	Chile	Antioxidante, hepatoprotetor, antibacteriano, anti-inflamatório (Lanthers <i>et al.</i> , 1991; Pastene <i>et al.</i> , 2014; Ruiz <i>et al.</i> , 2008)
Brt	13	Borututu	<i>Cochlospermum angolensis</i> Welw.	Bixaceae	Raiz	Angola	Ação hepatoprotetora, profilaxia antimalárica, recuperação hepática (Abourashed & Fu, 2017; Ferreres <i>et al.</i> , 2013)
Cam	14	Camomila	<i>Matricaria chamomilla</i> L.	Asteraceae	Flor	Egito	Ansiolítico, Antioxidante, Antidepressivo, anti-inflamatório, hepatoprotetor, alívio do síndrome pré-menstrual e síndrome do colon irritável, uso dérmico (Amsterdam <i>et al.</i> , 2020; Hameed <i>et al.</i> , 2018; Miraj & Alesaeidi, 2016; Neves <i>et al.</i> , 2009)
CdM	15	Cardo Mariano	<i>Silybum marianum</i> (L.) Gaertn.	Asteraceae	Planta	Portugal	Hepatoprotetor e regenerador, antimicrobiano, neuroprotetor antioxidante, hipocolesterolemiantes, potencial tratamento do síndrome metabólico (Abenavoli <i>et al.</i> , 2018; Tajmohammadi <i>et al.</i> , 2018; Wang <i>et al.</i> , 2020)
Caj	16	Carqueja	<i>Pterospartum tridentatum</i> (L.) Willk.	Fabaceae	Flor	Portugal	Antidiabético, anti carcinogénico, antioxidante, prevenção da peroxidação lipídica, hipocolesterolemiantes (Gonçalves <i>et al.</i> , 2020; V. M. R. Martins <i>et al.</i> , 2017; Pedro <i>et al.</i> , 2014)
Cav	17	Cavalinha	<i>Equisetum arvense</i> L.	Equisetaceae	Planta	Portugal	Diurético, antibacteriano, antifúngico, analgésico, anti-inflamatório, antidiabético, anti tumoral, benéfico para o tecido conjuntivo, cabelo e unha, efeito benéfico na saúde óssea (Carneiro <i>et al.</i> , 2021; Jinous Asgarpanah, 2012)
CtA	18	Centelha asiática	<i>Hydrocotyle asiatica</i> (L.) Urban	Apiaceae	Planta	Índia	Diurético, neuroprotetor, anti-inflamatório, antioxidante, protetor cardiovascular (Chandrika & Kumara, 2015; Razali <i>et al.</i> , 2019; B. Sun <i>et al.</i> , 2020)
C3a	19	Chá 3 anos	<i>Camellia sinensis</i> L.	Theaceae	Folha, caule e talo	China	Não existem estudos conclusivos sobre este chá.
CBr	20	Chá branco	<i>Camellia sinensis</i> L.	Theaceae	Folha	China	Anticancerígeno, anti-inflamatório, redução da absorção de glucose (Martins <i>et al.</i> , 2014; Santana-Rios <i>et al.</i> , 2001)
CPr	21	Chá preto	<i>Camellia sinensis</i> L.	Theaceae	Folha	Irão	Antibacteriano, antioxidante, vasodilatação, anti-inflamatório (Reygaert, 2017)

Código	Nº.	Nome comum	Nome científico	Família	Parte	País	Alegações
CPD	22	Chá Preto desteinado	<i>Camellia sinensis</i> L.	Theaceae	Folha		Antibacteriano, antioxidante, anti-inflamatório, vasodilatador, anticancerígeno, anti-hiperglicémico (Khudhur <i>et al.</i> , 2021; Zhang <i>et al.</i> , 2019)
CVd	23	Chá Verde	<i>Camellia sinensis</i> L.	Theaceae	Folha	China	Anticancerígeno, anti-inflamatório, antimicrobiano, antioxidante, hipocolesterémico, melhoria da função cognitiva, diminuição do nível de açúcar no sangue. (Cooper, 2012; Cunha <i>et al.</i> , 2014; Mancini <i>et al.</i> , 2017; Reygaert, 2017)
CVm	24	Chá vermelho	<i>Camellia sinensis</i> L.	Theaceae	Folha	China	Anti-arteriosclerótico, anti-hiperglicémico, anti-obesidade, anticancerígeno, antioxidante, anti-mutagénico (Lee & Foo, 2013; Yang <i>et al.</i> , 2019)
DeL	25	Dente-de-leão	<i>Taraxacum officinale</i> F.H.Wigg.	Asteraceae	Planta	Portugal	Hepatoprotetor, antidiabético, preventivo da obesidade, hipocolesterolemiantes, antitumoral (Aabideen <i>et al.</i> , 2020; Lis & Olas, 2019; Menke <i>et al.</i> , 2018; Wirngo <i>et al.</i> , 2016)
Eqi	26	Equinácea-bio	<i>Echinacea angustifolia</i> DC.	Asteraceae	Planta	Portugal	Anti-inflamatório, imunoestimulador, imunomodulador, tratamento de afecções do sistema respiratório superior. (Barrett, 2003; Catanzaro <i>et al.</i> , 2018)
ECi	27	Erva Cidreira	<i>Melissa officinalis</i> L.	Lamiaceae	Planta	Portugal	Controlo de stress, ansiedade, Depressão, Insónias. (Cases <i>et al.</i> , 2019; Cunha <i>et al.</i> , 2017; Jandaghi <i>et al.</i> , 2016; Wheatley, 2005)
EPr	28	Erva Príncipe	<i>Cymbopogon citratus</i> (DC.) Stapf	Poaceae	Planta	Egito	Antibacteriano, calmante do sistema digestivo, antifúngico, anti-inflamatório, ansiolítico, antioxidante (Mendes <i>et al.</i> , 2020; Sahal <i>et al.</i> , 2020; Shah <i>et al.</i> , 2011)
ESR	29	Erva São Roberto	<i>Geranium robertianum</i> L.	Geraniaceae	Planta	Portugal	Antioxidante, antimicrobiano, anti-inflamatório, anti-hiperglicémico (Catarino <i>et al.</i> , 2017; Graça <i>et al.</i> , 2016)
EDo	30	Erva-doce	<i>Pimpinella anisum</i> L.	Apiaceae	Semente	Espanha	Antioxidante, antibacteriano, antifúngico, anti-inflamatório, analgésico, gastro protetor (Farzaneh <i>et al.</i> , 2018; Shojaii & Abdollahi Fard, 2012; Sun <i>et al.</i> , 2019)
EAI	31	Espinheiro alvar	<i>Crataegus monogyna</i> Jacq.	Rosaceae	Flor e Folha	Bulgária	Regulação da tensão arterial, ansiolítico, imunomodulador, anti-mutagénico (Nazhand <i>et al.</i> , 2020; Orhan, 2019)
Euc	32	Eucalipto	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.	Myrtaceae	Folha	Portugal	Tratamento de desordens respiratórias e gástricas, antimicrobiano, antisséptico, antioxidante, nematicida repelente de insetos, acaricida (Dhakad <i>et al.</i> , 2018; Shala & Gururani, 2021)

Código	Nº.	Nome comum	Nome científico	Família	Parte	País	Alegações
FIT	33	Fel da terra	<i>Erythraea centaurium</i> Pers.	Gentianaceae	Planta	Portugal	Hepatoprotetor, gastroprotetor, antibacteriano, antioxidante, antifúngico, antidiabético, anti-inflamatório, diurético, neuroprotetor (Đorđević <i>et al.</i> , 2019; el Menyiy <i>et al.</i> , 2021)
FeG	34	Feno grego	<i>Trigonella foenum-graecum</i> L.	Fabaceae	Semente (pó)	Índia	Hipocolesterolemia, antioxidante, hepatoprotetor (Tewari <i>et al.</i> , 2020; Yadav & Baquer, 2014)
FrX	35	Freixo	<i>Fraxinus excelsior</i> L.	Oleaceae	Folha	Portugal	Diurético, laxativo, tratamento da litíase biliar, anti-reumático, anti-envelhecimento, neuroprotetor, anti-tumoral (Neves <i>et al.</i> , 2009; Sarfraz <i>et al.</i> , 2017)
Fch	36	Funcho	<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.	Apiaceae	Planta	Portugal	Hepato protetor, antibacteriano, antioxidante, antifúngico, anti-trombótico, melhoria da digestão e de flatulência, aumento da lactação das parturientes, ação oftalmológica (Badgujar <i>et al.</i> , 2014; Rather <i>et al.</i> , 2016)
GkB	37	Ginko Biloba	<i>Ginkgo biloba</i> L.	Ginkgoaceae	Folha	China	Neuro protetor, ação neurológica em situações de demência dependente da idade e em patologias como Alzheimer, antitóxico, antioxidante, estimula a microcirculação sanguínea (Mohanta <i>et al.</i> , 2014; Omidkhoda <i>et al.</i> , 2019; Ražná <i>et al.</i> , 2020)
Hib	38	Hibisco	<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	Malvaceae	Flor	Egito	Diurético, anti-hipertensivo, nefro e hepato protetor, antidiabético (Da-Costa-Rocha <i>et al.</i> , 2014; Riaz & Chopra, 2018)
HiG	39	Hiperião do Gerês	<i>Hypericum androsaemum</i> L.	Hypericaceae	Planta	Portugal	Inibidor da peroxidação lipídica, antibacteriano, anti tumoral, digestivo (Jabeur <i>et al.</i> , 2016; Xavier <i>et al.</i> , 2012)
HiK	40	Hiperião Kneip	<i>Hypericum perforatum</i> L.	Hypericaceae	Planta	Portugal	Antidepressivo, analgésico, antiviral, gastro e hepato protetor, anti-reumático, mucolítico, calmante das afecções da derme, anti tumoral, preventivo de demência e doença de Alzheimer (Barnes <i>et al.</i> , 2018; Neves <i>et al.</i> , 2009; Rizzo <i>et al.</i> , 2020)
HoP	41	Hortelã-pimenta	<i>Mentha piperita</i> L.	Lamiaceae	Partes aéreas	Polónia	Antiviral, antienfame, neuroprotetor, efeito sobre a tolerância à glucose, hipercolesterolemia, digestivo, antibacteriano, antipirético, efeito positivo na digestão (Mahendran & Rahman, 2020; McKay & Blumberg, 2006)
Lar	42	Laranjeira	<i>Citrus aurantium</i> L.	Rutaceae	Flor	Portugal	Antibacteriano, ansiolítico, anticanceroso, anti obesidade, antioxidante, atividade

Código	Nº.	Nome comum	Nome científico	Família	Parte	País	Alegações
							antidiabética, afeções gastrointestinais, insónia, cefaleias (Suntar <i>et al.</i> , 2018; Suryawanshi, 2011)
LuL	43	Lúcia-lima	<i>Aloysia citriodora</i> P.	Verbenaceae	Planta	Portugal	Antioxidante, ansiolítico, neuroprotector, antimicrobiano, sedativo (Bahramsoltani <i>et al.</i> , 2018)
Mac	44	Macela	<i>Anthemis nobilis</i> L.	Asteraceae	Cabeças	U.E.	Antibacteriano, antifúngico, sedativo, calmante, anti-inflamatório, broncodilatador, calmante dérmico, uso oftálmico (Al-Snafi, 2016; Calvo & Cavero, 2016)
Mal	45	Malva	<i>Malva sylvestris</i> L.	Malvaceae	Folha	Portugal	Anti-inflamatório, antioxidante, anti tumoral, protetor do trato gástrico, protetor do sistema urinário (ben Saad <i>et al.</i> , 2016; Gasparetto <i>et al.</i> , 2012)
Mil	46	Milefólio	<i>Achillea millefolium</i> L.	Asteraceae	Flor	Portugal	Anti-inflamatório, hepatoprotector, antivírico, benéfico nas desordens gastrointestinais, perda de apetite, problemas menstruais (Ali <i>et al.</i> , 2017)
Nsp	47	Nespereira	<i>Mespilus germanica</i> L.	Rosaceae	Folha	Portugal	Antioxidante, antidiabético, antibacteriano, neuro protetor (Darbandi <i>et al.</i> , 2018; Davoodi <i>et al.</i> , 2017; Isbilir <i>et al.</i> , 2018)
Nog	48	Nogueira	<i>Juglas regia</i> L.	Juglandaceae	Folha	Portugal	Antipirético, diurético, hipocolesterémico, vermífico, antisséptico, antimicrobiano, inibidor tumoral (Neves <i>et al.</i> , 2009; Rusu <i>et al.</i> , 2020; Simsek & Süfer, 2021; Vieira <i>et al.</i> , 2019; Vieira <i>et al.</i> , 2020)
Olv	49	Oliveira	<i>Olea europaea</i> L.	Oleaceae	Folha	Portugal	Antioxidante, hipotensor arterial, hipoglicémico, hipocolesterolemico, protetor cardíaco e neuronal (Acar-Tek & Ağagündüz, 2020; Alesci <i>et al.</i> , 2021; Özcan & Matthäus, 2017; Perri <i>et al.</i> , 2020)
Psf	50	Passiflora	<i>Passiflora incarnata</i> L.	Passifloraceae	Planta	Portugal	Ansiolítico, ansiogénico, tratamento de distúrbios do sono (Elsas <i>et al.</i> , 2010; Fonseca <i>et al.</i> , 2020; Miroddi <i>et al.</i> , 2013)
PdA	51	Pau d'arco	<i>Tecoma violacea</i> Huber	Bignoniaceae	Casca	Brasil	Anti carcinogénico, anti-inflamatório (Cunha <i>et al.</i> , 2014; Motadi <i>et al.</i> , 2020; Suo <i>et al.</i> , 2012)
PRx	52	Perpétua roxa	<i>Gomphrena globosa</i> L.	Amaranthaceae	Flor	Portugal	Antioxidante, antimicrobiano, antifúngico, antigripal e tratamento das afeções das vias respiratórias (Ningrum & Wijayanti, 2020; Roriz <i>et al.</i> , 2018)
QbP	53	Quebra pedra	<i>Phyllanthus niruri</i> L.	Phyllanthaceae	Planta	Índia	Antimicrobiano, diurético, antioxidante, ação benéfica em situações de litíase renal (Kasote <i>et al.</i> , 2017; Kaur <i>et al.</i> , 2017)
Sab	54	Sabugueiro	<i>Sambucus nigra</i> L.	Adoxaceae	Flor	U.E.	Antiviral, antioxidante, antipirético, antibacteriano, tratamento das afeções gripais

Código	Nº.	Nome comum	Nome científico	Família	Parte	País	Alegações
							(Harnett <i>et al.</i> , 2020; Młynarczyk <i>et al.</i> , 2018; Uncini <i>et al.</i> , 2005; Viapiana & Wesolowski, 2017)
Sen	55	Sene	<i>Cassia angustifolia</i> M. Vahl	Fabaceae	Folículos	Índia	Purgativo (Ahmed <i>et al.</i> , 2016; Cunha <i>et al.</i> , 2014)
Til	56	Tília	<i>Tilia sp.</i> L.	Malvaceae	Brácteas	Portugal	Ansiolítico, antioxidante, hepatoprotetor (Aguirre-Hernández <i>et al.</i> , 2007; Yayalacı <i>et al.</i> , 2014)
Tom	57	Tomilho	<i>Thymus vulgaris</i> L.	Lamiaceae	Folha	Portugal	Antioxidante, anti-histamínico, anti-inflamatório, broncodilatador, mucolítico, imunoestimulador, anti tumoral, antimicrobiano e antivírico (Cunha <i>et al.</i> , 2014; Kubatka <i>et al.</i> , 2019; Pinto <i>et al.</i> , 2006; Salehi <i>et al.</i> , 2018; Schmidt <i>et al.</i> , 2012)
UnG	58	Unha de gato	<i>Uncaria tomentosa</i> L.	Rubiaceae	Casca	América	Anti-inflamatório, anti-tumoral, antipiretico, tratamento de abscessos e quistos ("Ethnobotany, Phytochemistry and Pharmacology of (Rubiaceae)," 2005; Ribeiro <i>et al.</i> , 2020; Rojas-Duran <i>et al.</i> , 2012)
UrB	59	Urtiga Branca	<i>Lamium album</i> L.	Lamiaceae	Partes aéreas	Portugal	Homeostático, anti-inflamatório, antioxidante, antibacteriano (Bubueanu <i>et al.</i> , 2019; Czerwińska <i>et al.</i> , 2018; Salehi <i>et al.</i> , 2019)
Uxi	60	Uxi-Amarelo	<i>Endopleura uchi</i> L.	Humiriceae	Casca	Brasil	Antioxidante, antimicrobiano, anti proliferativo de células tumorais, antiviral, citotóxico (Bastos, 2020; Pinto <i>et al.</i> , 2021)
Val	61	Valeriana	<i>Valeriana officinalis</i> L.	Caprifoleaceae	Raiz	Polónia	Ansiolítico, sedativo, tratamento de insónias (Bent <i>et al.</i> , 2006; Cunha <i>et al.</i> , 2017; Murphy <i>et al.</i> , 2010)

As amostras, após a sua identificação e catalogação, puderam ser preparadas para a análise com a metodologia apropriada.

4.2 Metodologia de tratamento das amostras

As amostras foram retiradas das suas embalagens e procedeu-se a uma análise visual inicial. Durante este procedimento foram detetados corpos estranhos que foram retirados e que se tomará em consideração no capítulo de discussão de resultados, na seção referente à segurança alimentar.

As amostras foram pulverizadas, por ação mecânica, em almofariz de porcelana e de ágata. Este procedimento foi assim realizado, e não em moínhos de lâminas, por forma a não

contaminar as amostras com qualquer metal estranho à sua composição natural. Apesar da diferente textura das amostras, tentou-se que estas fossem o mais pulverizadas e homogêneas possível, sendo certo que as folhas, por exemplo, permitem uma amostra muito fina e homogêneas contrariamente aos caules e raízes que cuja pulverização é mais difícil de efetuar.

Após este processo as amostras foram carregadas em suportes de material plástico, cuvete, apto para a leitura no aparelho de Fluorescência de Raios-X (XRF).

4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF)

A análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X é uma metodologia de análise elementar que se caracteriza como não destrutiva do material a analisar, económica, não sendo necessário nenhum procedimento prévio relevante de tratamento das amostras a analisar, e rápida, com tempos de leituras de poucos minutos.

4.3.1 Princípios teóricos

O conceito teórico associado a esta metodologia de análise baseia-se no princípio do efeito fotoelétrico e da relaxação eletrónica. As amostras são irradiadas por uma fonte de radiação eletromagnética no comprimento de onda dos Raios-X (0,01 a 10 nm). A energia desta radiação possibilita a remoção de eletrões da camada interna da nuvem eletrónica. Os átomos, assim excitados, apresentam uma diminuição de eletrões na proximidade do núcleo.

A este estado de excitação segue-se um processo de relaxação eletrónica que se verifica quando os eletrões de camadas mais externas da nuvem eletrónica ocupam o espaço deixado pelos eletrões removidos da camada interna. Este processo de relaxação leva à libertação de energia sobre a forma de radiação eletromagnética que, devido a processos quânticos, é específica para cada um dos elementos químicos.

É esta especificidade que permite aferir e quantificar a presença de um certo elemento químico como constituinte de uma amostra.

A Figura 4.4 pretende esquematizar o processo.

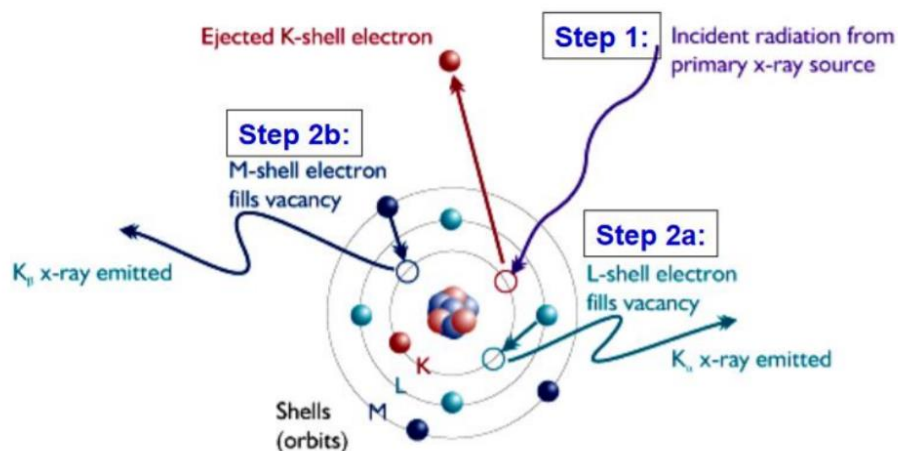


Figura 4.4- Esquema interpretativo do princípio da Florescência por Raios-X in www.niton.com/images/XRF-Excitation-Model.gif

4.3.2 Limitações da técnica

A técnica de XRF apresenta limitações. Não é possível a utilização da técnica para a quantificação de elementos com número atômico abaixo do magnésio. A necessidade de filtros colimadores e parâmetros otimizados para a leitura assim como a possibilidade de interferência do ar atmosférico na leitura (Streli *et al.*, 2017) A estes fatores associa-se ainda os limites de deteção do próprio aparelho, limites esses fornecidos pelo construtor e que se encontram reproduzidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2-Limites de deteção de alguns dos elementos químicos analisados pelo aparelho de XRF, na configuração de *mining*. *em ambiente de hélio. (Thermo Scientific, 2010b)

Elemento	Limite de deteção (mg.kg ⁻¹)	Elemento	Limite de deteção (mg.kg ⁻¹)
Al	220*	P	200*
Ca	50*	Pb	5
Cd	8	Rb	3
Cu	12	S	55*
Fe	35	Sc	10
Hg	6	Se	3

Elemento	Limite de detecção (mg.kg ⁻¹)	Elemento	Limite de detecção (mg.kg ⁻¹)
Mg	750*	Sr	3
Mo	3	Zn	8
Ni	25	Zr	3

A utilização do ar enriquecido com hélio, dentro do aparelho, possibilita a diminuição dos limites de detecção dos chamados elementos mais leves, Al, Ca, Mg, P, S.

4.4 Metodologia da análise das amostras

Na realização deste trabalho foi utilizado o aparelho *Niton Thermo Scientific modelo XL3t 950 He GOLDD+*, Figura 4.6.

Um aparelho com uma fonte de radiação de ampola de raios-X com ânodo de Ag, 50kV e 200µA, e um sistema de detecção de semicondutor de silício com geometria otimizada com uma resolução <185eV com 60000 contagens por segundo, a 4µs (Thermo Scientific, 2010a).

As leituras foram realizadas em ambiente de hélio e com uma duração de leitura de 180s. Os parâmetros de voltagem e amperagem da ampola de raios-X foram mantidos de forma idêntica ao longo de todas as leituras. A sua variação é contemplada pelo erro padrão fornecida pelo aparelho a cada leitura.

Das parametrizações intrínsecas do aparelho foram utilizadas duas: *Mining* e *Soils*, sendo que o *Mining* permite a leitura com maior precisão de elementos químicos presentes numa proporção inferior a 2% e o *Soils* superior a 2%.

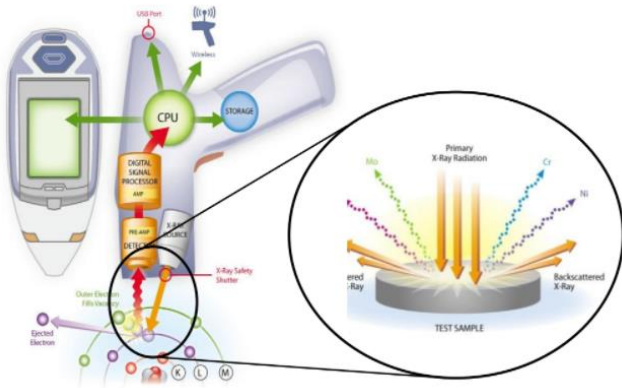


Figura 4.5- Esquema de funcionamento do aparelho de XRF.

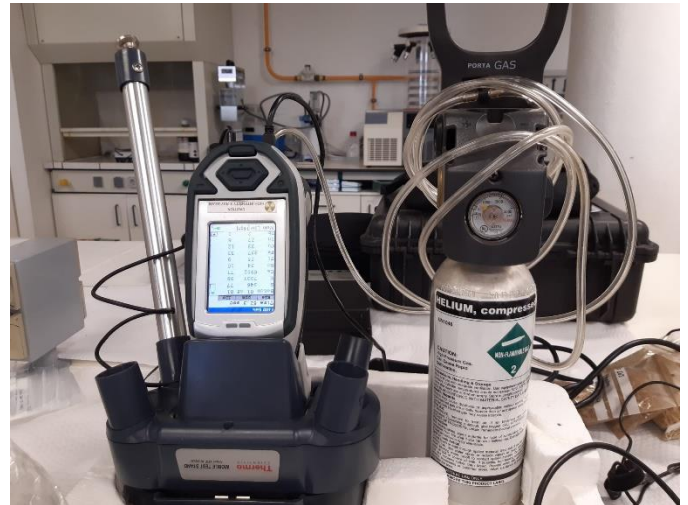


Figura 4.6- Aparelho de XRF em funcionamento, acoplado a uma fonte de hélio.

As amostras de plantas medicinais pulverizadas e homogêneas foram carregadas em cuvetes plásticas apropriadas para a leitura no aparelho e foram realizadas leituras de 180 segundos, em triplicado para cada amostra em ambiente saturado em hélio.

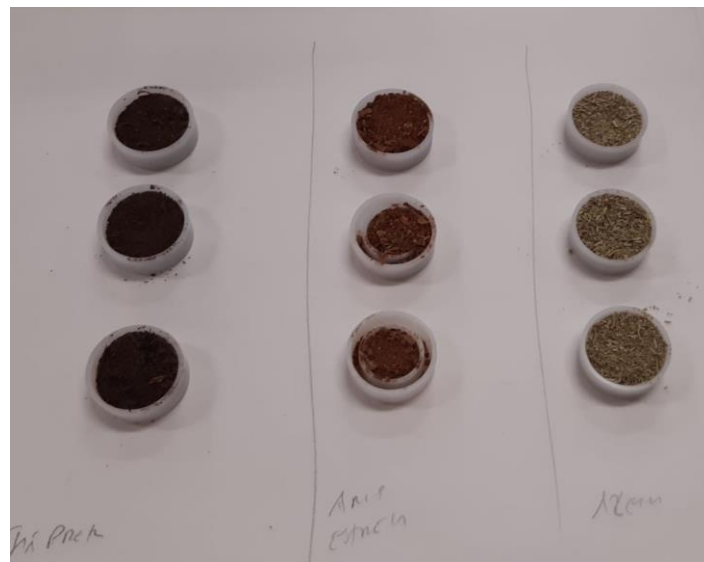


Figura 4.7- Conjunto de amostras carregadas nas cuvetes prontas para serem analisadas no aparelho de XRF.

4.5 Tratamento de dados

Os dados obtidos foram recolhidos pelo *software Niton Data Transfer (XL 3t-36653)*, fornecido pelo fabricante do aparelho, e posteriormente tratados estatisticamente no *software Excel* e por R (versão 4.1.1.)

Capítulo | 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Famílias taxonômicas

Sobre as plantas medicinais estudadas, por serem de grande procura e utilização do consumidor, revelou-se de especial interesse perceber a que famílias taxonômicas estas plantas pertenceriam. Esta classificação permitiu avaliar a distribuição das amostras pelas diferentes famílias (Figura 5.1).

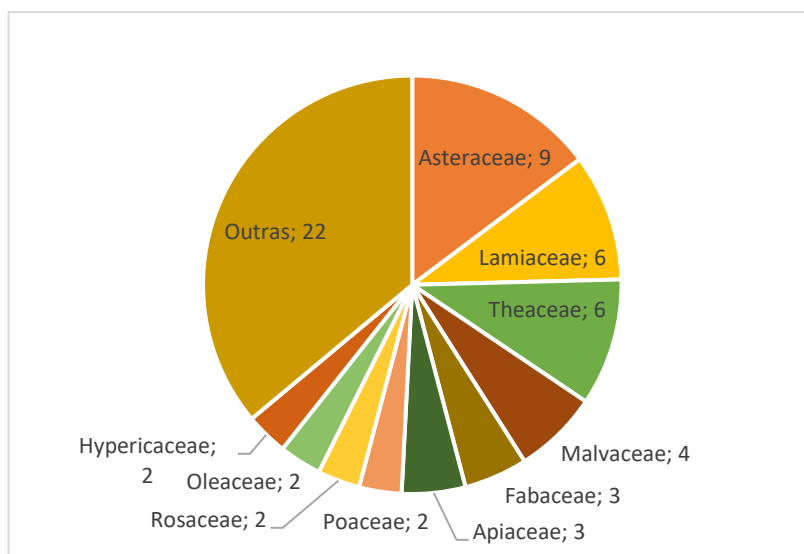


Figura 5.1- Gráfico de distribuição das amostras pelas famílias taxonômicas.

Tornou-se claro a predominância de amostras das famílias das Asteraceae, Lamiaceae e Malvaceae. Refere-se seguidamente a contribuição de número de amostras de cada família, por ordem decrescente, Asteraceae > Lamiaceae > Theaceae > Malvaceae > Fabaceae > Apiaceae > Poaceae > Rosaceae > Oleaceae > Hypericaceae. As restantes famílias, 22 no total, contribuíram somente com 1 espécie. Em relação as amostras da família das Theaceae, deverá

ter-se em consideração o facto de as 6 amostras analisadas provirem da mesma planta: *Camellia sinensis* L. .

Dados divulgados em 2017 pela *Royal Botanic Gardens*, num estudo sobre as famílias de plantas com maior número de espécies com utilização fitoterapêutica em todo o mundo, indicam a predominância da família Fabaceae e, seguindo uma ordem decrescente, as Lamiaceae > Euphorbiaceae > Apocynaceae > Malvaceae > Apiaceae > Ranunculaceae (Allkin, 2017).

Pode-se constatar uma divergência na ordem de contributos de cada família, no entanto devera ter-se em especial consideração que os dados indicados pela *Royal Botanic Gardens* são de ordem global, contando com os contributos das plantas medicinais da medicina tradicional chinesa, africana e outras, enquanto as amostras consideradas neste trabalho são predominantes das farmacopeias ditas *ocidentais*.

5.2 Análise elementar por XRF

Os dados obtidos pela técnica de XRF comportam um conjunto de elementos químicos variados, dos quais é necessário proceder a uma seleção criteriosa.

O critério de seleção dos elementos químicos estudados teve em consideração a sua ampla presença na grande maioria das amostras, a sua relevância biológica ou elementos químicos associados a efeitos nefastos no organismo.

Para uma mais correta análise dos dados obtidos procedeu-se a separação em macro e microelementos: os microelementos foram assim classificados quando a sua concentração é, maioritariamente, inferior a 0,1%, sendo os macro elementos assim classificados quando a sua concentração é superior a 0,1%

Assim fazem parte dos macro elementos Ca, K, S, Si, Cl, P e dos microelementos: Mo, Sr, Rb, Zn, Cu, Fe.

A Tabela 5.1 apresenta as concentrações médias de macro elementos nas diferentes amostras.

Tabela 5.1- Concentrações expressas em mg.kg^{-1} , dos macro elementos nas amostras com o respetivo erro padrão; <LOD: valor abaixo do limite de deteção; n=3 (continua na página seguinte).

	Ca mg.kg^{-1}	K mg.kg^{-1}	S mg.kg^{-1}	Si mg.kg^{-1}	Cl mg.kg^{-1}	P mg.kg^{-1}
<i>Aba</i>	22343,13±306,66	14753,77±187,69	1582,33±66,07	322,47±74,95	294,75±24,86	<LOD
<i>Alf</i>	52636,10±511,70	24337,94±260,50	6013,04±138,48	1741,43±149,90	33989,87±213,58	<LOD
<i>Ale</i>	18285,83±293,92	15727,66±204,83	968,40±66,04	1342,78±102,38	490,76±29,37	<LOD
<i>Alv</i>	49695,60±510,40	37016,60±329,57	4217,85±112,97	2065,25±139,64	7775,42±82,73	647,32±89,57
<i>Alz</i>	21527,66±340,53	26479,16±277,89	3096,53±94,62	849,34±106,01	3363,76±52,89	<LOD
<i>Alt</i>	14237,26±248,87	18809,07±207,45	3617,91±83,30	1222,90±92,85	803,58±29,19	841,85±66,69
<i>Ane</i>	2035,28±127,21	21487,78±332,49	1277,96±56,84	294,90±61,13	<LOD	<LOD
<i>Art</i>	32019,91±391,96	37918,26±316,40	1954,38±81,14	1915,19±120,82	3454,24±51,84	<LOD
<i>BdM</i>	3290,56±221,08	55712,46±406,22	4873,39±106,13	1400,41±112,87	4372,66±57,64	2377,94±93,82
<i>Bar</i>	6098,51±164,36	19353,34±221,00	2376,86±62,02	2960,72±102,83	3494,10±43,62	2049,25±64,21
<i>Bet</i>	18545,49±295,75	22144,10±237,33	3905,53±92,75	849,99±94,28	285,56±28,32	1891,30±83,08
<i>Bld</i>	17823,71±275,45	19868,62±213,70	847,52±58,74	15551,54±238,36	1858,93±36,09	<LOD
<i>Brt</i>	15431,11±309,13	44292,85±353,12	2744,29±88,57	1477,31±114,10	4386,99±57,73	1424,32±84,83
<i>Cam</i>	11111,86±310,26	56110,11±441,63	2645,25±96,88	842,31±114,06	9033,61±87,78	666,05±87,25
<i>CdM</i>	49168,09±555,60	37109,86±362,33	1221,56±97,84	468,22±126,56	17710,49±144,86	<LOD
<i>Caj</i>	4843,57±213,50	27805,07±304,36	1557,30±87,52	207,40±138,26	1754,34±46,00	<LOD
<i>Cav</i>	36462,18±410,12	44657,41±332,39	15409,17±176,54	44595,36±449,89	9431,23±84,93	363,11±84,51
<i>CtA</i>	24505,68±356,16	60077,80±393,43	9475,25±142,72	4630,89±168,10	19529,52±131,91	2706,41±100,06
<i>C3a</i>	6591,25±190,60	18914,49±217,98	1506,00±65,97	515,89±98,54	572,61±27,69	<LOD
<i>CBr</i>	5909,42±192,91	33043,02±340,45	3730,42±77,77	195,02±55,83	627,71±23,04	1217,48±57,05
<i>CPr</i>	9685,59±203,35	21706,00±211,71	2704,66±65,35	323,79±61,41	340,72±21,21	499,56±51,14
<i>CPD</i>	12508,15±255,42	25845,43±302,63	2820,27±68,43	110,34±60,29	471,14±21,33	346,77±45,83
<i>CVd</i>	5633,18±175,85	23451,21±282,49	2767,58±68,93	140,49±54,95	427,03±21,68	396,83±48,35
<i>CVm</i>	7378,57±191,01	33116,97±252,68	3005,46±65,78	324,16±59,35	630,32±22,63	860,07±52,85
<i>DeL</i>	22773,63±359,02	37986,62±360,96	2859,89±86,30	1475,20±108,89	8085,73±80,17	1259,41±96,09
<i>Eqi</i>	55980,05±466,29	29845,18±252,83	1829,66±75,45	2173,05±119,88	5103,30±58,96	458,21±88,63
<i>ECi</i>	27416,54±354,28	57606,60±361,10	4415,91±92,96	292,49±77,30	7723,42±69,12	1826,96±77,68
<i>EPr</i>	16287,99±327,65	41127,57±365,94	2816,30±103,39	8093,07±226,41	12669,58±111,75	396,84±119,43
<i>ESR</i>	29974,21±388,46	42485,29±342,26	1552,76±76,30	702,58±97,52	4412,32±56,77	364,03±72,96
<i>EDo</i>	15969,68±258,85	34584,26±267,51	2348,51±70,39	1485,87±94,04	3937,15±47,07	<LOD
<i>EAl</i>	19423,59±298,91	25756,61±250,54	2085,14±73,48	549,55±83,51	54,84±32,51	463,82±65,64
<i>Euc</i>	22221,53±285,07	10317,01±149,50	972,46±51,65	272,84±62,57	3468,93±41,49	<LOD
<i>FIT</i>	11597,72±264,37	20130,67±249,06	1564,90±82,29	1038,96±112,11	5409,86±65,69	<LOD
<i>FeG</i>	1851,76±105,26	13115,62±235,92	2616,18±70,20	107,07±57,44	854,68±25,88	1471,52±58,75
<i>Frx</i>	33006,59±356,42	24348,77±228,97	3861,33±86,93	611,35±82,84	3036,00±44,07	<LOD

Análise Química Elementar de Plantas Medicinais Usadas em Infusões por Fluorescência de Raios X: Uma Perspetiva Fitoterapêutica

	Ca mg.kg ⁻¹	K mg.kg ⁻¹	S mg.kg ⁻¹	Si mg.kg ⁻¹	Cl mg.kg ⁻¹	P mg.kg ⁻¹
<i>Fch</i>	24469,91±354,71	25919,08±271,85	1495,56±80,18	233,86±125,09	12152,01±100,73	<LOD
<i>GkB</i>	24712,02±338,00	26930,69±259,00	3347,95±88,65	702,54±92,45	1051,19±34,20	960,41±75,37
<i>Hib</i>	15528,33±254,96	26222,85±237,46	969,29±57,24	2180,31±103,84	1771,41±33,99	<LOD
<i>HiG</i>	16400,64±302,86	24699,10±269,30	3433,64±97,49	260,49±94,28	3107,13±51,26	706,49±94,61
<i>HiK</i>	8362,54±207,48	18573,16±216,28	1624,68±68,53	194,61±75,88	1871,52±37,22	<LOD
<i>HoP</i>	25375,85±347,97	32748,76±290,18	4751,29±99,92	1412,98±106,47	2421,11±43,44	448,18±80,25
<i>Lar</i>	15782,03±291,38	34400,37±303,54	2586,40±82,87	1026,51±99,59	650,85±31,72	285,34±81,98
<i>LuL</i>	15916,80±285,27	27375,30±267,28	2448,23±79,69	2596,34±122,34	3062,43±46,43	185,59±77,16
<i>Mac</i>	18420,94±332,16	33638,67±322,22	1032,70±73,26	452,45±126,81	4097,30±55,47	<LOD
<i>Mal</i>	35104,63±452,62	38320,58±350,15	6629,61±129,98	474,92±107,37	4616,46±63,80	351,47±99,80
<i>Mil</i>	11546,12±321,32	34774,48±382,51	1399,40±104,22	822,69±140,09	6734,63±87,07	<LOD
<i>Nsp</i>	28984,43±421,93	27661,31±317,62	2385,58±113,30	<LOD	44051,04±315,68	11440,92±195,87
<i>Nog</i>	32989,59±412,26	24854,65±268,59	3020,13±124,53	<LOD	51931,49±308,43	14220,53±218,48
<i>Olv</i>	19981,78±283,09	16633,84±192,74	3133,91±101,32	<LOD	36832,15±210,70	10841,30±165,22
<i>Psf</i>	26686,15±359,74	31085,73±291,23	4393,61±129,40	479,55±173,04	47425,25±280,47	13246,51±202,62
<i>PdA</i>	45680,37±442,61	8304,60±148,87	2202,08±104,08	<LOD	43235,73±255,51	12397,08±190,79
<i>PRx</i>	14828,20±350,63	69617,77±488,59	3908,16±140,84	316,18±176,69	63720,08±355,29	13658,89±225,82
<i>QbP</i>	17737,29±281,11	26168,52±247,55	4165,89±110,87	3907,96±168,77	38952,46±220,84	11471,13±170,34
<i>Sab</i>	13165,19±322,44	74579,43±481,42	6313,90±144,61	379,35±128,18	41732,42±244,25	15026,72±212,90
<i>Sen</i>	24547,46±372,88	46424,49±369,34	4723,73±135,09	525,17±136,60	45089,45±267,35	13926,56±211,14
<i>Til</i>	13985,98±322,61	31233,62±348,06	4578,14±159,39	<LOD	66202,54±421,70	19415,67±278,48
<i>Tom</i>	28585,89±416,45	38009,16±353,42	4872,20±149,69	403,25±151,43	54725,18±328,00	15953,24±240,85
<i>UnG</i>	26597,90±338,68	15759,57±199,28	1825,97±86,40	<LOD	30499,58±184,32	9165,88±150,91
<i>UrB</i>	43653,81±511,62	5969,43±355,71	5969,43±146,67	816,27±142,01	40331,56±241,94	13942,57±213,14
<i>Uxi</i>	20076,39±258,80	5486,49±109,81	1750,92±75,21	<LOD	27402,25±159,86	8433,73±133,65
<i>Val</i>	22712,18±163,14	2210,87±209,13	2210,87±79,09	7120,24±181,72	28928,78±161,96	10169,39±142,66

De uma forma geral, a média de valores observados para a totalidade das amostras permite construir o seguinte perfil químico elementar para os macro elementos: K>Ca>Cl>>P>S>Si.

No que diz respeito aos microelementos a distribuição por amostra está presente na Tabela 5.2.

Tabela 5.2-Concentrações expressas, em mg.kg⁻¹, dos microelementos nas diferentes amostras com o respetivo erro padrão. <LOD: valor abaixo do limite de deteção; n=3, (continua na página seguinte).

	Mo mg.kg ⁻¹	Sr mg.kg ⁻¹	Rb mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	Fe mg.kg ⁻¹
<i>Aba</i>	11,64±1,55	36,81±1,35	14,81±1,15	31,34±4,23	30,51±7,91	78,32±17,30
<i>Alf</i>	11,20±1,79	95,55±2,33	26,49±1,59	27,29±4,90	20,28±9,73	820,13±34,14
<i>Ale</i>	12,10±1,69	29,03±1,34	2,36±0,91	25,83±4,52	34,43±9,12	316,69±23,60
<i>Alv</i>	9,53±1,84	62,87±2,01	16,12±1,41	39,82±5,59	41,54±10,85	121,24±21,97
<i>Alz</i>	12,99±1,79	75,81±2,07	7,45±1,14	27,96±4,91	40,15±10,02	197,54±22,43
<i>Alt</i>	10,98±1,59	53,07±1,61	10,46±1,09	34,90±4,43	31,76±8,29	498,08±25,31
<i>Ane</i>	11,22±1,43	6,90±0,76	88,70±2,10	11,17±3,19	<LOD	<LOD
<i>Art</i>	11,76±1,71	17,71±1,15	23,13±1,46	36,47±4,88	27,82±9,16	175,60±21,27
<i>BdM</i>	12,77±1,68	6,17±0,86	9,69±1,10	76,20±5,83	49,77±9,22	101,16±18,69
<i>Bar</i>	10,12±1,35	27,60±1,06	21,92±1,13	37,78±3,71	31,14±6,39	1018,88±27,06
<i>Bet</i>	12,74±1,55	36,02±1,33	14,12±1,13	163,33±7,00	30,22±7,78	71,22±20,02
<i>Bld</i>	11,19±1,48	75,07±1,73	9,70±1,00	14,01±3,40	<LOD	161,64±17,72
<i>Brt</i>	13,60±1,75	60,64±1,82	14,26±1,28	39,56±5,06	42,68±9,54	323,35±24,22
<i>Cam</i>	13,24±1,72	36,78±1,47	8,56±1,10	51,73±5,33	42,46±9,36	597,90±28,69
<i>CdM</i>	12,43±1,66	78,53±1,97	18,02±1,31	64,84±5,46	27,82±8,66	389,26±24,42
<i>Caj</i>	13,05±1,63	11,76±0,96	18,58±1,29	49,90±4,95	38,17±8,53	119,36±19,39
<i>Cav</i>	10,93±1,65	30,13±1,33	44,56±1,80	50,21±5,12	30,44±8,72	85,33±18,27
<i>CtA</i>	11,31±1,59	47,72±1,53	30,99±1,50	114,49±6,31	24,68±8,03	727,62±29,09
<i>C3a</i>	12,10±1,56	29,93±1,25	22,60±1,32	39,57±4,47	40,90±8,14	39,93±20,72
<i>CBr</i>	11,03±1,31	13,65±0,81	81,50±1,85	52,70±3,92	30,83±5,99	23,53±20,85
<i>CPr</i>	11,37±1,38	37,72±1,22	27,91±1,26	26,10±3,54	38,90±6,76	175,31±19,08
<i>CPD</i>	10,75±1,36	27,88±1,07	69,21±1,80	28,24±3,50	26,81±6,35	109,08±19,55
<i>CVd</i>	10,62±1,42	13,95±0,89	53,04±1,67	24,60±3,58	17,92±6,62	102,46±19,48
<i>CVm</i>	10,37±1,62	21,33±1,16	98,92±2,49	35,18±4,40	35,05±7,79	182,04±21,79
<i>DeL</i>	11,71±1,60	24,13±1,19	38,78±1,64	75,01±5,49	22,97±8,10	526,17±26,02
<i>Eqi</i>	10,58±1,61	32,64±1,34	74,96±2,19	19,11±4,01	27,75±9,43	60,24±17,30
<i>ECi</i>	11,75±1,70	22,10±1,22	38,45±1,74	51,29±5,25	26,48±9,00	77,46±18,62
<i>EPr</i>	13,89±1,87	28,68±1,45	11,75±1,28	36,58±5,43	41,42±10,65	275,84±25,20
<i>ESR</i>	11,11±1,70	32,05±1,40	28,76±1,56	43,89±5,10	23,50±9,02	242,74±22,30
<i>EDo</i>	10,10±1,49	48,38±1,46	4,55±0,87	53,19±4,61	21,14±7,30	241,81±19,48
<i>EAl</i>	10,64±1,56	45,26±1,49	8,12±1,01	46,03±4,69	28,00±9,13	150,07±18,63
<i>Euc</i>	11,33±1,43	26,56±1,11	12,14±1,01	11,61±3,24	25,76±7,70	<LOD
<i>FIT</i>	12,70±1,79	8,46±0,98	22,98±1,52	46,65±5,46	30,04±9,82	413,74±26,83
<i>FeG</i>	11,37±1,36	13,59±0,84	9,38±0,88	46,51±3,95	16,79±6,16	<LOD
<i>Frx</i>	10,09±1,55	43,27±1,45	9,09±1,03	14,37±3,69	17,51±7,72	81,90±16,98

Análise Química Elementar de Plantas Medicinais Usadas em Infusões por Fluorescência de Raios X: Uma Perspetiva Fitoterapêutica

	Mo mg.kg ⁻¹	Sr mg.kg ⁻¹	Rb mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	Fe mg.kg ⁻¹
<i>Fch</i>	10,56±1,71	15,04±1,10	16,31±1,30	21,31±4,49	38,09±9,49	<LOD
<i>GkB</i>	10,65±1,63	40,96±1,49	3,52±0,91	9,06±3,75	17,99±9,59	193,49±20,51
<i>Hib</i>	9,36±1,51	64,81±1,61	26,16±1,40	29,01±3,92	<LOD	215,85±19,51
<i>HiG</i>	13,76±1,78	13,84±1,09	6,48±1,07	39,47±5,19	36,37±9,81	41,76±21,35
<i>HiK</i>	12,27±1,64	7,11±0,87	12,76±1,16	52,54±5,10	27,12±8,53	<LOD
<i>HoP</i>	11,33±1,77	47,56±1,70	6,90±1,09	36,87±5,10	25,87±9,66	203,61±22,64
<i>Lar</i>	11,47±1,70	226,34±3,28	5,17±1,08	24,63±4,47	22,95±10,12	158,50±20,40
<i>LuL</i>	10,04±1,64	43,19±1,53	19,86±1,35	39,61±4,78	27,41±8,68	105,20±18,92
<i>Mac</i>	13,67±1,84	31,10±1,48	8,48±1,16	30,97±5,12	25,87±10,10	122,42±21,29
<i>Mal</i>	11,07±1,97	31,23±1,60	8,65±1,27	57,57±6,53	23,00±11,51	131,16±23,71
<i>Mil</i>	13,61±2,07	17,85±1,36	55,47±2,41	56,39±6,76	53,85±12,73	43,09±22,39
<i>Nsp</i>	12,16±1,87	21,47±1,33	12,32±1,32	23,69±5,04	23,27±10,52	52,88±20,19
<i>Nog</i>	9,57±1,83	20,78±1,31	8,69±1,18	15,79±4,69	<LOD	55,66±22,99
<i>Olv</i>	10,98±1,55	33,06±1,30	3,39±0,87	17,73±3,78	16,85±7,68	<LOD
<i>Psf</i>	10,12±1,78	117,79±2,49	22,91±1,55	25,94±4,85	23,98±11,02	90,25±20,20
<i>PdA</i>	10,25±1,73	157,70±2,84	7,67±1,16	8,74±4,03	19,87±9,21	<LOD
<i>PRx</i>	13,83±2,04	14,10±1,25	51,99±2,31	46,46±6,29	35,34±12,00	65,44±22,32
<i>QbP</i>	11,36±1,60	85,56±1,97	21,15±1,34	45,79±4,76	28,20±8,17	1064,48±33,26
<i>Sab</i>	13,57±1,74	14,77±1,09	10,77±1,17	54,29±5,46	32,75±9,37	108,42±19,75
<i>Sen</i>	12,39±1,76	130,79±2,60	15,42±1,36	31,03±4,86	35,78±9,61	96,68±19,59
<i>Til</i>	13,61±1,95	35,76±1,64	6,55±1,20	32,55±5,59	46,51±11,54	55,11±24,69
<i>Tom</i>	11,35±1,83	9,53±1,04	17,99±1,44	99,11±7,05	31,26±10,36	192,86±23,23
<i>UnG</i>	12,66±1,60	38,80±1,41	10,64±1,10	8,91±3,60	16,29±7,93	<LOD
<i>UrB</i>	13,65±1,80	11,42±1,06	7,79±1,12	58,87±5,81	29,84±9,89	268,56±24,16
<i>Uxi</i>	12,19±1,43	65,45±1,57	5,24±0,86	<LOD	<LOD	103,48±17,33
<i>Val</i>	8,97±1,39	12,32±0,85	5,97±0,82	21,39±3,41	<LOD	790,23±26,20

De um modo geral, o perfil químico elementar médio da totalidade das amostras, é sintetizado da seguinte forma: Fe>Sr>Zn>Cu>Rb>Mo.

5.3 Análise Univariada

A análise estatística univariada de cada elemento químico em estudo permitiu a construção dos gráficos de *box-plot*, uma forma de facilitar a observação dos dados recolhidos.

Nos gráficos da Figura 5.2 são representados os macro elementos, divididos em dois grupos, para mais fácil visualização, com adaptação da escala. Consta-se assim a elevada presença de cálcio, potássio e cloro e a presença de amostras com valores muito acima do valor médio em elementos como o fósforo e o silício, observado pelos *outliers*.

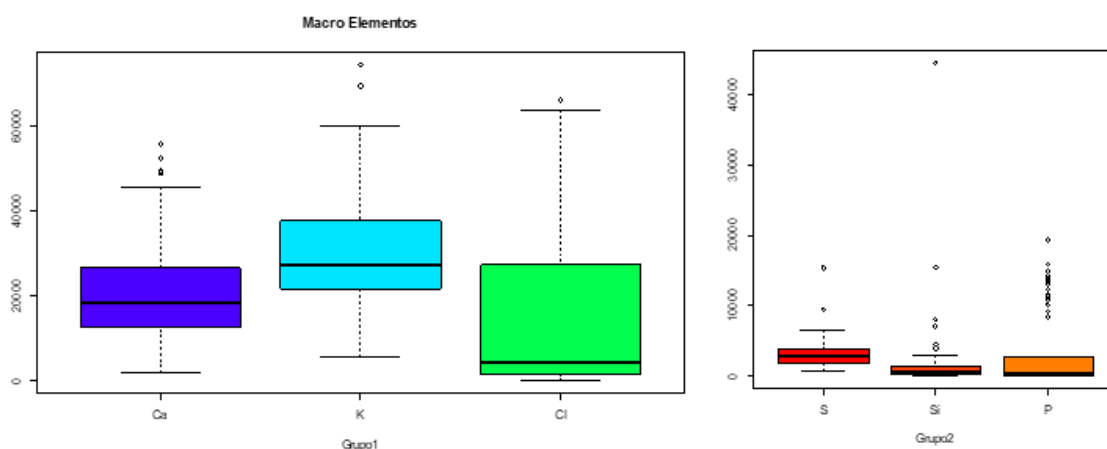


Figura 5.2- Gráfico box-plot para os Macro elementos

Os microelementos foram separados em três grupos de gráficos, Figura 5.3, por igual motivo que se havia realizado nos macro elementos.

A análise destes gráficos permitiu perceber que também nestes se verifica uma dispersão de valores consoante a amostra em análise. O ferro surge, como já referido, como microelemento com maior presença nas amostras estudadas.

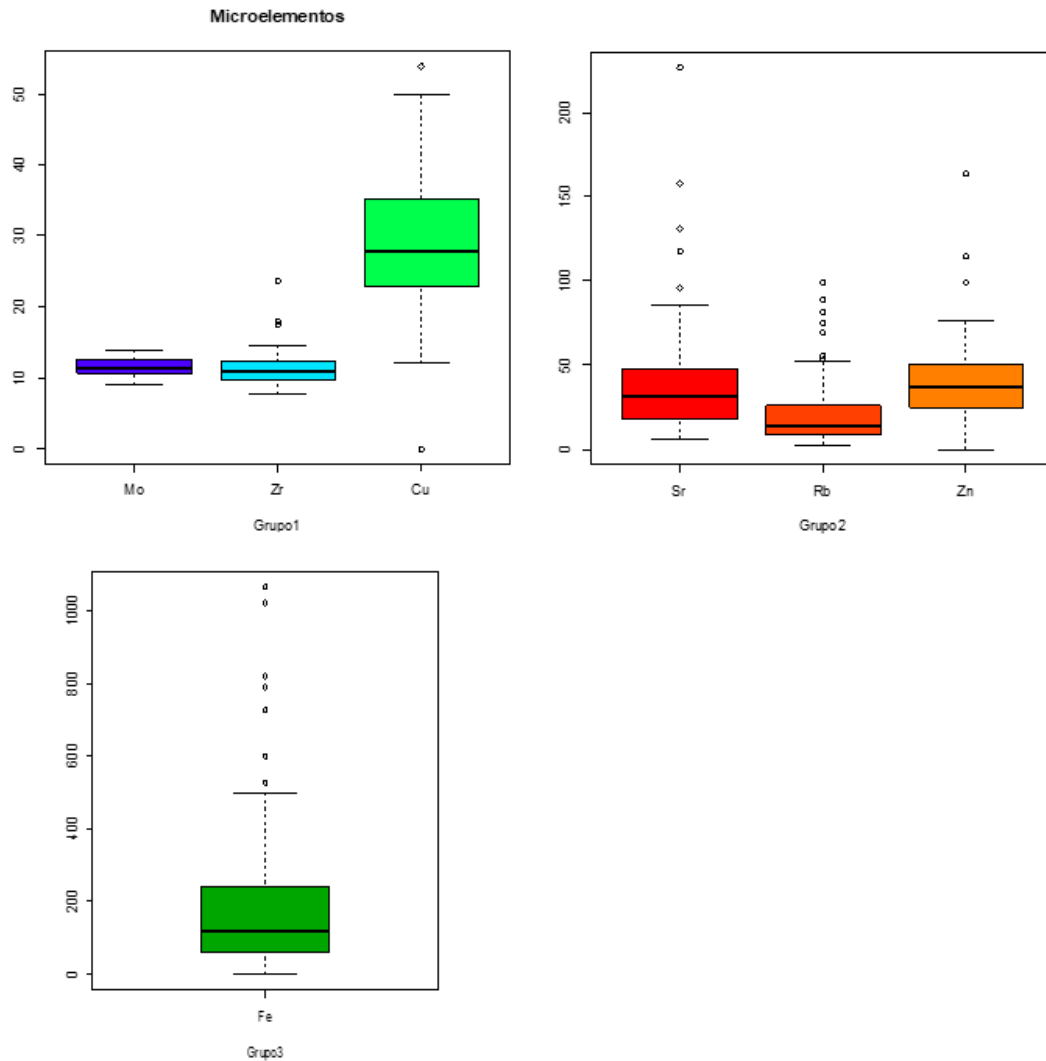


Figura 5.3- Gráficos de box-plots referentes aos Microelementos

Na Tabela 5.3 indicam-se os valores máximos e mínimos para cada um dos elementos químicos analisados assim como a indicação das amostras com maior e menor quantidade desse elemento, sendo ainda indicado o valor médio.

Tabela 5.3- Tabela de valor máximo e mínimo e a média dos valores para cada elemento e a correspondente amostra. \pm : Valor baixo do limite de deteção;

<i>mg.kg⁻¹</i>	<i>Máximo (código amostra)</i>	<i>Média</i>	<i>Mínimo (código amostra)</i>
<i>Ca</i>	55980,05 (Eqj)	21247,60	1851,76 (FeG)
<i>K</i>	74579,43 (Sab)	29912,22	2210,87 (Val)
<i>S</i>	15409,17 (Cav)	3219,92	847,52 (Bld)
<i>Si</i>	44595,36 (Cav)	2062,09	<LOD
<i>Cl</i>	66202,54 (Til)	14466,41	<LOD
<i>P</i>	19415,67(Til)	3586,50	<LOD
<i>Mo</i>	13,89(EPr)	11,62	8,97(Val)
<i>Sr</i>	226,34(Lar)	42,07	6,17(BdM)
<i>Rb</i>	98,92(CVm)	22,46	2,36(Ale)
<i>Zn</i>	163,33(Bet)	39,92	<LOD(Uxi)
<i>Cu</i>	53,85(Mil)	27,55	<LOD
<i>Fe</i>	1064,48 (QbP)	207,62	<LOD

5.4 Perfil químico elementar por família taxonómica

A verificação das famílias taxonómicas de cada amostras permitiu estabelecer, para as famílias com número de amostras significativo, um perfil químico elementar para cada uma dessas famílias. Com esse objetivo é apresentada a Tabela 5.4, onde, por cada família é indicado o seu perfil médio obtido para cada elemento químico.

Tabela 5.4- Perfil dos elementos químicos das famílias de plantas analisadas por ordem decrescente. >: maior que; >> muito maior que.

<i>Família</i>	<i>Nº. de amostras</i>	<i>Perfil médio</i>
<i>Asteraceae</i>	9	K > Ca > Cl > S > Si >> P > Fe >> Zn > Sr > Cu > Rb > Mo
<i>Apiaceae</i>	3	K > Ca > Cl >> S > Si >> P >> Fe >> Zn > Sr > Cu > Rb > Mo
<i>Fabaceae</i>	3	K > Cl > Ca >> P > S >> Si >> Fe > Sr > Zn > Cu > Rb > Mo
<i>Lamiaceae</i>	6	K > Ca > Cl >> P > S >> Si > Fe >> Zn > Sr > Cu > Rb > Mo
<i>Malvaceae</i>	4	K > Ca > Cl >> P > S >> Si >> Fe >> Sr > Zn > Cu > Rb > Mo
<i>Theaceae</i>	6	K >> Ca > S > Mn >> P > Cl > Si >> Fe > Rb > Zn > Cu > Sr > Mo

Para a validação destes perfis seria necessária uma ampla investigação e ampliação do número de amostras a estudo. A construção deste tipo de perfis poderia ser um instrumento fundamental para uma validação e verificação da identidade das plantas medicinais tornando-se uma mais-valia na prevenção a fraude económica e alimentar (Winkler *et al.*, 2020).

5.5 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais, (PCA), é uma análise estatística multivariada que projeta num referencial ortonormado, as variáveis e as amostras em estudo. Esta projeção é obtida com base numa transformação vetorial dos valores em estudo. Desta forma consegue-se, de uma forma gráfica, perceber quais as amostras que mais contribuem para cada uma das variáveis ou, de uma forma simplista, quais as que tem maiores concentrações desse elemento. Assim, amostras com maiores concentrações dos elementos apresentam uma proximidade ao vetor desse mesmo elemento

O PCA permite também verificar a existência de *clusters*, isto é, amostras que se podem correlacionar entre si numa base multivariada.

Para viabilizar a utilização desta técnica estatística manteve-se a separação entre micro e macro elementos, devido a diferença da ordem de grandeza dos valores, e foi utilizado o *software* R.

5.5.1 Macro elementos

A análise do gráfico PCA dos macro elementos (Figura 5.4- Gráfico de PCA dos macro elementos em estudo;; permite perceber que, para uma maioria de amostras, existe uma contribuição homogênea de cada uma das variáveis, tal fato gera a formação de um aglomerado, *cluster*, que se encontra assinalado no gráfico com uma circunferência. Todas as amostras dentro desse *cluster* apresentaram valores de variáveis com similares contribuições vetoriais, significando isto que que, em termos de macro elementos, terão um valor idêntico entre elas nos elementos químico em análise.

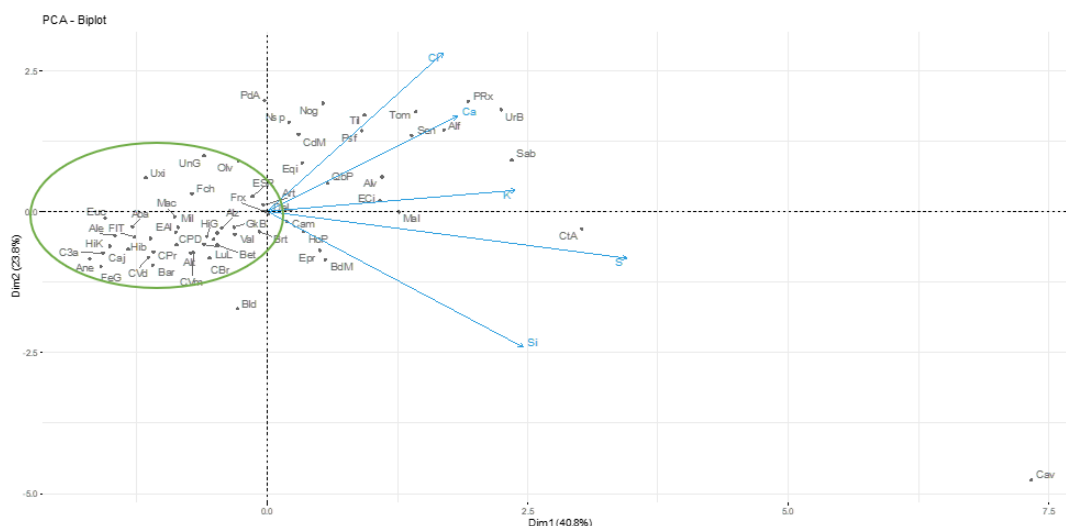


Figura 5.4- Gráfico de PCA dos macro elementos em estudo;

As amostras que se encontram fora desse *cluster* foram assim dispostas, no espaço vetorial do gráfico, por conta de maior presença de algum elemento químico na sua composição elemental. Como tal é possível perceber a elevada presença de alguns elementos químicos em determinadas amostras ao analisar a sua posição relativa no gráfico.

Dessa análise pode-se destacar a posição da amostra de cavalinha (Cav) onde uma elevada quantidade de silício (Si) e de enxofre (S) a colocam numa das extremidades do gráfico.

5.5.2 Microelementos

O processo de PCA aplicado aos microelementos resultou no gráfico da Figura 5.5.

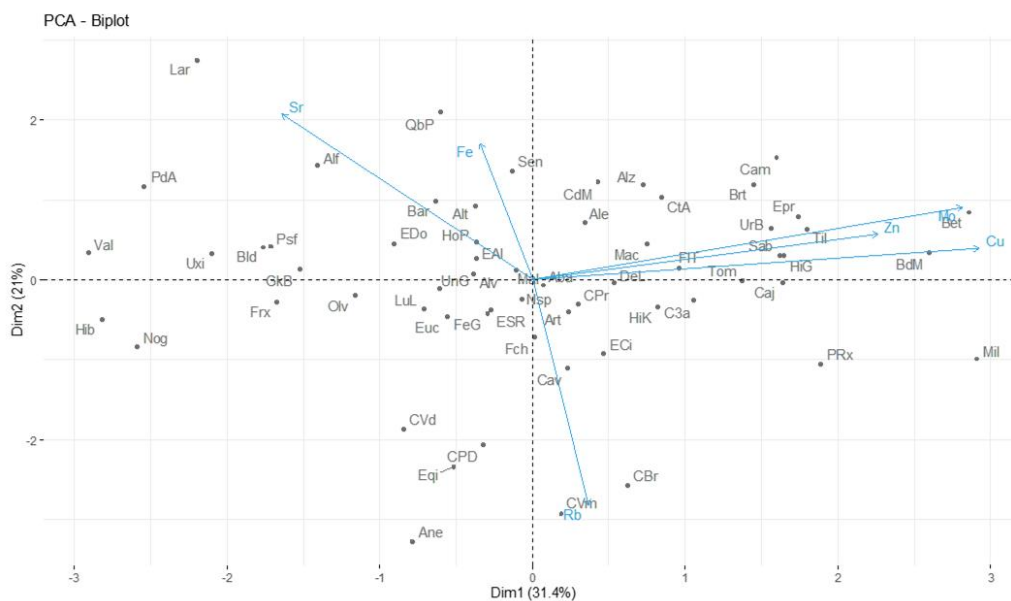


Figura 5.5- Gráfico PCA dos microelementos em estudo

Este gráfico, mais disperso que o referente aos macro elementos, permite deduzir uma maior diferença na concentração de cada elemento nas amostras, não permitindo a definição de um *cluster*. No entanto, esta dispersão, permite perceber que, amostras como o quebra-pedras (QbP), e bardana (Bar) apresentam uma quantidade significativa de ferro (Fe). Amostras como as barbas de milho (BdM) a bétula, (Bet) e o milefólio (Mil) surgem com significativa presença de cobre (Cu) e zinco (Zn)

A análise de PCA, dos micros e macro elementos, induziu a que fosse realizada uma análise de *cluster*.

5.6 Classificação hierárquica.

Por forma a estabelecer uma correlação entre as amostras foi realizada uma análise hierárquica: uma análise multivariada que pretende mostrar, por meio de um dendrograma, uma proximidade entre as amostras.

O objetivo desta análise é estabelecer um grau de correlação entre as amostras tendo em conta todas as variáveis em estudo. Esta análise foi realizada em Software R, pelo método Ward, e foi realizado para as amostras e para os elementos químicos mantendo-se a separação entre macro e microelementos e com a identificação de 6 *clusters*.

5.6.1 Classificação hierárquica por amostras

Os dendrogramas desta classificação são apresentados, para os macro elementos, na Figura 5.6 e, para os microelementos, Figura 5.7.

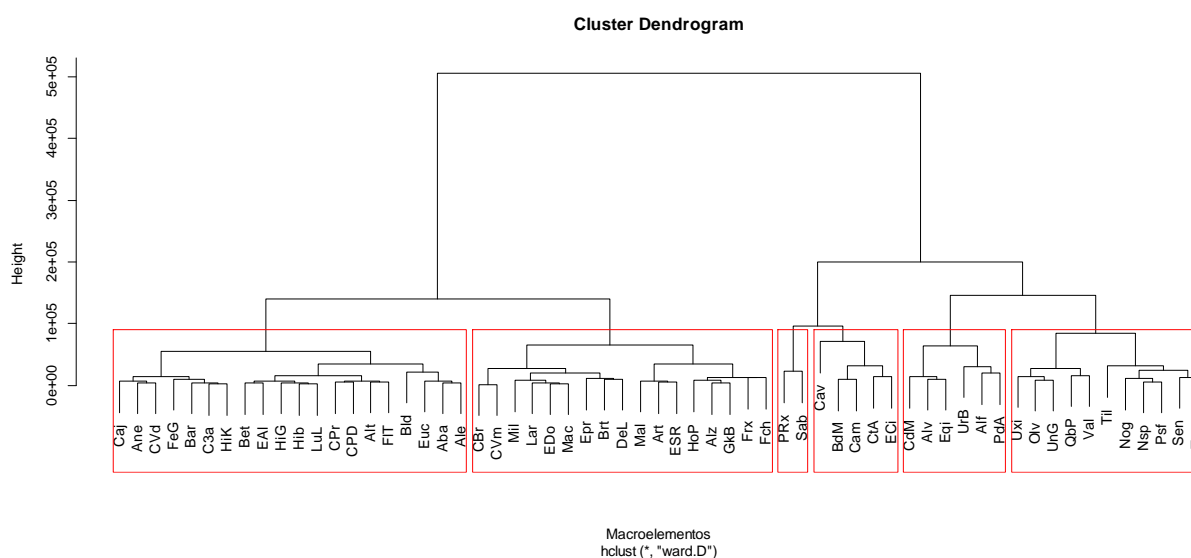


Figura 5.6- Dendrograma de Classificação Hierárquica, pelo método Ward, para os Macro elementos, com a identificação de 6 clusters.

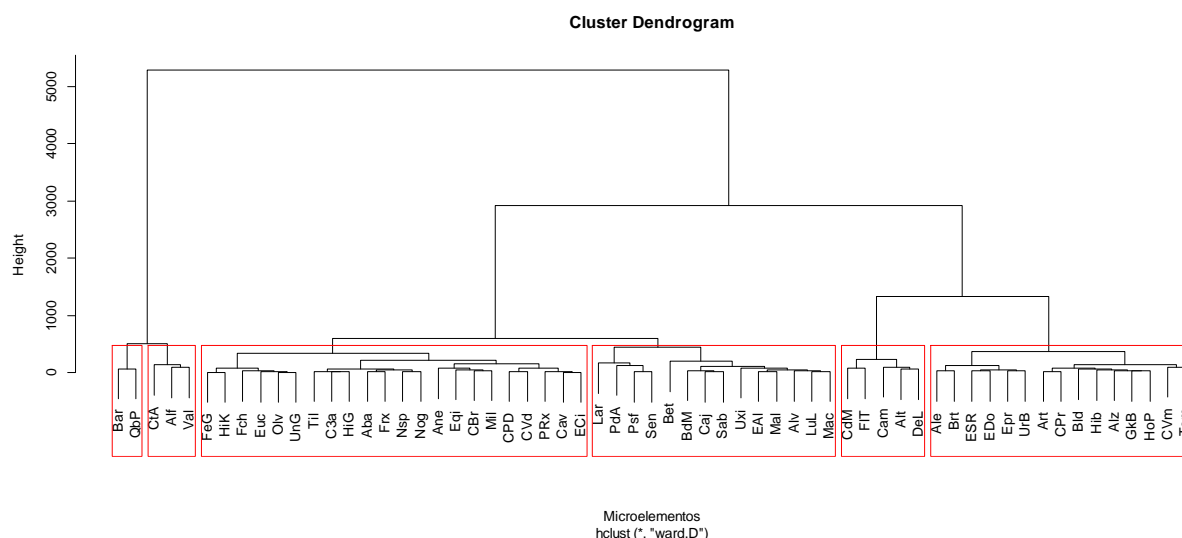


Figura 5.7-Dendrograma de Classificação Hierárquica, pelo método Ward, para os Microelementos, com a identificação de 6 clusters.

Ao classificar hierarquicamente as amostras foi possível observar que plantas com alegações terapêuticas idênticas se encontram nos mesmos *clusters*, nomeadamente o caso das plantas medicinais com propriedades *drenantes* e/ou *diuréticas* e plantas relacionadas com a função hepática.

Dentro das plantas *drenantes* e *diuréticas*, é possível verificar que a cavalinha (Cav), as barbas de milho (BdM) e a centelha asiática (CtA) são colocadas no mesmo *cluster* quanto ao seu conteúdo de macro elementos (Figura 5.8 a). Na análise aos microelementos verifica-se que no mesmo *cluster* podem ser encontradas a amostra de barbas de milho e a amostra de bétula (Bet), planta igualmente com propriedades *drenantes* e *diuréticas* (Figura 5.8 b).

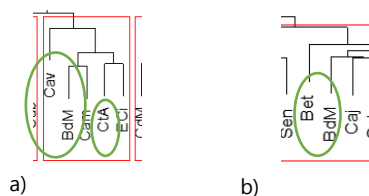


Figura 5.8- Cluster com plantas com propriedades drenantes e diuréticas em destaque; a) macro elementos, b) microelementos;

Em relação às plantas com alegações fitoterapêuticas relacionadas com a função hepática, é possível, ao analisar os seus macro elementos, observar que as amostras de alcachofra (Alf), cardo-mariano (CdM) e pau-d'arco (PdA) encontram-se no mesmo *cluster*, Figura 5.9 a). Nos micronutrientes encontramos no mesmo *cluster* as amostras de cardo-mariano (CdM), dente-de-leão, (DeL) e de fel-da-terra (FIT), Figura 5.9 b).

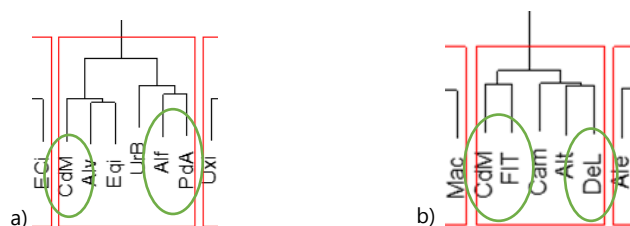


Figura 5.9-Cluster com plantas com propriedades relacionadas com a função hepática em destaque; a) macro elementos, b) microelementos;

Pode-se assim evidenciar uma potencial correlação entre a indicação fitoterapêutica e o conteúdo químico elementar de cada amostras. Ao comprovar-se esta correlação, que só será possível com maior e mais alargada investigação, poder-se-á comprovar que a presença, de certos elementos químicos, terá implicação fitoterapêutica e não apenas a presença dos compostos orgânicos.

Uma outra evidencia obtida a partir dos dendrogramas está relacionada com a proximidade taxonómica entre as amostras.

Constata-se que as amostras de *Hypericum androsaemum* L. (HiG) e de *Hypericum perforatum* L. (HiK), que pertencendo ao mesmo género, não são afastadas na classificação hierárquica, estando inseridas no mesmo *cluster* nos macro e nos microelementos.

Nesta linha de raciocínio, procurou-se verificar se amostras pertencentes à mesma família poderiam estar reunidas nos mesmos *clusters*. Essa análise encontra-se compilada na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Tabela síntese da correlação clusters vs Famílias; 1-6: número do cluster; M: Macro elementos; m: Microelementos; N°: Número de Amostras de cada Família

		1		2		3		4		5		6	
	N°	M	m	M	m	M	m	M	m	M	m	M	m
<i>Asteraceae</i>	9	1	1	4	1	-	2	1	1	3	3	1	1
<i>Lamiaceae</i>	6	1	-	2	-	-	-	1	-	1	-	1	5
<i>Theaceae</i>	6	4	-	2	-	-	4	-	-	-	-	-	2
<i>Malvaceae</i>	4	2	-	1	-	1	1	-	1	-	1	-	1
<i>Apiaceae</i>	3	-	-	2	1	-	1	1	-	-	-	-	1
<i>Fabaceae</i>	3	2	-	-	-	-	1	-	2	-	-	1	-

Ao analisar os dados da tabela foi possível perceber:

- Das nove amostras pertencentes a família das *Asteraceae*, existem, ao nível dos macro elementos, 2 *clusters* com 4 e 3 amostras e, ao nível dos microelementos, estamos perante 2 *clusters* com 2 e 3 amostras.
- Das seis amostras pertencentes a família *Lamiaceae*, embora se note uma maior dispersa ao nível dos macro elementos, ao nível dos microelementos essa dispersão é invertida e surgem 5 amostras reunidas no mesmo *cluster*.
- As seis amostras pertencente a família das *Theaceae* surgem, ao nível dos macro elementos, com 4 amostras reunidas no mesmo *cluster* enquanto, nos microelementos, embora em *clusters* diferentes, verifica-se igual distribuição.

Estes dados poderão corroborar a ideia inicial da correlação entre famílias taxonómicas e o conteúdo químico elementar das plantas medicinais.

5.6.2 Classificação hierárquica por Elementos Químicos

A classificação hierárquica por elemento químico devolveu resultados que já eram evidenciados na análise de PCA. Nos dendrogramas (Figura 5.10) é possível deduzir algum potencial de correlação entre os elementos.

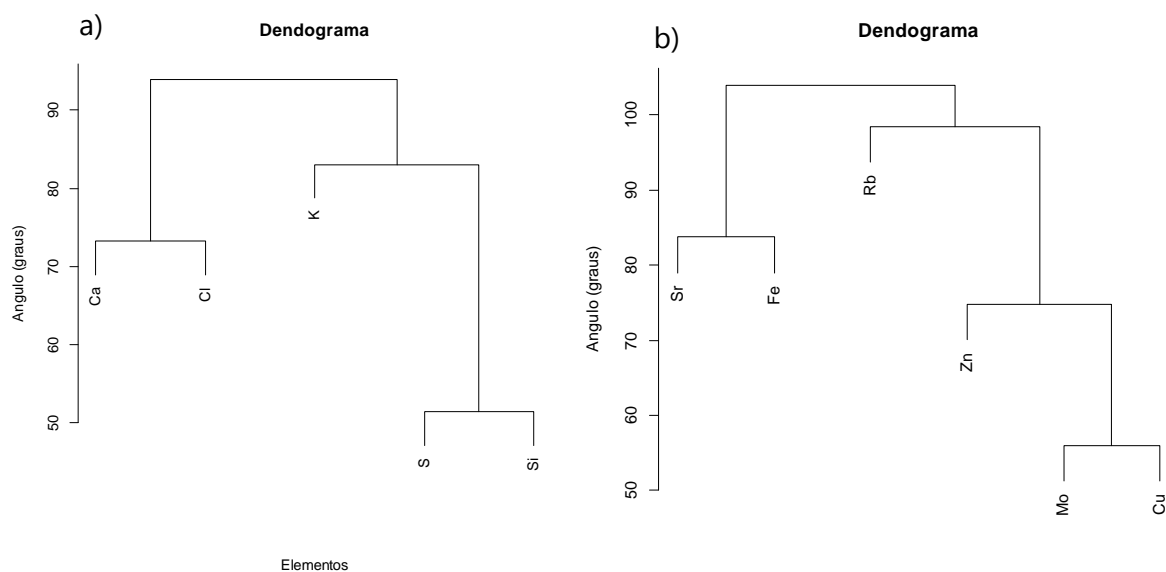


Figura 5.10- Dendrograma de classificação hierárquica por elemento químico: a) macro elementos, b) microelementos

Ao nível dos macro elementos o cálcio (Ca) e o cloro (Cl) assim como o enxofre (S) e o silício (Si) e destes dois com o potássio (K).

Nos microelementos pode-se estabelecer correlação entre o estrôncio (Sr) e o ferro (Fe), o molibdênio (Mo) e o Cobre (Cu), sendo que estes dois se relacionam com o zinco (Zn) sendo que este conjunto se relaciona, por fim, com o rubídio (Rb).

5.7 Análise do grupo de amostras provenientes da *Camellia sinensis* L.

No seguimento do trabalho de análise de dados revelou-se pertinente e necessário a reflexão mais demorada sobre algumas das amostras em estudo nomeadamente as provenientes da *Camellia sinensis* L. .

Desta planta foram analisadas 6 amostras diferentes que, embora sejam provenientes da mesma planta, têm, não só origem em partes diferentes da planta, como processos tecnológicos que distinguem essas amostras e que são explicitados (Tabela 5.6).

Tabela 5.6- Matéria-prima e processos tecnológicos utilizados na produção dos diversos tipos de infusões de chás.

	<i>Matéria-Prima</i>	<i>Processos tecnológicos</i>
<i>Chá de 3 anos</i>	Galhos e folhas mais antigas	Dissecação
<i>Chá Verde</i>	Brotos e folhas novas	Dissecação e baixa oxidação
<i>Chá Vermelho</i>	Brotos e folhas novas	Fermentação com <i>Streptomyces cinereus</i>
<i>Chá Branco</i>	Brotos e folhas novas	Dissecação não oxidativa
<i>Chá Preto</i>	Brotos e folhas mais velhas	Dissecação e elevada oxidação
<i>Chá Preto desteinado</i>	Chá Preto	Diminuição do teor de teína por processo químico (dióxido de carbono em fase supercrítica)

Compilando os dados específicos das amostras desta planta na Tabela 5.7 e no gráfico da Figura 5.11, para uma melhor análise.

Tabela 5.7- Teores médios expressos em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para as amostras obtidas a partir de *Camellia sinensis*.

	C3a	CBr	CPr	CPD	CVd	CVm
Ca	6591,25±190,60	5909,42±192,91	9685,59±203,35	12508,15±255,42	5633,18±175,85	7378,57±191,01
K	18914,49±217,98	33043,02±340,45	21706,00±211,71	25845,43±302,63	23451,21±282,49	33116,97±252,68
S	1506,00±65,97	3730,42±77,77	2704,66±65,35	2820,27±68,43	2767,58±68,93	3005,46±65,78
Cl	572,61±27,69	627,71±23,04	340,72±21,21	471,14±21,33	427,03±21,68	630,32±22,63
P	<LOD	1217,48±57,05	499,56±51,14	346,77±45,83	396,83±48,35	860,07±52,85
Mo	12,10±1,56	11,03±1,31	11,37±1,38	10,75±1,36	10,62±1,42	10,37±1,62
Sr	29,93±1,25	13,65±0,81	37,72±1,22	27,88±1,07	13,95±0,89	21,33±1,16
Rb	22,60±1,32	81,50±1,85	27,91±1,26	69,21±1,80	53,04±1,67	98,92±2,49
Zn	39,57±4,47	52,70±3,92	26,10±3,54	28,24±3,50	24,60±3,58	35,18±4,40
Cu	40,90±8,14	30,83±5,99	38,90±6,76	26,81±6,35	17,92±6,62	35,05±7,79
Fe	39,93±20,72	0,00±20,85	175,31±19,08	109,08±19,55	102,46±19,48	182,04±21,79
Mn	805,73±63,37	1588,32±66,06	1400,15±64,17	3064,43±86,56	2410,94±79,74	817,41±54,18

C3a: Chá de 3 Anos; CBr: Chá Branco; CPr: Chá Preto; CPD: Chá Preto Desteinado; CVd: Chá Verde; CVm: Chá Vermelho; < LOD: valor inferior ao limite de detecção.

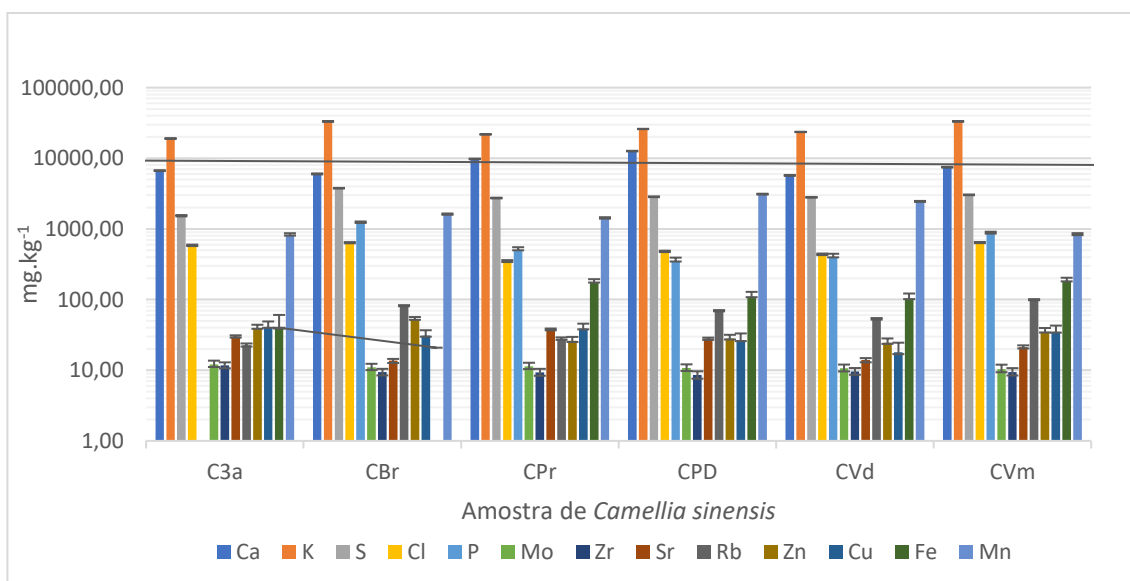


Figura 5.11- Gráfico de barras do conteúdo químico elementar para as amostras de *Camellia sinensis*. C3a: Chá de 3 Anos; CBr: Chá Branco; CPr: Chá Preto; CPD: Chá Preto Desteinado; CVd: Chá Verde; CVm: Chá Vermelho; **Nota:** escala logarítmica.

A análise dos dados da Tabela 5.7 e do gráfico da Figura 5.11 permite perceber uma divergência do seu conteúdo químico elementar. Esta divergência já era observada nos dendrogramas e na análise de PCA de micro e macro elementos para a totalidade das amostras.

Ao refazer as análises de multivariada sobre estas amostras, PCA (Figura 5.12) e classificação hierárquica (Figura 5.13), torna-se evidente a divergência do conteúdo químico elementar.

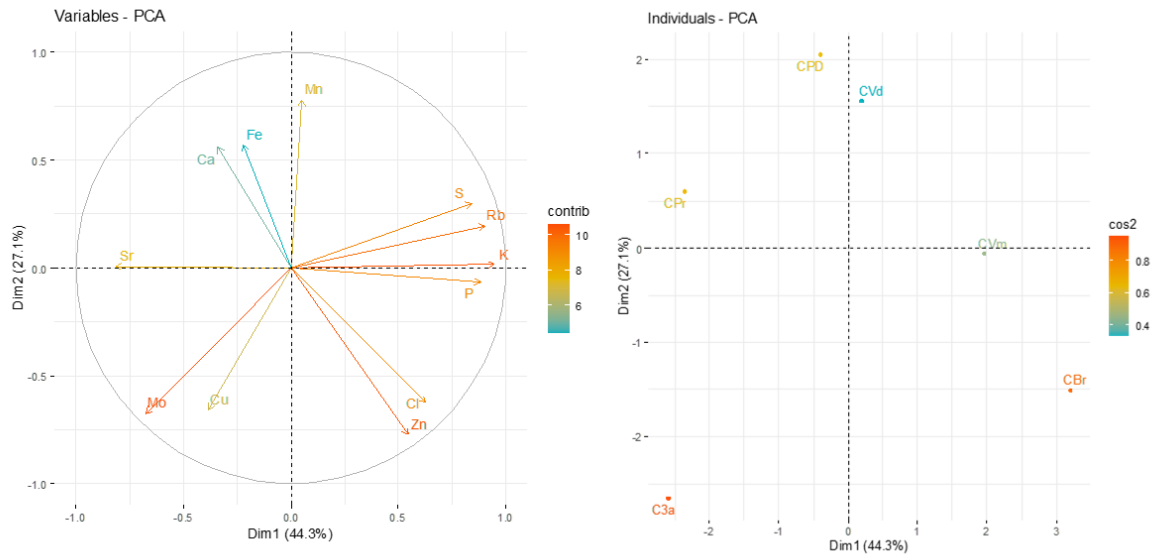


Figura 5.12- Gráficos da análise de PCA para as amostras de *Camellia sinensis* de micro e macro elementos e de amostras.

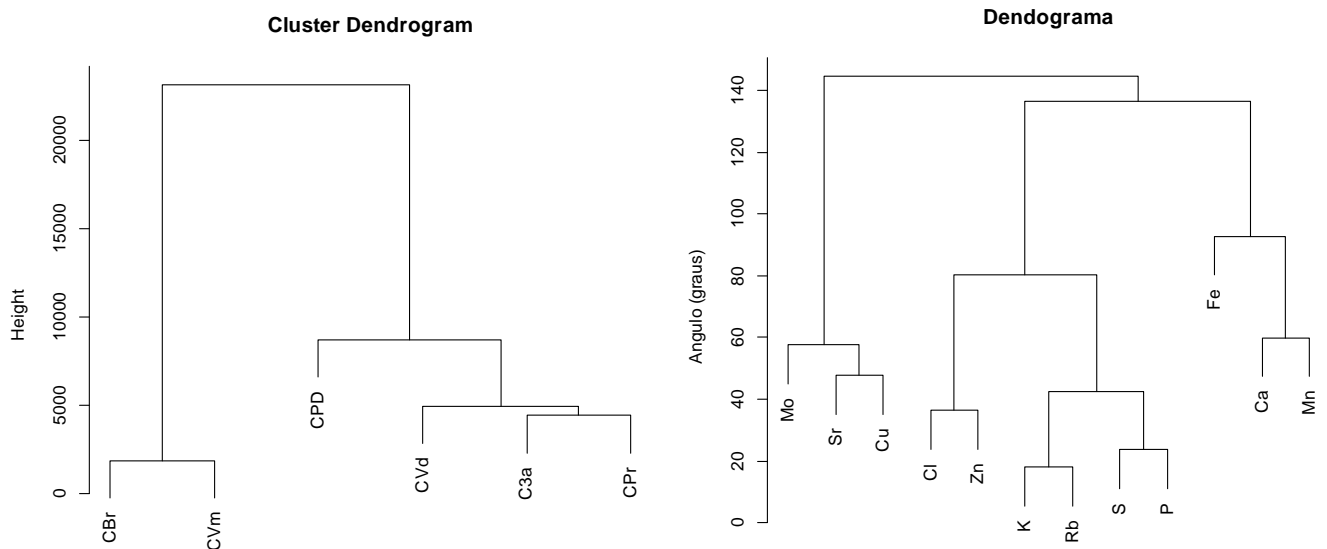


Figura 5.13- Dendrograma para as amostras de *Camellia sinensis* de micro e macro elementos e de amostras.

Uma das causas para esta diferença poderá estar relacionada com os processos tecnológicos envolvidos na produção de cada amostra, não sendo de excluir alguma divergência resultante da localização geográfica e conteúdo mineral dos solos.

As amostras provenientes de *Camellia sinensis* são, do total das amostras analisadas, as únicas que apresentam um teor de manganês superior ao limite de deteção da metodologia, indicado a 85 mg.kg⁻¹. Podendo ser uma fonte deste micronutriente do qual a toma diária está definida como 2 mg.dia⁻¹.

No entanto, se se realizar uma infusão com estas amostras de *Camellia sinensis*, terá de se ter em conta as taxas de transferência do elemento para a água da infusão. Essa transferência, por não ser total, faz diminuir os valores de manganês como se pode verificar na Tabela 5.8 onde, com recurso as taxas de transferência fornecida pela literatura, pode-se estabelecer a quantidade prevista de manganês por cada grama de dois tipos de chá analisados.

Tabela 5.8- Taxa de difusão e doses diárias de manganês no chá verde e no chá preto

	Mn (mg.kg ⁻¹)	Taxa de difusão (%)	Infusão (mg.kg ⁻¹)	% dose diária por grama	
<i>Chá verde</i>	805,73	19,91	160,42	8,02	(Gallaher <i>et al.</i> , 2006)
<i>Chá Preto</i>	1400,15	26,2%	366,84	18,34	(Dambiec <i>et al.</i> , 2013)

Observando que a maior concentração de manganês foi detetada na amostra de chá preto desteinado com 3064,63 mg.kg⁻¹ e assumindo a taxa de difusão do chá preto fornecido pela bibliografia de 26,2% (Dambiec *et al.*, 2013) esta amostra poderá fornecer uma quantidade de 802,88 mg.kg⁻¹. Uma saqueta desta amostra contem aproximadamente 1,7g de chá preto desteinado o que indica que uma chávena deste chá terá um conteúdo aproximado de 1,36 mg de manganês, 70% da dose diária de referência deste elemento químico. Segundo o Regulamento da União Europeia N.º 1169/2011 relativo à prestação de informação aos consumidores sobre os géneros alimentícios (Parlamento Europeu, 2011), pode-se afirmar que esta infusão é rica em manganês.

No sentido de obter uma validação dos resultados obtidos foi feita uma comparação entre os dados obtidos e dados obtidos junto de fontes bibliográficas.

Tabela 5.9- Tabela de comparação percentual entre os dados obtidos neste trabalho e os dados disponibilizados por fontes bibliográficas.

	Ca	K	S	P	Mo	Sr	Rb	Zn	Cu	Fe	Mn	
<i>CBr</i>	-114%	-57%	-8%	81%	-19245%	-52%	-54%	0%	-222%	-	0%	(Ye <i>et al.</i> , 2017)
<i>CPr</i>	-53%	-25%	-	82%	-	-	-	-	-106%	-131%	3%	(Garbowska <i>et al.</i> , 2017)
<i>CVd</i>	-2%	-76%	-	83%	-	-	-	-	-39%	0%	-80%	
<i>CVm</i>	-34%	-95%	-	72%	-	-	-	-	-140%	-41%	-54%	

- x%: valor de concentração da bibliografia inferior aos dados obtidos; 0%: concentrações semelhantes; x%: valor de concentração da bibliografia superior aos dados obtidos; C3a: Chá de 3 Anos; CBr: Chá Branco; CPr: Chá Preto; CPD: Chá Preto Desteinado; CVd: Chá Verde; CVm: Chá Vermelho;

Esta análise comparativa demonstra uma tendência geral de os dados obtidos neste trabalho serem superiores aos obtidos em outros estudos. No entanto existem elementos em amostras com concentrações idênticas, caso do manganês nas amostras de chá branco e chá preto; o zinco no chá branco; e o cálcio no chá verde.

5.8 Potencial fitoterapêutico

Para além do manganês, abordado no capítulo anterior, houve outros elementos químicos cuja concentração detetada poderá apresentar um potencial fitoterapêutico. O silício e o crómio são dois desses elementos.

5.8.1 Silício

Ao avaliar os dados referente ao silício pode-se constatar que as amostras com mais presente deste elemento são provenientes de plantas com alegações fitoterapêuticas como indutoras de diurese ou estão relacionadas com a função renal.

Observando os dados (Tabela 5.10) e o gráfico (Figura 5.14) pode-se observar que a cavalinha (Cav), boldo (Bld), erva-príncipe (Epr), centelha asiática (CtA), quebra-pedras (QbP), bardana (Bar), lúcia-lima (LuL) e hibisco (Hib)

Tabela 5.10- As 10 Amostras com maior conteúdo em silício, respetivo valor em mg.kg^{-1} e em percentagem.

Amostras	Valor (mg.kg^{-1})	% de Si
Cav	44595,36	4,46
Bld	15551,54	1,56
Epr	8093,07	0,81
Val	7120,24	0,71
CtA	4630,89	0,46
QbP	3907,96	0,39
Bar	2960,72	0,30
LuL	2596,34	0,26
Hib	2180,31	0,22
Eqi	2173,05	0,22

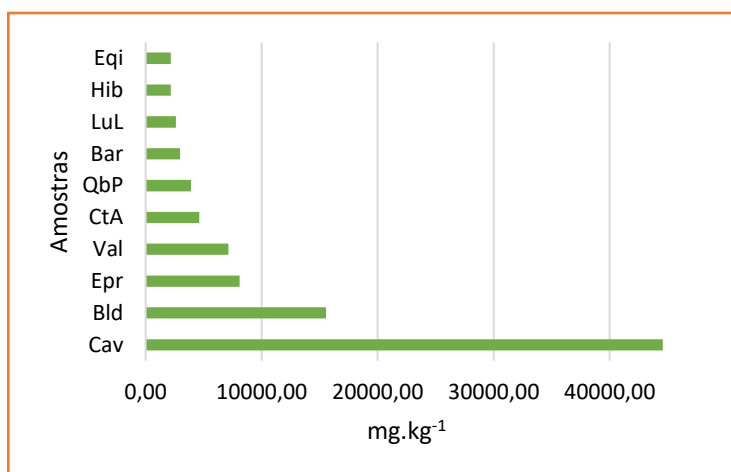


Figura 5.14- Gráfico do conteúdo de silício para as amostras com maior conteúdo em silício.

A amostras de valeriana (Val) é incluída nas amostras com maior conteúdo em silício, no entanto este valor será resultado da contaminação com elementos pétreos e de solo. Esta situação será de novo abordada na secção de segurança alimentar neste mesmo capítulo.

5.8.2 Crómio

Das amostras analisadas somente 3 apresentavam um valor superior ao limite de deteção da metodologia para o crómio: a Carqueja, a Perpétua-roxa e o Sene

A carqueja (*Pterospartum tridentatum* (L.) Willk.) apresenta um valor de crómio (Cr) de $41,83 \text{ mg.kg}^{-1}$. Este valor indica que, na ingestão de 1 g.dia^{-1} desta planta, será fornecida uma dose ligeiramente superior à dose de ingestão diária de crómio, que se encontra estabelecida em $40 \text{ }\mu\text{g.dia}^{-1}$ (Asbaghi *et al.*, 2020).

Este dado poderá validar a alegação fitoterapêutica da infusão de carqueja de ser benéfica para a manutenção de normais valores de glucose, sendo essa propriedade conferida pelo crómio como recentes estudos e metanálises têm comprovado, em concreto em situações de diabetes do Tipo II (Asbaghi *et al.*, 2020; San Mauro-Martin *et al.*, 2016).

A amostra de Sene (Sen) apresentava um valor de 33,88 mg.kg⁻¹, no entanto a presença de senósitos e a sua ação laxativa ou purgativa inviabiliza o seu recurso como fonte de crómio.

A amostra de Perpétua-roxa (PRx) apresenta um valor de 19,07 mg.kg⁻¹.

5.9 Comparação dos resultado obtidos com a bibliografia disponível

A metodologia de XRF é uma técnica cada vez mais utilizada como técnica analítica em amostras biológicas. No entanto outras técnicas, como a *Espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente* (ICP-AES), mantém-se como a metodologia padronizada para a quantificação de elementos químicos em amostras biológicas.

Com o objetivo de ter uma precepção clara entre os dados obtidos neste trabalho e os dados obtidos por ICP-AES e obtidos junto da bibliografia disponível.

Recorreu-se a três artigos de referência e, com esses dados, foi feita a variação percentual com os dados obtidos por XRF para as amostras referenciadas. Esse percentual é apresentado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11- Tabela de comparação percentual entre os dados obtidos e dados de artigos de referência. 0%= valor de ICP-AES igual ao valor de XRF; -X% = percentagem negativa para valor de ICP-AES inferior ao obtido por XRF; X%= percentagem positiva para valores de ICP-AES superiores aos obtidos por XRF; ICP-AES: Espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente; *Continua na página seguinte.*

		(Ozyigit et al., 2017)	(Chizzola, 2012)	(Özcan & Akbulut, 2008)		(Ozyigit et al., 2017)	(Chizzola, 2012)	(Özcan & Akbulut, 2008)
<i>Abacateiro</i>	Ca	-51%			<i>Centelha asiática</i>	Cu		-47%
	K	-62%				Fe		5%
	Cu	-98%				Zn		115%
	Fe	4%			<i>Chá Verde</i>	Ca	-46%	
	Zn	-81%				K	-71%	
				Cu		-70%		
				Fe		66%		
<i>Alcachofra</i>	Ca	-95%			Zn	-57%		
	K	-43%						
	Cu	-92%	-61%					

Análise Química Elementar de Plantas Medicinais Usadas em Infusões por Fluorescência de Raios X: Uma Perspetiva Fitoterapêutica

		(Ozyigit <i>et al.</i> , 2017)	(Chizzola, 2012)	(Özcan & Akbulut, 2008)		(Ozyigit <i>et al.</i> , 2017)	(Chizzola, 2012)	(Özcan & Akbulut, 2008)
	Fe	-93%	-85%		Mn	257%		
	Zn	-35%	-3%					
<i>Alecrim</i>	Ca	-54%	-48%	-53%	<i>Dente-de-leão</i>	Ca	-56%	28%
	K	-64%	34%	-29%		K	-39%	22%
	Cu	-99%	-83%	-91%		Cu	-66%	-59%
	Fe	-65%	72%	13%		Fe	-55%	-1%
	Zn	-55%	-42%	21%		Zn	-60%	-75%
<i>Alfazema</i>	Ca	-76%	-51%		<i>Equinacea</i>	Ca	-79%	
	K	-68%	-7%			K	-70%	
	Cu	-91%	-77%			Cu	-39%	
	Fe	-4%	-23%			Fe	664%	
	Zn	-54%	-8%			Zn	65%	
<i>Camomila</i>	Ca			-50%	<i>Erva-Cidreira</i>	Ca	-66%	-53%
	K			-82%		K	-84%	-67%
	P			287%		P		241%
	Cu			-95%		Cu	-98%	-68%
	Fe			-73%		Fe	-21%	602%
	Zn			-62%		Zn	-83%	-58%
<i>Erva-doce</i>	Ca		-84%	-62%	<i>Laranjeira</i>	Ca	-67%	
	K		-87%	-55%		K	-78%	
	Cu		-85%	-71%		Cu	-97%	
	Fe		-96%	644%		Fe	18%	
	Zn		-92%	-45%		Zn	64%	
<i>Espinheiro Alvar</i>	Cu		-72%		<i>Milefólio</i>	Ca	-5%	-15%
	Fe		-47%			K	-79%	-91%
	Zn		380%			Cu	-99%	-83%
						Fe	246%	86%
<i>Eucalipto</i>	Cu		-61%			Zn	-82%	-59%
	Zn		98%					
					<i>Nogueira</i>	Ca	-74%	
<i>Funcho</i>	Ca	-65%				K	-91%	
	K	-56%				Fe	18%	
	Cu	-88%				Zn	-36%	
	Zn	-45%						
					<i>Oliveira</i>	Ca	-36%	

		(Ozyigit <i>et al.</i> , 2017)	(Chizzola, 2012)	(Özcan & Akbulut, 2008)		(Ozyigit <i>et al.</i> , 2017)	(Chizzola, 2012)	(Özcan & Akbulut, 2008)
<i>Ginkgo Biloba</i>	Ca	-52%			K	-80%		
	K	-92%			Cu	-96%		
	Cu	-97%			Zn	-30%		
	Fe	93%						
	Zn	-36%			<i>Tília</i>	Ca		62%
						Cu		-79%
				Fe			314%	
<i>Hiperião Kneip</i>	Ca	-72%			Zn		9%	
	K	-75%						
	Cu	-97%			<i>Urtiga Branca</i>	Ca	-86%	
	Zn	-72%				K	32%	
				Cu		-89%		
				Fe		-57%		
<i>Hortelã Pimenta</i>	Ca		-17%	-82%	Zn	-83%		
	K		-40%	-41%				
	P			1340%				
	Cu		-27%	-71%				
	Fe		85%	13%				
	Zn		22%	-26%				

A observação destes valores indica que, de uma forma geral, os valores obtidos por XRF são superiores aos valores obtidos por ICP-AES. As maiores divergências podem ser observadas no ferro (Fe) onde a diferença chega a ser de 1072% nas amostras de erva-cidreira.

No entanto, estas divergências de valores surgem também quando se comparam estudos que recorreram a idênticas metodologias: como é o caso de ICP-AES.

Tal facto sugere que a divergência não seja somente originada pelas metodologias utilizadas, mas poderá ser resultante de fatores biológicos e/ou ambientais. O conteúdo mineral dos solos, a presença de contaminação natural ou antropogénica, utilização de fertilizantes e pesticidas, condições climatéricas, são alguns dos fatores que podem justificar que plantas iguais apresentem uma diferença significativa do seu conteúdo elementar.

5.10 Transferência de elementos químicos para a solução

As amostras utilizadas neste trabalho, embora possam ser utilizadas como matéria-prima para a produção de cápsulas ou comprimidos, são usadas na produção de infusões em ambiente doméstico.

A análise de XRF realizada incidu sobre a matéria-prima e, naturalmente, a presença dos elementos químicos nas infusões diferem das quantidades presentes na matéria-prima. A solubilidade dos elementos químicos, aliada à própria estrutura vegetal das plantas faz com que não haja um total solubilidade e conseqüente passagem dos elementos químicos da amostra para a água.

Este fator terá que se ter em consideração, não só para a validação de alegações nutricionais, assim como para situações de contaminantes: uma amostra poderá apresentar uma concentração elevada de um elemento químico, mas este não ser transcolado da matéria vegetal para a solução.

A Tabela 5.12 mostra algumas taxas de transferência de elementos químicos aquando da realização de uma infusão segundo os métodos tradicionais de produção.

Tabela 5.12- Taxa de transferência (%) de Ca, Mg, K, Cu, Fe e Zn em alguma plantas medicinais.

	Ca	Mg	K	Cu	Fe	Zn	
<i>Bétula</i>				17,9	4,7	57,8	(Chizzola, 2012)
<i>Dente-de-leão</i>	22,5	40,2	71,8	59,3	41,7	39,2	
<i>Equinácea</i>	25,7	44,7	80,7	44,4	6,4	44,7	
<i>Espinheiro Alvar</i>				15,2	10,2	50,5	
<i>Hortelã-pimenta</i>	23	48,7	80,6	36,3	6,8	34,4	
<i>Sene</i>	57	50					
<i>Tília</i>	78	43		40	1,1	32,8	
<i>Cavalinha</i>	11	26		30	7,8	26	(Oluyemisi & Anke, 1998)
<i>Erva Cidreira</i>	15	35		59	3,5	19	
<i>Funcho</i>	28	59		30	2,2	17	
<i>Hortelã-pimenta</i>	13	26		30	2,1	12	
<i>Milefólio</i>	22	58		47	6,8	19	
<i>Valeriana</i>	22	48		23	5,0	18	
<i>Chá verde</i>	7,77	33,68	69,24	34,65	8,83	40,54	(Gallaher et al., 2006)
<i>Chá verde desteinado</i>	6,72	27,11	70,80	26,00	6,40	30,53	

<i>Dente-de-leão</i>	22,52	40,22	71,82	33,32	4,94	29,92
<i>Equinacea</i>	25,74	44,72	80,70	44,44	6,43	44,72
<i>Hortelã-pimenta</i>	22,95	48,70	80,64	36,31	6,84	34,43

A análise destes valores permite verificar que a migração dos elementos químicos apresenta discrepância não só entre plantas diferentes, mas dentro das próprias espécies. Foi a essa mesma conclusão que Pohl *et al.*, (2016) chegaram na sua metanálise, do qual é apresentado uma síntese na Tabela 5.13.

Tabela 5.13- Taxas de difusão segundo Pohl *et al.*, (2016) dos principais elementos analisados.

	Concentração na planta ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração na infusão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Taxa de difusão (%)
<i>Ca</i>	7,72-1,62x10 ⁵	0,01-572	0,7-64,2
<i>Cr</i>	<0,005-21,0	<0,0003-0,35	1,6-80,0
<i>Cu</i>	0,005-64,0	0,002-0,80	1,9-87,7
<i>Fe</i>	0,19-2,32x10 ³	0,0002-21,4	0,3-80,0
<i>K</i>	3,94-2,67x10 ⁵	2,88-852	10,0-99,0
<i>Mn</i>	0,07-1,78x10 ³	0,003-8,90	2,3-98,0
<i>Mo</i>	0,02-0,8	<0,0003	6,6-7,1
<i>P</i>	1,98-5,80x10 ³	0,08-111	0,8-58,8
<i>S</i>	(1,62-2,21) x10 ³	18,1-28,8	-
<i>Sr</i>	0,19-212	0,001-2,34	2,5-93,8
<i>Zn</i>	0,016-640	0,017-5,30	2,5-87

As razões apontadas pelo mesmo estudo para essas divergências serão decorrentes, não só de alterações dos cultivares ou subespécies e do conteúdo mineral do solo, mas também da forma de produção da infusão como fator determinante das taxas de difusão dos elementos químicos para a água.

Um outro fator que afeta a eficácia da transferência de elementos químicos é a área de contacto entre a planta e o líquido. Esta área de contacto está diretamente ligada às dimensões da planta: se a planta usada apresentar pedaços maiores mais dificilmente se dará a difusão dos elementos químicos, se, ao contrário, a planta se encontrar pulverizada mais facilmente se verificará a difusão.

5.11 Metais pesados

O arsénio, crómio, cádmio, mercúrio, níquel e chumbo, como anteriormente referido, são elementos que poderão estar presentes e em certas concentrações, tornam-se potencial e especialmente perigosos para a saúde humana.

Destes elementos químicos só o crómio foi detetado nas amostras de carqueja, perpétuas roxas e sene, como referido anteriormente. Os restantes elementos, embora não tenham sido detetados por XRF, não significa que estejam ausentes, podendo isso sim estar em concentrações inferiores ao limite de deteção do aparelho.

O limite máximo da presença destes metais pesados nas plantas medicinais é regulamentado por diversa legislação sintetizada na Tabela 5.14, tabela na qual se encontra os limites de deteção da metodologia utilizada neste trabalho, limites esses indicados pelo fabricante do aparelho de RXF (Thermo Scientific, 2010b).

Tabela 5.14- Quadro resumo da legislação de diversos países e associações comparado com o limite de deteção da metodologia utilizada, adaptado de Kosalec *et al.*, (2009) e de Ozyigit *et al.*, (2017).

mg.kg ⁻¹	As	Pb	Cd	Cr	Hg	Cu
<i>Limite de deteção da metodologia usada</i>	7	5	10	10	6	12
<i>Regulamentação União europeia</i>		3	1		0,1	
<i>WHO</i>		10	0,3			
<i>Canada</i>	5	10	0,3	2	0,2	
<i>China</i>	2	10	1		0,5	
<i>Malásia</i>	5	10			0,5	
<i>Coreia do Sul</i>						
<i>Singapura</i>	5	20			0,5	150
<i>Tailândia</i>	4	10	0,3			
<i>Farmacopeia dos E.U.A.</i>			0,5			
<i>Farmacopeia U.E.</i>		5	1			

Pode-se verificar que os limites regulamentares da presença destes elementos químicos se encontram abaixo do limite de deteção do aparelho, como tal, a metodologia

utilizada mostra-se pouco adequada para verificar se as concentrações destes elementos serão superiores ao estipulado pela legislação, embora para outros elementos (macro ou microelementos), a rapidez e a fiabilidade do XRF portátil seja uma vantagem que não deve ser desprezada.

5.12 Segurança Alimentar

Não se observou, a presença de metais pesados e outros elementos químicos potencialmente nefastos para a saúde pública. No entanto algumas das amostras apresentavam anomalias que podem colocar em causa a segurança alimentar ou que podem até contemplar situações de fraude alimentar.

A observação visual das amostras, antes do seu processamento, revelou a presença de corpos estranhos: conchas de caracóis (Figura 5.16), torrões de terra (Figura 5.15), terra e pedras (Figura 5.18) e clara presenças de outras plantas que não a indicada pela rotulagem (Figura 5.17).

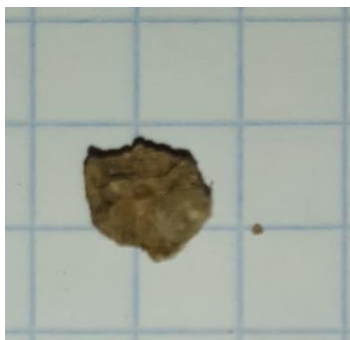


Figura 5.15- Torrão de terra encontrado na amostra de Erva de São Roberto.

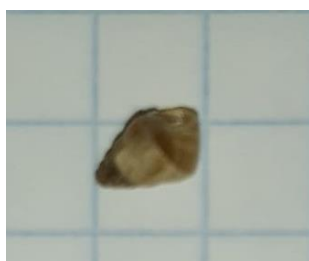


Figura 5.16- Concha de gastrópode encontrada na amostra de fel-da-terra.



Figura 5.17- Panícula encontrada na amostra de fel-da-terra.

A presença destes elementos pode interferir nos dados obtidos, um exemplo claro poderá ter sido a amostra de Valeriana.

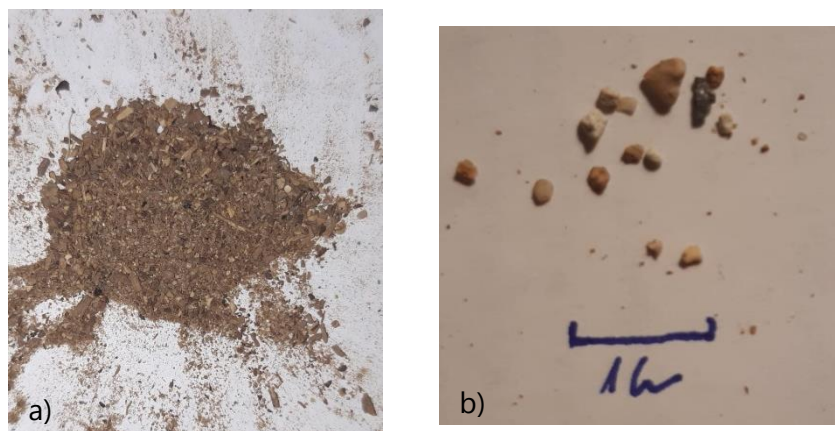


Figura 5.18- a) terra e b) elementos pétreos encontrados na amostra de valeriana.

Na amostra de Valeriana observou-se a presença significativa de pequenas pedras e de terra. Embora seja natural, uma vez que se trata de uma raiz, trata-se obviamente de um caso de ausência ou deficiência no controlo de qualidade com potencial risco para a saúde dos utilizadores. Será, muito provavelmente, devido à presença destes corpos estranhos que se verificou uma divergência em elementos químicos característicos do solo nomeadamente o silício e o ferro. Não foi possível confrontar os valores de silício obtidos neste trabalho com outros valores por falta de bibliografia, no entanto para o ferro já existe ampla bibliografia que contempla a análise deste elemento em amostras de valeriana. Neste trabalho obteve-se uma concentração de $790,23 \text{ mg.kg}^{-1}$, valor muito superior ao observado por Oluyemisi & Anke, (1998) com um teor de 58.9 mg.kg^{-1} ou de Bu *et al.*, (2013) com um teor ainda menor de 32 mg.kg^{-1} .

Este poderá ser um forte indicador dessa contaminação, no entanto só mais análise e investigação sobre o tópico poderia confirmar a influência desta contaminação na amostra de valeriana.

Capítulo | 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisadas, por espectroscopia de fluorescência de Raios-X, 61 amostras de plantas medicinais, provenientes de 14 países, e adquiridas em superfícies comerciais em território nacional.

Das 61 amostras 56 provinham de plantas diferentes num conjunto de 32 famílias taxonómicas, sendo a sua distribuição, por ordem decrescente a seguinte: Asteraceae > Lamiaceae > Theaceae > Malvaceae > Fabaceae > Apiaceae > Poaceae > Rosaceae > Oleaceae > Hypericaceae > outras (22 famílias). Esta distribuição vai, em parte, ao encontro do que é referido na literatura como as famílias de plantas com mais espécies com propriedades ou alegações fitoterapêuticas.

Da análise química elementar foi possível obter um perfil médio: K > Ca > Cl > P > S > Si > Fe > Sr > Zn > Cu > Rb > Mo.

As quantidades máximas de elementos químicos detetadas foram: K: 74579,43 mg.kg⁻¹, sabugueiro; Ca: 55980,05 mg.kg⁻¹, equinácea; Cl: 66202,54, tília; P: 19415,67 mg.kg⁻¹, tília; S: 15409,17 mg.kg⁻¹, cavalinha; Si: 44595,36 mg.kg⁻¹, cavalinha; Mn: 3064,43 mg.kg⁻¹, chá preto desteindado; Fe: 1064,48 mg.kg⁻¹, quebra-pedras; Sr: 226,34 mg.kg⁻¹, flor-de-laranjeira; Zn: 163,33 mg.kg⁻¹, bétula; Cu: 53,85 mg.kg⁻¹, milefólio; Rb: 98,92 mg.kg⁻¹, chá vermelho; Mo: 13,89 mg.kg⁻¹, erva-príncipe.

Foi possível traçar perfis químicos elementares para as famílias de plantas com maior número de amostras: *Asteraceae*: K > Ca > Cl > S > Si >> P > Fe >> Zn > Sr > Cu > Rb > Mo; *Lamiaceae*: K > Ca > Cl >> P > S >> Si > Fe >> Zn >

Sr > Cu > Rb > Mo; *Theaceae*: K >> Ca > S > Mn >> P > Cl > Si >> Fe > Rb > Zn > Cu > Sr > Mo; *Malvaceae*: K > Ca > Cl >> P > S >> Si >> Fe >> Sr > Zn > Cu > Rb > Mo; *Apiaceae*: K > Ca > Cl >> S > Si >> P >> Fe >> Zn > Sr > Cu > Rb > Mo; *Fabaceae*: K > Cl > Ca >> P > S >> Si >> Fe > Sr > Zn > Cu > Rb > Mo.

A obtenção e validação destes perfis puderam ser um instrumento de verificação da identificação das espécies e de controlo.

Verificou-se também que, quando estatisticamente analisados os dados referente a cada amostra em classificação hierárquica multivariada, as amostras de cada família tendem a manter uma correlação entre elas. Tal fato poderá indicar que, amostras das mesmas famílias taxonómicas, para além de morfologicamente correlacionadas, poderão apresentar processos metabólicos idênticos que se refletem na sua composição química.

A análise às diferentes amostras obtidas a partir da *Camellia sinensis* L., permite perceber que, para além dos fatores de produção (origem, solos, ambiente), as técnicas e tecnologias de produção das diferentes variedades de chás também poderão ser um fator influenciador do seu perfil químico elementar.

Numa perspectiva fitoterapêutica foi possível perceber que as amostras com alegações ou propriedades medicinais idênticas mantêm, entre si, uma correlação aquando de uma análise multivariada aos seus componentes químicos elementares. Foi verificada tal situação nomeadamente nas plantas com alegações hepato-terapêuticas e diuréticas.

Ao analisar as amostras de plantas com indicação de *diuréticas* foi possível perceber que o seu conteúdo em silício era muito superior ao valor médio do conjunto de amostras. Foi verificada tal situação nas amostras de

cavalinha, boldo, erva-príncipe, centelha-asiática, quebra-pedras, bardana, lúcia-
lima e hibisco.

A presença de crómio na amostra de carqueja (*Pterospartum tridentatum* (L.) Willk.), com $41,85 \text{ mg.kg}^{-1}$, poderá corroborar a indicação tradicional desta planta medicinal para ajudar a regular os níveis de açúcar no sangue. Será a presença deste elemento químico nesta planta que lhe confere potencial fitoterapêutico para situações de diabetes e outras alterações dos níveis de glicose no sangue. A quantidade de crómio presente na amostra de carqueja analisada indica que 1g desta planta dará um pouco mais do que a Dose Diária de Referência para este elemento químico.

As amostras obtidas a partir da *Camellia sinensis* L. revelaram ter um valor relevante de manganês. A maior quantidade foi detetada na amostra de Chá Preto destinado, $3064,43 \text{ mg.kg}^{-1}$, um valor que, tendo em conta a taxa de difusão de 26,2%, corresponderia a cerca de 70% da dose diária de referência para o elemento químico por cada saqueta.

A comparação feita entre os dados obtidos neste trabalho e os dados obtidos junto da bibliografia revelaram discrepâncias de valores. Esta divergência poderá ser fruto das diferenças metodológicas. Mas, mesmo quando se compara dados entre estudos realizados com metodologias similares, esses valores continuam a divergir, tal discrepância sugere que outros fatores como a origem da planta, a composição do solo, fatores ambientais, poluição entre outros, terão enorme preponderância na composição elementar das plantas.

A capacidade de transferência dos elementos químicos, aquando da realização de uma infusão ou maceração, da matriz biológica para o líquido extrativo é um fator a ter em especial consideração. No entanto não há uma taxa de difusão definida e os estudos realizados indicam valor com grande discrepância que poderá estar dependente do estado da matéria-prima e da sua dimensão, mais ou menos cortada.

A abordagem metodológica de XRF, utilizado neste trabalho, não permitiu verificar se os níveis de elementos potencialmente nocivos para o consumidor se encontravam superiores aos limites legalmente estabelecidos. Essa incapacidade resultou dos limites de deteção do aparelho uma vez que, os limites de deteção do mesmo, encontram-se acima dos limites legalmente estabelecidos.

A presença de objetos estranho nas embalagens de plantas medicinais foi algo detetado e que poderá levantar alguma preocupação numa perspetiva de segurança e fraude alimentar.

Este trabalho permitiu obter uma análise exploratória aos elementos químicos presentes nas mais diversas plantas medicinais que são disponibilizadas ao consumidor. Foi possível estabelecer correlações entre as alegações fitoterapêuticas e a presença de determinados elementos químicos e com esta correlação comprovar que, não só os compostos orgânicos terão função fitoterapêutica, mas que os elementos químicos poderão ter um papel relevante na atribuição desse mesmo potencial terapêutico.

6.1 Perspetivas futuras

O trabalho desenvolvido poderá ser a base para novas e mais aprofundadas investigações no intuito de, não só validar alegações terapêuticas tradicionais, mas encontrar novas potencialidades fitoterapêuticas e no desenvolvimento de novos alimentos funcionais baseado no seu conteúdo químico elementar.

Superando as limitações metodológicas da técnica seria uma oportunidade estudar a presença dos mesmos elementos químicos por técnicas

analíticas com limites de deteção inferiores aos nossos e assim assegurar ao consumidor que o uso corrente destas plantas em infusões típicas, não constitui um perigo para a saúde pública.

Por outro lado, deveríamos estudar a transferência dos elementos para a solução aquosa, usando uma metodologia padrão em termos do volume do extrato, do tempo de infusão e da quantidade de material vegetal usado. Este trabalho futuro, pela sua extensão, poderia ser objeto da realização de uma Dissertação de Doutoramento inserida no Programa Doutoral em Agroindústria da NOVA School of Science and Technology da Universidade NOVA de Lisboa.

Capítulo | 7. BIBLIOGRAFIA

- Aabideen, Z. U., Mumtaz, M. W., Akhtar, M. T., Mukhtar, H., Raza, S. A., Touqeer, T., & Saari, N. (2020). Anti-Obesity Attributes; UHPLC-QTOF-MS/MS-Based Metabolite Profiling and Molecular Docking Insights of *Taraxacum officinale*. *Molecules*, *25*(21). <https://doi.org/10.3390/molecules25214935>
- Abenavoli, L., Izzo, A. A., Milić, N., Cicala, C., Santini, A., & Capasso, R. (2018). Milk thistle (*Silybum marianum*): A concise overview on its chemistry, pharmacological, and nutraceutical uses in liver diseases. *Phytotherapy Research*, *32*(11). <https://doi.org/10.1002/ptr.6171>
- Abiri, R., Silva, A. L. M., de Mesquita, L. S. S., de Mesquita, J. W. C., Atabaki, N., de Almeida, E. B., Shahrudin, N. A., & Malik, S. (2018). Towards a better understanding of *Artemisia vulgaris*. Botany, phytochemistry, pharmacological and biotechnological potential. *Food Research International*, *109*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.072>
- Abourashed, E., & Fu, H. (2017). Hydroxybenzoic Acids Are Significant Contributors to the Antioxidant Effect of Borututu Bark, *Cochlospermum angolensis* Welw. ex Oliv. *Antioxidants*, *6*(1). <https://doi.org/10.3390/antiox6010009>
- Acar-Tek, N., & Ağagündüz, D. (2020). Olive Leaf (*Olea europaea* L. folium): Potential effects on glycemia and lipidemia. *Annals of Nutrition and Metabolism*, *76*(1), 10–15. <https://doi.org/10.1159/000505508>
- Aftab, T., & Hakeem, K. R. (Eds.). (2021). *Medicinal and Aromatic Plants* (1st ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-00313-5>
- Aguirre-Hernández, E., Martínez, A. L., González-Trujano, M. E., Moreno, J., Vibrans, H., & Soto-Hernández, M. (2007). Pharmacological evaluation of the anxiolytic and sedative effects of *Tilia americana* L. var. mexicana in mice. *Journal of Ethnopharmacology*, *109*(1), 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.07.017>
- Ahmed, S. I., Hayat, M. Q., Tahir, M., Mansoor, Q., Ismail, M., Keck, K., & Bates, R. B. (2016). Pharmacologically active flavonoids from the anticancer, antioxidant and antimicrobial extracts of

- Cassia angustifolia* Vahl. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 16(1), 460.
<https://doi.org/10.1186/s12906-016-1443-z>
- Alesci, A., Miller, A., Tardugno, R., & Pergolizzi, S. (2021). Chemical analysis, biological and therapeutic activities of *Olea europaea* L. extracts. *Natural Product Research*, 1–14.
<https://doi.org/10.1080/14786419.2021.1922404>
- Ali, S. I., Gopalakrishnan, B., & Venkatesalu, V. (2017). Pharmacognosy, Phytochemistry and Pharmacological Properties of *Achillea millefolium* L.: A Review. *Phytotherapy Research*, 31(8).
<https://doi.org/10.1002/ptr.5840>
- Allkin, B. (2017). Useful Plants- Medicines: At Least 28 187 Plant Species Are Currently Recorded as Being of Medicinal Use. In K. J. Willis (Ed.), *State of the World's Plants 2017*. Royal Botanic Gardens.
- Al-Snafi, A. E. (2016). Medical importance of *Anthemis nobilis* (*Chamaemelum nobile*)- A review. *Asian Journal of Pharmaceutical Science & Technology*, 6(2), 89–95.
- Amar, A., Harrache, D., Atmani, F., Bassou, G., & Grillon, F. (2010). Effet de *Parietaria officinalis* sur la cristallisation de l'oxalate de calcium, dans l'urine. *Phytothérapie*, 8(6).
<https://doi.org/10.1007/s10298-010-0588-z>
- Amar, Y., Meddah, B., Bonacorsi, I., Costa, G., Pezzino, G., Saija, A., Cristani, M., Boussahel, S., Ferlazzo, G., & Meddah, A. T. (2017). Phytochemicals, antioxidant and antiproliferative properties of *Rosmarinus officinalis* L. on U937 and CaCo-2 cells. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 16(1), 315–327.
<https://doi.org/10.22037/ijpr.2017.1980>
- Amsterdam, J. D., Li, Q. S., Xie, S. X., & Mao, J. J. (2020). Putative antidepressant effect of chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) oral extract in subjects with comorbid generalized anxiety disorder and depression. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 26(9).
<https://doi.org/10.1089/acm.2019.0252>
- Annan, K., Dickson, R., Nooni, I., & Amponsah, I. (2013). The heavy metal contents of some selected medicinal plants sampled from different geographical locations. *Pharmacognosy Research*, 5(2).
<https://doi.org/10.4103/0974-8490.110539>
- Asbaghi, O., Fatemeh, N., Mahnaz, R., Ehsan, G., Elham, E., Behzad, N., Dameron, A., & Amirmansour, A. (2020). Effects of chromium supplementation on glycemic control in patients with type 2 diabetes: a systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials. *Pharmacological Research*, 161. <https://doi.org/10.1016/J.PHRS.2020.105098>

- Badgujar, S. B., Patel, V. v., & Bandivdekar, A. H. (2014). *Foeniculum vulgare* Mill: A Review of Its Botany, Phytochemistry, Pharmacology, Contemporary Application, and Toxicology. *BioMed Research International*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/842674>
- Bahramsoltani, R., Rostamiasrabadi, P., Shahpiri, Z., Marques, A. M., Rahimi, R., & Farzaei, M. H. (2018). *Aloysia citrodora* Paláu (Lemon verbena): A review of phytochemistry and pharmacology. *Journal of Ethnopharmacology*, 222. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.04.021>
- Barnes, J., Arnason, J. T., & Roufogalis, B. D. (2018). St John's wort (*Hypericum perforatum* L.): botanical, chemical, pharmacological and clinical advances. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 71(1). <https://doi.org/10.1111/jphp.13053>
- Barrett, B. (2003). Medicinal properties of Echinacea: A critical review. *Phytomedicine*, 10(1). <https://doi.org/10.1078/094471103321648692>
- Bastos, L. M. (2020). Contribuição ao conhecimento da composição fenólica e avaliação do potencial antioxidante das cascas de *Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec.
- Bauer, A., & Brönstrup, M. (2014). Industrial natural product chemistry for drug discovery and development. *Nat. Prod. Rep.*, 31(1). <https://doi.org/10.1039/C3NP70058E>
- ben Djemaa, F. G., Bellassoued, K., Zouari, S., el Feki, A., & Ammar, E. (2016). Antioxidant and wound healing activity of *Lavandula aspic* L. ointment. *Journal of Tissue Viability*, 25(4), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jtv.2016.10.002>
- ben Saad, A., Rjeibi, I., Brahmi, D., Smida, A., Ncib, S., Zouari, N., & Zourgui, L. (2016). *Malva sylvestris* extract protects upon lithium carbonate-induced kidney damages in male rat. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 84. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.10.026>
- Bent, S., Padula, A., Moore, D., Patterson, M., & Mehling, W. (2006). Valerian for sleep: A systematic review and meta-analysis. *The American Journal of Medicine*, 119(12), 1005–1012. <https://doi.org/10.1016/j.amjmed.2006.02.026>
- Borges, R. S., Ortiz, B. L. S., Pereira, A. C. M., Keita, H., & Carvalho, J. C. T. (2019). *Rosmarinus officinalis* essential oil: A review of its phytochemistry, anti-inflammatory activity, and mechanisms of action involved. In *Journal of Ethnopharmacology* (Vol. 229, pp. 29–45). Elsevier Ireland Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.09.038>
- Brito, C., Bertotti, T., Primitivo, M. J., Neves, M., Pires, C. L., Cruz, P. F., Martins, P. A. T., Rodrigues, A. C., Moreno, M. J., Brito, R. M. M., Campos, M. J., Vaz, D. C., Pessoa, M. F., Lidon, F., Reboredo, F., &

- Ribeiro, V. S. (2021). *Corema album* spp: Edible wild crowberries with a high content in minerals and organic acids. *Food Chemistry*, *345*, 128732. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128732>
- Bu, K., Cizdziel, J. v., & Reidy, L. (2013). Analysis of herbal supplements for selected dietary minerals and trace elements by laser ablation- and solution-based ICPMS. *Microchemical Journal*, *106*, 244–249. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2012.07.011>
- Bubueanu, C., Iuksel, R., & Panteli, M. (2019). Haemostatic activity of butanolic extracts of *Lamium album* and *Lamium purpureum* aerial parts. *Acta Pharmaceutica*, *69*(3), 443–449. <https://doi.org/10.2478/acph-2019-0026>
- Burlingame, B. (2001). Editorial: What is a nutrient? *Journal of Food Composition and Analysis*, *14*(1). <https://doi.org/10.1006/jfca.2001.0978>
- Caldeirão, L., Sousa, J., Nunes, L. C. G., Godoy, H. T., Fernandes, J. O., & Cunha, S. C. (2021). Herbs and herbal infusions: Determination of natural contaminants (mycotoxins and trace elements) and evaluation of their exposure. *Food Research International*, *144*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110322>
- Calvo, M. I., & Caverro, R. Y. (2016). Medicinal plants used for ophthalmological problems in Navarra (Spain). *Journal of Ethnopharmacology*, *190*. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.06.002>
- Capasso, L. (1998). 5300 years ago, the Ice Man used natural laxatives and antibiotics. *The Lancet*, *352*(9143). [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(05\)79939-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(05)79939-6)
- Carneiro, D. M., Jardim, T. V., Luciana Araújo, Y. C., Arantes, A. C., Sousa, A. C. de, Sebba Barroso, W. K., Sousa, A. L. L., Cunha, L. C. da, Cardoso Cirilo, H. N., Freitas Bara, M. T., & Brandão Veiga Jardim, P. C. (2021). *Equisetum arvense*: New Evidences Supports Medical use in Daily Clinic. *Pharmacognosy Reviews*, *13*(26). <https://doi.org/10.5530/phrev.2019.2.4>
- Cases, J., Ibarra, A., Feuillère, N., Roller, M., & Sukkar, S. G. (2019). Pilot trial of *Melissa officinalis* L. leaf extract in the treatment of volunteers suffering from mild-to-moderate anxiety disorders and sleep disturbances. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*, *4*(3), 211–218. <https://doi.org/10.3233/s12349-010-0045-4>
- Castillo-Pérez, L. J., Alonso-Castro, A. J., Fortanelli-Martínez, J., & Carranza-Álvarez, C. (2021). Biotechnological approaches for conservation of medicinal plants. In *Phytomedicine*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824109-7.00002-9>

- Catanzaro, M., Corsini, E., Rosini, M., Racchi, M., & Lanni, C. (2018). Immunomodulators Inspired by Nature: A Review on Curcumin and Echinacea. *Molecules*, 23(11). <https://doi.org/10.3390/molecules23112778>
- Catarino, M. D., Silva, A. M. S., Cruz, M. T., & Cardoso, S. M. (2017). Antioxidant and anti-inflammatory activities of *Geranium robertianum* L. decoctions. *Food & Function*, 8(9). <https://doi.org/10.1039/C7FO00881C>
- Chan, Y.-S., Cheng, L.-N., Wu, J.-H., Chan, E., Kwan, Y.-W., Lee, S. M.-Y., Leung, G. P.-H., Yu, P. H.-F., & Chan, S.-W. (2011). A review of the pharmacological effects of *Arctium lappa* (burdock). *Inflammopharmacology*, 19(5). <https://doi.org/10.1007/s10787-010-0062-4>
- Chandrika, U. G., & Prasad Kumara, P. A. A. S. (2015). Gotu Kola (*Centella asiatica*). <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2015.08.001>
- Chien, M.-Y., Yang, C.-M., Huang, C.-M., & Chen, C.-H. (2020). Monitoring of toxic heavy metals contamination in commonly used Chinese materia medica. *SN Applied Sciences*, 2(8). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03227-7>
- Chizzola, R. (2012). Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology Metallic Mineral Elements and Heavy Metals in Medicinal Plants. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*.
- Choi, S., Liu, X., & Pan, Z. (2018). Zinc deficiency and cellular oxidative stress: prognostic implications in cardiovascular diseases. *Acta Pharmacologica Sinica*, 39(7). <https://doi.org/10.1038/aps.2018.25>
- Cooper, R. (2012). Green tea and theanine: health benefits. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 63(sup1), 90–97. <https://doi.org/10.3109/09637486.2011.629180>
- Cunha, A. P., Paranhos, A. H., Cavaleiro, C., Gomes, E. T., Salgueiro, L., Campos, M. da G., Gonçalves, M. J., Batista, M. T., Roque, O. R., Valentão, P., Branquinho, P., & Seabra, R. (2014). *Farmacognosia e Fitoquímica* (4th ed.). Fundação Calouste Gulbenkian.
- Cunha, A. P., Silva, A. P. da, Costa, M. do C., Roque, O. R., Cunha, H. P. da, & Portugal, M. P. (2017). *Manual de Plantas Medicinais bases farmacológicas e clínicas* (1st ed.). Dinalivro.
- Czerwińska, M., Świerczewska, A., & Granica, S. (2018). Bioactive Constituents of *Lamium album* L. as Inhibitors of Cytokine Secretion in Human Neutrophils. *Molecules*, 23(11), 2770. <https://doi.org/10.3390/molecules23112770>

- Da-Costa-Rocha, I., Bonnlaender, B., Sievers, H., Pischel, I., & Heinrich, M. (2014). *Hibiscus sabdariffa* L. – A phytochemical and pharmacological review. *Food Chemistry*, 165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.002>
- Dambiec, M., Polechońska, L., & Klink, A. (2013). Levels of essential and non-essential elements in black teas commercialized in Poland and their transfer to tea infusion. *Journal of Food Composition and Analysis*, 37(1), 62–66. <https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2013.03.006>
- Darbandi, N., Ramezani, M., & Noori, M. (2018). *Mespilus germanica* Flavonoids Attenuate Cognitive Dysfunction in the Streptozotocin-induced Rat Model of Alzheimer's Disease. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 80(4). <https://doi.org/10.4172/pharmaceutical-sciences.1000406>
- Davoodi, A., Ebrahimzadeh, M. A., Fathalinezhad, F., & Khoshvishkaie, E. (2017). Antibacterial Activity of *Mespilus germanica* Leaf Extract. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 26(146), 173–178. <https://jmums.mazums.ac.ir/article-1-9643-en.html>
- de Oliveira, J. R., Camargo, S. E. A., & de Oliveira, L. D. (2019). *Rosmarinus officinalis* L. (rosemary) as therapeutic and prophylactic agent. In *Journal of Biomedical Science* (Vol. 26, Issue 1). BioMed Central Ltd. <https://doi.org/10.1186/s12929-019-0499-8>
- Decreto Lei nº167/2004 de 7 de julho. (2004). Diário da República nº 158/2004, Série I-A de 2004-07-07. In *Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas*.
- Devier, M.-H., Augagneur, S., Budzinski, H., le Menach, K., Mora, P., Narbonne, J.-F., & Garrigues, P. (2005). One-year monitoring survey of organic compounds (PAHs, PCBs, TBT), heavy metals and biomarkers in blue mussels from the Arcachon Bay, France. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(3), 224. <https://doi.org/10.1039/b409577d>
- Dhakad, A. K., Pandey, V. v, Beg, S., Rawat, J. M., & Singh, A. (2018). Biological, medicinal and toxicological significance of *Eucalyptus* leaf essential oil: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(3). <https://doi.org/10.1002/jsfa.8600>
- Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc*. (2001). National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10026>
- Dietary Reference Values for nutrients Summary report. (2017). *EFSA Supporting Publications*, 14(12). <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2017.e15121>

- Donatello, N. N., Emer, A. A., Salm, D. C., Ludtke, D. D., Bordignon, S. A. S. R., Ferreira, J. K., Salgado, A. S. I., Venzke, D., Bretanha, L. C., Micke, G. A., & Martins, D. F. (2020). *Lavandula angustifolia* essential oil inhalation reduces mechanical hyperalgesia in a model of inflammatory and neuropathic pain: The involvement of opioid and cannabinoid receptors. *Journal of Neuroimmunology*, *340*. <https://doi.org/10.1016/j.jneuroim.2020.577145>
- Đorđević, M., Grdović, N., Mihailović, M., Arambašić Jovanović, J., Uskoković, A., Rajić, J., Sinadinović, M., Tolić, A., Mišić, D., Šiler, B., Poznanović, G., Vidaković, M., & Dinić, S. (2019). *Centaurium erythraea* extract improves survival and functionality of pancreatic beta-cells in diabetes through multiple routes of action. *Journal of Ethnopharmacology*, *242*. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.112043>
- Duarte, S. C., Salvador, N., Machado, F., Costa, E., Almeida, A., Silva, L. J. G., Pereira, A. M. P. T., Lino, C., & Pena, A. (2020). *Mycotoxins in teas and medicinal plants destined to prepare infusions in Portugal*. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107290>
- EFSA. (2014). Scientific Opinion on Dietary Reference Values for Iodine. *EFSA J.*, *12*(3660).
- Ekiert, H., Pajor, J., Klin, P., Rzepiela, A., Ślesak, H., & Szopa, A. (2020). Significance of *Artemisia vulgaris* L. (Common Mugwort) in the History of Medicine and Its Possible Contemporary Applications Substantiated by Phytochemical and Pharmacological Studies. *Molecules*, *25*(19). <https://doi.org/10.3390/molecules25194415>
- el Menyiy, N., Guaouguaou, F.-E., el Baaboua, A., el Omari, N., Taha, D., Salhi, N., Shariati, M. A., Aanniz, T., Benali, T., Zengin, G., El-Shazly, M., Chamkhi, I., & Bouyahya, A. (2021). Phytochemical properties, biological activities and medicinal use of *Centaurium erythraea* Rafn. *Journal of Ethnopharmacology*, *276*. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114171>
- Elsas, S.-M., Rossi, D. J., Raber, J., White, G., Seeley, C.-A., Gregory, W. L., Mohr, C., Pfankuch, T., & Soumyanath, A. (2010). *Passiflora incarnata* L. (Passionflower) extracts elicit GABA currents in hippocampal neurons in vitro, and show anxiogenic and anticonvulsant effects in vivo, varying with extraction method. *Phytomedicine*, *17*(12), 940–949. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2010.03.002>
- Erikson, K. M., & Ashner, M. (2019). 10. Manganese: Its Role in Disease and Health. In *Essential Metals in Medicine: Therapeutic Use and Toxicity of Metal Ions in the Clinic*. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110527872-016>
- Ethnobotany, phytochemistry and pharmacology of (Rubiaceae). (2005). *Phytochemistry*, *66*(1), 5–29. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.10.022>

- Farnsworth, N. R., & Soejarti, D. D. (1991). Global Importance of medicinal plants. In O. Akerele, V. Heywood, & H. Syngé (Eds.), *Conservation of medicinal plants* (pp. 25–51). Cambridge University Press.
- Farzaneh, V., Gominho, J., Pereira, H., & Carvalho, I. S. (2018). Screening of the Antioxidant and Enzyme Inhibition Potentials of Portuguese *Pimpinella anisum* L. Seeds by GC-MS. *Food Analytical Methods*, *11*(10). <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1250-x>
- Ferreres, F., Grosso, C., Gil-Izquierdo, A., Valentão, P., & Andrade, P. B. (2013). Ellagic Acid and Derivatives from *Cochlospermum angolensis* Welw. Extracts: HPLC-DAD-ESI/MS Profiling, Quantification and In Vitro Anti-depressant, Anti-cholinesterase and Anti-oxidant Activities. *Phytochemical Analysis*, *24*(6). <https://doi.org/10.1002/pca.2429>
- Fieve, R. R., & Jamison, K. R. (1982). Rubidium: Overview and Clinical Perspectives. In *Modern Problems of Pharmacopsychiatry* (Vol. 18). <https://doi.org/10.1159/000406241>
- Fitzgerald, M., Heinrich, M., & Booker, A. (2020). Medicinal Plant Analysis: A Historical and Regional Discussion of Emergent Complex Techniques. *Frontiers in Pharmacology*, *10*. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.01480>
- Fonseca, L. R. da, Rodrigues, R. de A., Ramos, A. de S., da Cruz, J. D., Ferreira, J. L. P., Silva, J. R. de A., & Amaral, A. C. F. (2020). Herbal Medicinal Products from *Passiflora* for Anxiety: An Unexploited Potential. *The Scientific World Journal*, *2020*, 1–18. <https://doi.org/10.1155/2020/6598434>
- Gallaher, R. N., Gallaher, K., Marshall, A. J., & Marshall, A. C. (2006). Mineral analysis of ten types of commercially available tea. *Journal of Food Composition and Analysis*, *19*(SUPPL.), S53–S57. <https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2006.02.006>
- Gao, Q., Yang, M., & Zuo, Z. (2018). Overview of the anti-inflammatory effects, pharmacokinetic properties and clinical efficacies of arctigenin and arctiin from *Arctium lappa* L. *Acta Pharmacologica Sinica*, *39*(5). <https://doi.org/10.1038/aps.2018.32>
- Garbowska, B., Wiczorek, J., Garbowska, B., Wiczorek, Z., & Polak-Śliwińska, M. (2017). The content of minerals, bioactive compounds and anti-nutritional factors in tea infusions. *Journal of Elementology*, *1/2018*. <https://doi.org/10.5601/jelem.2017.22.2.1306>
- Gasparetto, J. C., Martins, C. A. F., Hayashi, S. S., Otuky, M. F., & Pontarolo, R. (2012). Ethnobotanical and scientific aspects of *Malva sylvestris* L.: a millennial herbal medicine. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *64*(2). <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2011.01383.x>

- Gautam, S., Navneet, N., Kumar, S., & Chauhan, R. (2015). Antimicrobial efficacy of *Althaea officinalis* Linn. seed extracts and essential oil against respiratory tract pathogens. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2015.50921>
- 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). <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- GFSI. (2019). *TACKLING FOOD FRAUD THROUGH FOOD SAFETY MANAGEMENT SYSTEMS*. <https://mygfsi.com/wp-content/uploads/2019/09/Food-Fraud-GFSI-Technical-Document.pdf>
- Gonçalves, A. C., Bento, C., Nunes, A. R., Simões, M., Alves, G., & Silva, L. R. (2020). Multitarget protection of *Pterospartum tridentatum* phenolic-rich extracts against a wide range of free radical species, antidiabetic activity and effects on human colon carcinoma (Caco-2) cells. *Journal of Food Science*, *85*(12). <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15511>
- Graça, V. C., Ferreira, I. C. F. R., & Santos, P. F. (2016). Phytochemical composition and biological activities of *Geranium robertianum* L.: A review. *Industrial Crops and Products*, *87*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.058>
- Hameed, I. H., Mohammed, G. J., & Kamal, S. A. (2018). A Review: Uses and Pharmacological Activity of *Matricaria chamomilla*. *Indian Journal of Public Health Research & Development*, *9*(3). <https://doi.org/10.5958/0976-5506.2018.00209.7>
- Harnett, J., Oakes, K., Carè, J., Leach, M., Brown, D., Cramer, H., Pinder, T.-A., Steel, A., & Anheyer, D. (2020). The effects of *Sambucus nigra* berry on acute respiratory viral infections: A rapid review of clinical studies. *Advances in Integrative Medicine*, *7*(4), 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.aimed.2020.08.001>
- Hasanudin, K., Hashim, P., & Mustafa, S. (2012). Corn Silk (*Stigma Maydis*) in Healthcare: A Phytochemical and Pharmacological Review. *Molecules*, *17*(8). <https://doi.org/10.3390/molecules17089697>
- Inoue, M., Hayashi, S., & E. Craker, L. (2019). Role of Medicinal and Aromatic Plants: Past, Present, and Future. In *Pharmacognosy - Medicinal Plants*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82497>
- Insawang, S., Pripdeevech, P., Tanapichatsakul, C., Khruengsai, S., Monggoot, S., Nakhom, T., Artrod, A., D'Souza, P. E., & Panuwet, P. (2019). Essential Oil Compositions and Antibacterial and Antioxidant Activities of Five *Lavandula stoechas* Cultivars Grown in Thailand. *Chemistry and Biodiversity*, *16*(10). <https://doi.org/10.1002/cbdv.201900371>

- ISBILIR, S. S., KABALA, S. I., & YAGAR, H. (2018). Assessment of in vitro Antioxidant and Antidiabetic Capacities of Medlar (*Mespilus germanica*). *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 47(2), 384–389. <https://doi.org/10.15835/nbha47111325>
- Jabeur, I., Tobaldini, F., Martins, N., Barros, L., Martins, I., Calhelha, R. C., Henriques, M., Silva, S., Achour, L., Santos-Buelga, C., & Ferreira, I. C. F. R. (2016). Bioactive properties and functional constituents of *Hypericum androsaemum* L.: A focus on the phenolic profile. *Food Research International*, 89. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.08.040>
- Jandaghi, P., Noroozi, M., Ardalani, H., & Alipour, M. (2016). Lemon balm: A promising herbal therapy for patients with borderline hyperlipidemi-A randomized double-blind placebo-controlled clinical trial. *Complementary Therapies in Medicine*, 26, 136–140. <https://doi.org/10.1016/j.ctim.2016.03.012>
- Jinous Asgarpanah. (2012). Phytochemistry and pharmacological properties of *Equisetum arvense* L. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6(21). <https://doi.org/10.5897/JMPR12.234>
- Kasote, D. M., Jagtap, S. D., Thapa, D., Khyade, M. S., & Russell, W. R. (2017). Herbal remedies for urinary stones used in India and China: A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 203, 55–68. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.03.038>
- Kaur, N., Kaur, B., & Sirhindi, G. (2017). Phytochemistry and Pharmacology of *Phyllanthus niruri* L.: A Review. *Phytotherapy Research*, 31(7), 980–1004. <https://doi.org/10.1002/ptr.5825>
- Khairul, I., Wang, Q. Q., Jiang, Y. H., Wang, C., & Naranmandura, H. (2017). Metabolism, toxicity and anticancer activities of arsenic compounds. *Oncotarget*, 8(14). <https://doi.org/10.18632/oncotarget.14733>
- Khudhur Ahmad Al-Mahdi, Z., M.J. Ewadh, R., & Khazal Kadhim Hindi, N. (2021). Health Benefits of Aqueous Extract of Black and Green Tea Leaves. In *Bioactive Compounds in Nutraceutical and Functional Food for Good Human Health*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.91636>
- Korkmaz, M., Karakuş, S., Özçelik, H., & Selvi, S. (2016). An ethnobotanical study on medicinal plants in Erzincan, Turkey. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 15(2), 192–202.
- Kosalec, I., Cvek, J., & Tomić, S. (2009). Contaminants of Medicinal Herbs and Herbal Products. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 60(4), 485–501. <https://doi.org/10.2478/10004-1254-60-2009-2005>

- Kubatka, Uramova, Kello, Kajo, Samec, Jasek, Vybohova, Liskova, Mojzis, Adamkov, Zubor, Smejkal, Svajdlenka, Solar, Samuel, Zulli, Kassayova, Lasabova, Kwon, ... Büsselberg. (2019). Anticancer Activities of *Thymus vulgaris* L. in Experimental Breast Carcinoma in Vivo and in Vitro. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(7), 1749. <https://doi.org/10.3390/ijms20071749>
- Kumar, N., Kulsoom, M., Shukla, V., Kumar, D., Priyanka, Kumar, S., Tiwari, J., & Dwivedi, N. (2018). Profiling of heavy metal and pesticide residues in medicinal plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(29). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2993-z>
- Lanhers, M., Joyeux, M., Soulimani, R., Fleurentin, J., Sayag, M., Mortier, F., Younos, C., & Pelt, J.-M. (1991). Hepatoprotective and Anti-Inflammatory Effects of a Traditional Medicinal Plant of Chile, *Peumus boldus*. *Planta Medica*, 57(02). <https://doi.org/10.1055/s-2006-960043>
- Lee, L. K., & Foo, K. Y. (2013). Recent advances on the beneficial use and health implications of Pu-Erh tea. *Food Research International*, 53(2), 619–628. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.02.036>
- Lis, B., & Olas, B. (2019). Pro-health activity of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) and its food products – history and present. *Journal of Functional Foods*, 59. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.05.012>
- Liu, Z., Yang, M. Q., Zuo, Y., Wang, Y., & Zhang, J. (2021). Fraud Detection of Herbal Medicines Based on Modern Analytical Technologies Combine with Chemometrics Approach: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1905503>
- López, V., Nielsen, B., Solas, M., Ramírez, M. J., & Jäger, A. K. (2017). Exploring pharmacological mechanisms of lavender (*Lavandula angustifolia*) essential oil on central nervous system targets. *Frontiers in Pharmacology*, 8(MAY). <https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00280>
- Luo, J. J., Bumanlag, F., & Dun, N. (2019). Comparative study on clinical, laboratory and electrodiagnostic findings of peripheral neuropathy in patients with hypocupremia and hypercupremia, and literature review. *Journal of the Neurological Sciences*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.jns.2019.03.012>
- Mahendran, G., & Rahman, L. (2020). Ethnomedicinal, phytochemical and pharmacological updates on Peppermint (*Mentha × piperita* L.)—A review. *Phytotherapy Research*, 34(9). <https://doi.org/10.1002/ptr.6664>
- Mancini, E., Beglinger, C., Drewe, J., Zanchi, D., Lang, U. E., & Borgwardt, S. (2017). Green tea effects on cognition, mood and human brain function: A systematic review. *Phytomedicine*, 34, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2017.07.008>

- Martin, K. R. (2013). *Silicon: The Health Benefits of a Metalloid*. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_14
- Martins, A. D., Alves, M. G., Bernardino, R. L., Dias, T. R., Silva, B. M., & Oliveira, P. F. (2014). Effect of white tea (*Camellia sinensis* (L.)) extract in the glycolytic profile of Sertoli cell. *European Journal of Nutrition*, *53*(6), 1383–1391. <https://doi.org/10.1007/s00394-013-0640-5>
- Martins, V. M. R., Simões, J., Ferreira, I., Cruz, M. T., Domingues, M. R., & Coimbra, M. A. (2017). In vitro macrophage nitric oxide production by *Pterospartum tridentatum* (L.) Willk. inflorescence polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, *157*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.079>
- McKay, D. L., & Blumberg, J. B. (2006). A review of the bioactivity and potential health benefits of peppermint tea (*MenthaXpiperita* L.). *Phytotherapy Research*, *20*(8). <https://doi.org/10.1002/ptr.1936>
- Mendes Hacke, A. C., Miyoshi, E., Marques, J. A., & Pereira, R. P. (2020). Anxiolytic properties of *Cymbopogon citratus* (DC.) stapf extract, essential oil and its constituents in zebrafish (*Danio rerio*). *Journal of Ethnopharmacology*, *260*. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.113036>
- Menke, K., Schwermer, M., Felenda, J., Beckmann, C., Stintzing, F., Schramm, A., & Zuzak, T. J. (2018). *Taraxacum officinale* extract shows antitumor effects on pediatric cancer cells and enhance mistletoe therapy. *Complementary Therapies in Medicine*, *40*. <https://doi.org/10.1016/j.ctim.2018.03.005>
- Miele, C., & Beguinot, F. (2012). New expectations from the well-known medicinal properties of *Arctium lappa*. *Diabetologia*, *55*(5). <https://doi.org/10.1007/s00125-012-2503-7>
- Mina, E. C., & Mina, J. F. (2017). Ethnobotanical survey of plants commonly used for diabetes in Tarlac of Central Luzon Philippines. *IJUM Medical Journal Malaysia*, *16*(1), 21–28. <https://doi.org/10.31436/IMJM.V16I1.354>
- Miraj, S., & Alesaeidi, S. (2016). A systematic review study of therapeutic effects of *Matricaria recuitta chamomile* (chamomile). *Electronic Physician*, *8*(9). <https://doi.org/10.19082/3024>
- Miroddi, M., Calapai, G., Navarra, M., Minciullo, P. L., & Gangemi, S. (2013). *Passiflora incarnata* L.: Ethnopharmacology, clinical application, safety and evaluation of clinical trials. *Journal of Ethnopharmacology*, *150*(3), 791–804. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2013.09.047>

- Młynarczyk, K., Walkowiak-Tomczak, D., & Łysiak, G. P. (2018). Bioactive properties of *Sambucus nigra* L. as a functional ingredient for food and pharmaceutical industry. *Journal of Functional Foods*, *40*, 377–390. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.11.025>
- Mohanta, T. K., Tamboli, Y., & Zubaidha, P. K. (2014). Phytochemical and medicinal importance of *Ginkgo biloba* L. *Natural Product Research*, *28*(10). <https://doi.org/10.1080/14786419.2013.879303>
- Moore, J., Yousef, M., & Tsiani, E. (2016). Anticancer effects of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract and rosemary extract polyphenols. In *Nutrients* (Vol. 8, Issue 11). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nu8110731>
- Motadi, L. R., Choene, M. S., & Mthembu, N. N. (2020). Anticancer properties of *Tulbaghia violacea* regulate the expression of p53-dependent mechanisms in cancer cell lines. *Scientific Reports*, *10*(1), 12924. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69722-4>
- Murphy, K., Kubin, Z. J., Shepherd, J. N., & Ettinger, R. H. (2010). *Valeriana officinalis* root extracts have potent anxiolytic effects in laboratory rats. *Phytomedicine*, *17*(8–9), 674–678. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2009.10.020>
- Namdeo, A. G. (2018). Cultivation of Medicinal and Aromatic Plants. *Natural Products and Drug Discovery: An Integrated Approach*, 525–553. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102081-4.00020-4>
- Nazhand, A., Lucarini, M., Durazzo, A., Zaccardelli, M., Cristarella, S., Souto, S. B., Silva, A. M., Severino, P., Souto, E. B., & Santini, A. (2020). Hawthorn (*Crataegus spp.*): An Updated Overview on Its Beneficial Properties. *Forests*, *11*(5). <https://doi.org/10.3390/f11050564>
- Neves, J. M., Matos, C., Moutinho, C., Queiroz, G., & Gomes, L. R. (2009). Ethnopharmacological notes about ancient uses of medicinal plants in Trás-os-Montes (northern of Portugal). *Journal of Ethnopharmacology*, *124*(2). <https://doi.org/10.1016/j.jep.2009.04.041>
- Ningrum, N. A., & Wijayanti, N. (2020). Antioxidant properties of *Gomphrena globosa* leaves extract. 040022. <https://doi.org/10.1063/5.0015689>
- Novotny, J. A., & Peterson, C. A. (2018). Molybdenum. *Advances in Nutrition*, *9*(3). <https://doi.org/10.1093/advances/nmx001>
- Ogawa, Y., Kinoshita, M., Shimada, S., & Kawamura, T. (2018). Zinc and Skin Disorders. *Nutrients*, *10*(2). <https://doi.org/10.3390/nu10020199>

- Olson, K. R. (2021). The biological legacy of sulfur: A roadmap to the future. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 252. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2020.110824>
- Oluymisi, L.-D., & Anke, M. (1998). Mineral Contents and Solubility From Medicinal Herbs. *Metal Elements in Environment, Medicine and Biology, Tome III*, 249–252.
- Omidkhoda, S. F., Razavi, B. M., & Hosseinzadeh, H. (2019). Protective effects of *Ginkgo biloba* L. against natural toxins, chemical toxicities, and radiation: A comprehensive review. *Phytotherapy Research*, 33(11). <https://doi.org/10.1002/ptr.6469>
- Orhan, I. E. (2019). Phytochemical and Pharmacological Activity Profile of *Crataegus oxyacantha* L. (Hawthorn) - A Cardiotonic Herb. *Current Medicinal Chemistry*, 25(37). <https://doi.org/10.2174/0929867323666160919095519>
- Osadchuk, L., Kleshchev, M., Danilenko, A., & Osadchuk, A. (2021). Impact of seminal and serum zinc on semen quality and hormonal status: A population-based cohort study of Russian young men. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 68. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2021.126855>
- Otten, J. J., Hellwing, J. P., & Meyers, L. D. (Eds.). (2006). *Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements*. Institute of Medicine of the national academies.
- Özcan, M. M., & Akbulut, M. (2008). Estimation of minerals, nitrate and nitrite contents of medicinal and aromatic plants used as spices, condiments and herbal tea. *Food Chemistry*, 106(2), 852–858. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2007.06.045>
- Özcan, M. M., & Matthäus, B. (2017). A review: benefit and bioactive properties of olive (*Olea europaea* L.) leaves. *European Food Research and Technology*, 243(1), 89–99. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2726-9>
- Ozyigit, I. I., Yalcin, B., Turan, S., Saracoglu, I. A., Karadeniz, S., Yalcin, I. E., & Demir, G. (2017). Investigation of Heavy Metal Level and Mineral Nutrient Status in Widely Used Medicinal Plants' Leaves in Turkey: Insights into Health Implications. *Biological Trace Element Research 2017 182:2*, 182(2), 387–406. <https://doi.org/10.1007/S12011-017-1070-7>
- Parlamento Europeu. (2011). *REGULAMENTO (UE) N.o 1169/2011* .

- Pastene, E., Parada, V., Avello, M., Ruiz, A., & García, A. (2014). Catechin-based Procyanidins from *Peumus boldus* Mol. Aqueous Extract Inhibit *Helicobacter pylori* Urease and Adherence to Adenocarcinoma Gastric Cells. *Phytotherapy Research*, 28(11). <https://doi.org/10.1002/ptr.5176>
- Patra, J. K., Das, G., Bose, S., Banerjee, S., Vishnuprasad, C. N., Pilar Rodriguez-Torres, M., & Shin, H. (2020). Star anise *Illicium verum*: Chemical compounds, antiviral properties, and clinical relevance. *Phytotherapy Research*, 34(6). <https://doi.org/10.1002/ptr.6614>
- Pedro, L. F., Catarina, F., Ana, M. R., Ftima, N. F., & Maria, L. M. S. (2014). Studies on the molecular mechanism of cholesterol reduction by *Fraxinus angustifolia*, *Peumus boldus*, *Cynara cardunculus* and *Pterospartum tridentatum* infusions. *Journal of Medicinal Plants Research*, 8(1). <https://doi.org/10.5897/JMPR2013.5273>
- Perri, M. R., Marrelli, M., Statti, G., & Conforti, F. (2020). *Olea europaea* bud extracts: inhibitory effects on pancreatic lipase and α -amylase activities of different cultivars from Calabria region (Italy). *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with All Aspects of Plant Biology*, 1–7. <https://doi.org/10.1080/11263504.2020.1857868>
- Petrovska, B. (2012). Historical review of medicinal plants' usage. *Pharmacognosy Reviews*, 6(11). <https://doi.org/10.4103/0973-7847.95849>
- Pilmane, M., Salma-Ancane, K., Loca, D., Locs, J., & Berzina-Cimdina, L. (2017). Strontium and strontium ranelate: Historical review of some of their functions. *Materials Science and Engineering: C*, 78. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.042>
- Pinto, E., Pina-Vaz, C., Salgueiro, L., Gonçalves, M. J., Costa-De-Oliveira, S., Cavaleiro, C., Palmeira, A., Rodrigues, A., & Martinez-De-Oliveira, J. (2006). Antifungal activity of the essential oil of *Thymus pulegioides* on *Candida*, *Aspergillus* and dermatophyte species. *Journal of Medical Microbiology*, 55(10), 1367–1373. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.46443-0>
- Pinto, R. H. H., Bezerra, F. W. F., do Nascimento Bezerra, P. do N., & de Carvalho Junior, R. N. (2021). Phytochemical Composition and Functional Potential of Uxi (*Endopleura Uchi*): An Overview. *Food Reviews International*, 1–15. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1926479>
- Pohl, P., Dzimitrowicz, A., Jedryczko, D., Szymczycha-Madeja, A., Welna, M., & Jamroz, P. (2016). The determination of elements in herbal teas and medicinal plant formulations and their tisanes. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 130, 326–335. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2016.01.042>

- Quintaes, K. D., & Diez-Garcia, R. W. (2015). The importance of minerals in the human diet. In *Handbook of Mineral Elements in Food*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118654316.ch1>
- Rahimzadeh, M. R., Rahimzadeh, M. R., Kazemi, S., & Moghadamnia, A.-A. (2017). Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian Journal of Internal Medicine*. <https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135>.
- Rai, V., Kakkar, P., Khatoon, S., Rawat, A. K. S., & Mehrotra, S. (2001). Heavy Metal Accumulation in Some Herbal Drugs. *Pharmaceutical Biology*, *39*(5). <https://doi.org/10.1076/phbi.39.5.384.5898>
- Rastogi, S., Pandey, M. M., & Kumar Singh Rawat, A. (2015). Medicinal plants of the genus *Betula*—Traditional uses and a phytochemical–pharmacological review. *Journal of Ethnopharmacology*, *159*. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2014.11.010>
- Rather, M. A., Dar, B. A., Sofi, S. N., Bhat, B. A., & Qurishi, M. A. (2016). *Foeniculum vulgare*: A comprehensive review of its traditional use, phytochemistry, pharmacology, and safety. *Arabian Journal of Chemistry*, *9*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.011>
- Ratnaik, R. N. (2003). Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate Medical Journal*, *79*(933). <https://doi.org/10.1136/pmj.79.933.391>
- Razali, N. N. M., Ng, C. T., & Fong, L. Y. (2019). Cardiovascular Protective Effects of *Centella asiatica* and Its Triterpenes: A Review. *Planta Medica*, *85*(16). <https://doi.org/10.1055/a-1008-6138>
- Ražná, K., Sawinska, Z., Ivanišová, E., Vukovic, N., Terentjeva, M., Stričík, M., Kowalczewski, P. Ł., Hlavačková, L., Rovná, K., Žiarovská, J., & Kačániová, M. (2020). Properties of *Ginkgo biloba* L.: Antioxidant Characterization, Antimicrobial Activities, and Genomic MicroRNA Based Marker Fingerprints. *International Journal of Molecular Sciences*, *21*(9). <https://doi.org/10.3390/ijms21093087>
- Reboredo, F. H., Barbosa, A., Silva, M. M., Carvalho, M. L., Santos, J. P., Pessoa, M. F., Lidon, F., Ramalho, J. C., & Guerra, M. (2020). Mineral content of food supplements of plant origin, by Energy Dispersive X-ray Fluorescence: A risk assessment. *Exposure and Health*, *12*(4), 917–927. <https://doi.org/10.1007/s12403-020-00354-9>
- Reboredo, F. H., Pelica, J., Lidon, F. C., Ramalho, J. C., Pessoa, M. F., Calvão, T., Simões, M., & Guerra, M. (2018). Heavy metal content of edible plants collected close to an area of intense mining activity (southern Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment*, *190*(8), 484. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6844-7>

- Reboredo, F., Junior, W., Pessoa, M. F., Lidon, F. C., Ramalho, J. C., Leitão, R. G., Silva, M. M., Alvarenga, N., & Guerra, M. (2021). Elemental composition of algae-based supplements by Energy Dispersive X-ray Fluorescence. *Plants*, *10*(10), 2041. <https://doi.org/10.3390/plants10102041>
- Reboredo, F., Simões, M., Jorge, C., Mancuso, M., Martinez, J., Guerra, M., Ramalho, J. C., Pessoa, M. F., & Lidon, F. (2019). Metal content in edible crops and agricultural soils due to intensive use of fertilizers and pesticides in Terras da Costa de Caparica (Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(3), 2512–2522. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3625-3>
- Reygaert, W. (2017). An Update on the Health Benefits of Green Tea. *Beverages*, *3*(4), 6. <https://doi.org/10.3390/beverages3010006>
- Riaz, G., & Chopra, R. (2018). A review on phytochemistry and therapeutic uses of *Hibiscus sabdariffa* L. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, *102*. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.03.023>
- Riaz, U., Iqbal, S., Sohail, M. I., Samreen, T., Ashraf, M., Akmal, F., Siddiqui, A., Ahmad, I., Naveed, M., Khan, N. I., & Akhter, R. M. (2021). A comprehensive review on emerging importance and economical potential of medicinal and aromatic plants (MAPs) in current scenario. *Pakistan Journal of Agricultural Research*, *34*(2). <https://doi.org/10.17582/journal.pjar/2021/34.2.381.392>
- Ribeiro, A. F., Santos, J. F., Mattos, R. R., Barros, E. G. O., Nasciutti, L. E., Cabral, L. M., & Sousa, V. P. de. (2020). Characterization and in vitro antitumor activity of polymeric nanoparticles loaded with *Uncaria tomentosa* extract. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, *92*(1). <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020190336>
- Rice, K. M., Walker, E. M., Wu, M., Gillette, C., & Blough, E. R. (2014). Environmental Mercury and Its Toxic Effects. *Journal of Preventive Medicine & Public Health*, *47*(2). <https://doi.org/10.3961/jpmp.2014.47.2.74>
- Rizzo, P., Altschmied, L., Ravindran, B. M., Rutten, T., & D'Auria, J. C. (2020). The Biochemical and Genetic Basis for the Biosynthesis of Bioactive Compounds in *Hypericum perforatum* L., One of the Largest Medicinal Crops in Europe. *Genes*, *11*(10). <https://doi.org/10.3390/genes11101210>
- Rojas-Duran, R., González-Aspajo, G., Ruiz-Martel, C., Bourdy, G., Doroteo-Ortega, V. H., Alban-Castillo, J., Robert, G., Auberger, P., & Deharo, E. (2012). Anti-inflammatory activity of Mitraphylline isolated from *Uncaria tomentosa* bark. *Journal of Ethnopharmacology*, *143*(3), 801–804. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.07.015>

- Rondanelli, M., Faliva, M. A., Peroni, G., Gasparri, C., Perna, S., Riva, A., Petrangolini, G., & Tartara, A. (2021). Silicon: A neglected micronutrient essential for bone health. *Experimental Biology and Medicine*, *246*(13). <https://doi.org/10.1177/1535370221997072>
- Rondanelli, M., Monteferrario, F., Perna, S., Faliva, M., & Opizzi, A. (2013). Health-promoting properties of artichoke in preventing cardiovascular disease by its lipidic and glycemic-reducing action. *Monaldi Archives for Chest Disease = Archivio Monaldi per Le Malattie Del Torace*, *80*(1), 17–26. <https://doi.org/10.4081/MONALDI.2013.87>
- Roriz, C. L., Barros, L., Prieto, M. A., Ćirić, A., Soković, M., Morales, P., & Ferreira, I. C. F. R. (2018). Enhancing the antimicrobial and antifungal activities of a coloring extract agent rich in betacyanins obtained from *Gomphrena globosa* L. flowers. *Food & Function*, *9*(12), 6205–6217. <https://doi.org/10.1039/C8FO01829D>
- Ruiz, A. L. T. G., Taffarello, D., Souza, V. H. S., & Carvalho, J. E. (2008). Farmacologia e Toxicologia de *Peumus boldus* e *Baccharis genistelloides*. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, *18*(2). <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2008000200025>
- Rusu, M. E., Fizesan, I., Pop, A., Mocan, A., Gheldiu, A.-M., Babota, M., Vodnar, D. C., Jurj, A., Berindan-Neagoe, I., Vlase, L., & Popa, D.-S. (2020). Walnut (*Juglans regia* L.) Septum: Assessment of Bioactive Molecules and In Vitro Biological Effects. *Molecules*, *25*(9), 2187. <https://doi.org/10.3390/molecules25092187>
- Sahal, G., Woerdenbag, H. J., Hinrichs, W. L. J., Visser, A., Tepper, P. G., Quax, W. J., van der Mei, H. C., & Bilkay, I. S. (2020). Antifungal and biofilm inhibitory effect of *Cymbopogon citratus* (lemongrass) essential oil on biofilm forming by *Candida tropicalis* isolates; an in vitro study. *Journal of Ethnopharmacology*, *246*. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.112188>
- Sahebkar, A., Pirro, M., Banach, M., Mikhailidis, D., Atkin, S., & Cicero, A. (2018). Lipid-lowering activity of artichoke extracts: A systematic review and meta-analysis. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *58*(15), 2549–2556. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1332572>
- Salehi, B., Armstrong, L., Rescigno, A., Yeskaliyeva, B., Seitimova, G., Beyatli, A., Sharmeen, J., Mahomoodally, M. F., Sharopov, F., Durazzo, A., Lucarini, M., Santini, A., Abenavoli, L., Capasso, R., & Sharifi-Rad, J. (2019). Lamium Plants—A Comprehensive Review on Health Benefits and Biological Activities. *Molecules*, *24*(10), 1913. <https://doi.org/10.3390/molecules24101913>

- Salehi, B., Mishra, A. P., Shukla, I., Sharifi-Rad, M., Contreras, M. del M., Segura-Carretero, A., Fathi, H., Nasrabadi, N. N., Kobarfard, F., & Sharifi-Rad, J. (2018). Thymol, thyme, and other plant sources: Health and potential uses. *Phytotherapy Research*, *32*(9), 1688–1706. <https://doi.org/10.1002/ptr.6109>
- Salekzamani, S., Ebrahimi-Mameghani, M., & Rezazadeh, K. (2019). The antioxidant activity of artichoke (*Cynara scolymus*): A systematic review and meta-analysis of animal studies. *Phytotherapy Research: PTR*, *33*(1), 55–71. <https://doi.org/10.1002/PTR.6213>
- Salem, M. ben, Ksouda, K., Dhouibi, R., Charfi, S., Turki, M., Hammami, S., Ayedi, F., Sahnoun, Z., Zeghal, K. M., & Affes, H. (2019). LC-MS/MS Analysis and Hepatoprotective Activity of Artichoke (*Cynara scolymus* L.) Leaves Extract against High Fat Diet-Induced Obesity in Rats. *BioMed Research International*, *2019*. <https://doi.org/10.1155/2019/4851279>
- Salmerón-Manzano, E., Garrido-Cardenas, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2020). Worldwide Research Trends on Medicinal Plants. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph17103376>
- San Mauro-Martin, I., Ruiz-León, A., Camina-Martín, R., Garicano-Vilar, E., Collado-Yurrita, L., Mateo-Silleras, B., & Redondo Del Río Mde, P. (2016). Chromium supplementation in patients with type 2 diabetes and high risk of type 2 diabetes: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Nutricion Hospitalaria*, *33*(1), 156–161. <https://doi.org/10.20960/NH.V33I1.27>
- Sandnes, M., Ulvik, R. J., Vorland, M., & Reikvam, H. (2021). Hyperferritinemia—A Clinical Overview. *Journal of Clinical Medicine*, *10*(9). <https://doi.org/10.3390/jcm10092008>
- Santana-Rios, G., Orner, G. A., Amantana, A., Provost, C., Wu, S.-Y., & Dashwood, R. H. (2001). Potent antimutagenic activity of white tea in comparison with green tea in the *Salmonella* assay. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, *495*(1–2), 61–74. [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(01\)00200-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(01)00200-5)
- Sarfraz, I., Rasul, A., Jabeen, F., Younis, T., Zahoor, M. K., Arshad, M., & Ali, M. (2017). *Fraxinus*: A Plant with Versatile Pharmacological and Biological Activities. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, *2017*. <https://doi.org/10.1155/2017/4269868>
- Schmidt, E., Wanner, J., Höferl, M., Jirovetz, L., Buchbauer, G., Gochev, V., Girova, T., Stoyanova, A., & Geissler, M. (2012). Chemical Composition, Olfactory Analysis and Antibacterial Activity of *Thymus vulgaris* Chemotypes Geraniol, 4-Thujanol/Terpinen-4-ol, Thymol and Linalool Cultivated in Southern France.

- Segneanu, A., Velcirov, S. M., Olariu, S., Cziple, F., Damian, D., & Grozescu, I. (2017). Bioactive Molecules Profile from Natural Compounds. In *Amino Acid - New Insights and Roles in Plant and Animal*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68643>
- Seyedemadi, P., Rahnema, M., Bigdeli, M. R., Oryan, S., & Rafati, H. (2016). The neuroprotective effect of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) hydro-alcoholic extract on cerebral ischemic tolerance in experimental stroke. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 15(4), 875–883. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2016.1938>
- Shah, G., Shri, R., Panchal, V., Sharma, N., Singh, B., & Mann, A. (2011). Scientific basis for the therapeutic use of *Cymbopogon citratus*, stapf (Lemon grass). *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research*, 2(1). <https://doi.org/10.4103/2231-4040.79796>
- Shala, A. Y., & Gururani, M. A. (2021). Phytochemical Properties and Diverse Beneficial Roles of *Eucalyptus globulus* Labill.: A Review. *Horticulturae*, 7(11). <https://doi.org/10.3390/horticulturae7110450>
- Shojaii, A., & Abdollahi Fard, M. (2012). Review of Pharmacological Properties and Chemical Constituents of *Pimpinella anisum*. *ISRN Pharmaceutics*, 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/510795>
- Simsek, M., & Süfer, Ö. (2021). Infusion of walnut (*Juglans regia* L.) shell tea: multi response optimization and antioxidant potential. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 20, 100278. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2020.100278>
- Smith, T., Majid, F., Eckl, V., & Reynolds, M. (2021). Herbal Supplement Sales in US Increase by Record-Breaking 17.3% in 2020. *Herbal Gram*, 131, 52–65. <https://www.herbalgram.org/media/16783/hg131-hmr.pdf>
- 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. <http://www.academicjournals.org/ajfs>
- Sosa Torres, M. E., Rito Morales, A., Solano Peralta, A., & Kroneck, P. M. H. (2020). 2. Sulfur, the Versatile Non-metal. In *Transition Metals and Sulfur – A Strong Relationship for Life*. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110589757-008>
- Srivastava, J., Lambert, J., & Vietmeyer, N. (1996). *Medicinal Plants: An Expanding Role in Development* (Vol. 320). World Bank Publications.

- Stover, P. J., Garza, C., Durga, J., & Field, M. S. (2020). Emerging Concepts in Nutrient Needs. *The Journal of Nutrition*, 150(Supplement_1). <https://doi.org/10.1093/jn/nxaa117>
- Streli, C., Wobruschek, P., & Kregsamer, P. (2017). X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00315-0>
- Sun, B., Wu, L., Wu, Y., Zhang, C., Qin, L., Hayashi, M., Kudo, M., Gao, M., & Liu, T. (2020). Therapeutic Potential of *Centella asiatica* and Its Triterpenes: A Review. *Frontiers in Pharmacology*, 11. <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.568032>
- Sun, W., Shahrajabian, M. H., & Cheng, Q. (2019). Anise (*Pimpinella anisum* L.), a dominant spice and traditional medicinal herb for both food and medicinal purposes. *Cogent Biology*, 5(1). <https://doi.org/10.1080/23312025.2019.1673688>
- Suntar, I., Khan, H., Patel, S., Celano, R., & Rastrelli, L. (2018). An Overview on Citrus aurantium L.: Its Functions as Food Ingredient and Therapeutic Agent. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/7864269>
- Suo, M., Isao, H., Kato, H., Takano, F., & Ohta, T. (2012). Anti-inflammatory constituents from *Tabebuia avellanedae*. *Fitoterapia*, 83(8), 1484–1488. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2012.08.014>
- Suryawanshi, J. A. S. (2011). An overview of *Citrus aurantium* used in treatment of various diseases. *African Journal of Plant Science*, 5, 390–395.
- Taibi, K., Ait Abderrahim, L., Boussaid, M., Taibi, F., Achir, M., Souana, K., Benaissa, T., Farhi, K. H., Naamani, F. Z., & Nait Said, K. (2021). Unraveling the ethnopharmacological potential of medicinal plants used in Algerian traditional medicine for urinary diseases. *European Journal of Integrative Medicine*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.eujim.2021.101339>
- Tajmohammadi, A., Razavi, B. M., & Hosseinzadeh, H. (2018). *Silybum marianum* (milk thistle) and its main constituent, silymarin, as a potential therapeutic plant in metabolic syndrome: A review. *Phytotherapy Research*, 32(10). <https://doi.org/10.1002/ptr.6153>
- Tewari, D., Jóźwik, A., Łysek-Gładysińska, M., Grzybek, W., Adamus-Białek, W., Bicki, J., Strzałkowska, N., Kamińska, A., Horbańczuk, O. K., & Atanasov, A. G. (2020). Fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.) Seeds Dietary Supplementation Regulates Liver Antioxidant Defense Systems in Aging Mice. *Nutrients*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/nu12092552>
- Thermo Scientific. (2010a). *Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ XRF Analyzer: Product Specifications*.

- Thermo Scientific. (2010b). *Thermo Scientific Niton XL3T GOLDD+ Series Mining Analyzers, Elemental Limits of Detection in SiO₂ and SRM Matrices using Mining analyzers*.
- Travis, J., Lattimore, L. G., Harvey, M., & Frey, T. (2019). NSF International's role in the dietary supplements and nutraceuticals industries. In *Nutraceutical and Functional Food Regulations in the United States and around the World* (3rd ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816467-9.00011-3>
- Ulbricht, C., Basch, E., Ulbricht, C., Hammerness, P., & Vora, M. (2003). Marshmallow (*Althaea officinalis* L.) Monograph. *Journal of Herbal Pharmacotherapy*, 3(3). https://doi.org/10.1080/J157v03n03_08
- Uncini Manganeli, R. E., Zaccaro, L., & Tomei, P. E. (2005). Antiviral activity in vitro of *Urtica dioica* L., *Parietaria diffusa* M. et K. and *Sambucus nigra* L. *Journal of Ethnopharmacology*, 98(3). <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.01.021>
- van Laecke, S. (2019). Hypomagnesemia and hypermagnesemia. *Acta Clinica Belgica*, 74(1). <https://doi.org/10.1080/17843286.2018.1516173>
- Velazquez, D. V. O., Xavier, H. S., Batista, J. E. M., & de Castro-Chaves, C. (2005). *Zea mays* L. extracts modify glomerular function and potassium urinary excretion in conscious rats. *Phytomedicine*, 12(5). <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2003.12.010>
- Viapiana, A., & Wesolowski, M. (2017). The Phenolic Contents and Antioxidant Activities of Infusions of *Sambucus nigra* L. *Plant Foods for Human Nutrition*, 72(1), 82–87. <https://doi.org/10.1007/s11130-016-0594-x>
- Vieira, V., Pereira, C., Abreu, R. M. V., Calhelha, R. C., Alves, M. J., Coutinho, J. A. P., Ferreira, O., Barros, L., & Ferreira, I. C. F. R. (2020). Hydroethanolic extract of *Juglans regia* L. green husks: A source of bioactive phytochemicals. *Food and Chemical Toxicology*, 137, 111189. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111189>
- Vieira, V., Pereira, C., Pires, T. C. S. P., Calhelha, R. C., Alves, M. J., Ferreira, O., Barros, L., & Ferreira, I. C. F. R. (2019). Phenolic profile, antioxidant and antibacterial properties of *Juglans regia* L. (walnut) leaves from the Northeast of Portugal. *Industrial Crops and Products*, 134, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.020>
- Wang, G.-W., Hu, W.-T., Huang, B.-K., & Qin, L.-P. (2011). *Illicium verum*: A review on its botany, traditional use, chemistry and pharmacology. *Journal of Ethnopharmacology*, 136(1). <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.04.051>

- Wang, X., Zhang, Z., & Wu, S.-C. (2020). Health Benefits of *Silybum marianum*. Phytochemistry, Pharmacology, and Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(42). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c04791>
- Wani, A. L., Ara, A., & Usmani, J. A. (2015). Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8(2). <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
- Wheatley, D. (2005). Medicinal plants for insomnia: A review of their pharmacology, efficacy and tolerability. In *Journal of Psychopharmacology* (Vol. 19, Issue 4, pp. 414–421). <https://doi.org/10.1177/0269881105053309>
- Wheatley, V. M., & Spink, J. (2013). Defining the Public Health Threat of Dietary Supplement Fraud. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12(6). <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12033>
- Winkler, A., Rauwolf, M., Sterba, J. H., Wobrauschek, P., Strel, C., & Turyanskaya, A. (2020). Total reflection X-ray fluorescence analysis of elemental composition of herbal infusions and teas. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10463>
- Wirngo, F. E., Lambert, M. N., & Jeppesen, P. B. (2016). The Physiological Effects of Dandelion (*Taraxacum Officinale*) in Type 2 Diabetes. *The Review of Diabetic Studies*, 13(2–3). <https://doi.org/10.1900/RDS.2016.13.113>
- World Health Organization. (2013). *WHO traditional medicine strategy: 2014-2023*.
- Xavier, C. P. R., Lima, C. F., Fernandes-Ferreira, M., & Pereira-Wilson, C. (2012). *Hypericum androsaemum* water extract inhibits proliferation in human colorectal cancer cells through effects on MAP kinases and PI3K/Akt pathway. *Food & Function*, 3(8). <https://doi.org/10.1039/c2fo10226a>
- Yadav, U. C. S., & Baquer, N. Z. (2014). Pharmacological effects of *Trigonella foenum-graecum* L. in health and disease. *Pharmaceutical Biology*, 52(2). <https://doi.org/10.3109/13880209.2013.826247>
- Yang, C. Y., Yen, Y.-Y., Hung, K.-C., Hsu, S.-W., Lan, S.-J., & Lin, H.-C. (2019). Inhibitory effects of pu-erh tea on alpha glucosidase and alpha amylase: a systemic review. *Nutrition & Diabetes*, 9(1), 23. <https://doi.org/10.1038/s41387-019-0092-y>
- Yang, C.-M., Chien, M.-Y., Chao, P.-C., Huang, C.-M., & Chen, C.-H. (2021). Investigation of toxic heavy metals content and estimation of potential health risks in Chinese herbal medicine. *Journal of Hazardous Materials*, 412. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125142>

- Yayalacı, Y., Celik, I., & Batı, B. (2014). Hepatoprotective and Antioxidant Activity of Linden (*Tilia platyphyllos* L.) Infusion Against Ethanol-Induced Oxidative Stress in Rats. *The Journal of Membrane Biology*, *247*(2), 181–188. <https://doi.org/10.1007/s00232-013-9622-z>
- Ye, X., Jin, S., Wang, D., Zhao, F., Yu, Y., Zheng, D., & Ye, N. (2017). Identification of the Origin of White Tea Based on Mineral Element Content. *Food Analytical Methods*, *10*(1), 191–199. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0568-5>
- Zamble, D. (2017). *Introduction to the Biological Chemistry of Nickel*. In: The Biological Chemistry of Nickel, Zamble, D. Rowińska-Żyrek, M., Kozłowski, H (Editors), Chapter 1, 1-11 pp., Published by The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788010580-00001>
- Zhang, H., Qi, R., & Mine, Y. (2019). The impact of oolong and black tea polyphenols on human health. *Food Bioscience*, *29*, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2019.03.009>



