مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (32) العدد (5) 2010
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (32) No. (5) 2010

تحديد تركيز المعادن الثقيلة في بعض أنواع البهارات والأعشاب الطبية المحلية

الدكتور تميم أحمد عليا*
لينا حسن سلامة**

(تاريخ الإيداع 22 / 7 / 2010. قبل للنشر في 19 / 10 / 2010)

□ ملخّص □

قدرت كمية العناصر الثقيلة الرصاص والكادميوم والكوبالت في بعض الأعشاب الطبية والبهارات الشائعة الاستعمال والمنتشرة في الأسواق المحلية السورية باستخدم جهاز الامتصاص الذري. بينت الدراسة وجود فروق في تراكيز المعادن المختلفة تبعاً للجزء المستعمل من النبات (جذر، ساق، الأوراق، ثمار). تراوح تركيز العناصر الثقيلة من تراكيز صغيرة دون حد الكشف (Pb:0.0029, Cd:0.0002, Co:0.0028 mg/kg) إلى تراكيز عالية وصلت للرصاص إلى 37mg/kg على أساس الوزن الجاف، بينما وصل الحد الأعظمي لتركيز الكادميوم في العينات المدروسة إلى 3.2mg/kg وللكوبالت 2.4mg/kg. كانت تراكيز الرصاص في معظم العينات أقل من الحد الأعظمي المسموح به بينما أظهرت النتائج وجود عدد من العينات تحتوي على نزر كوبالت متبقية أعلى من الحد الأعظمي المسموح به. بالمقابل تبين أن معظم العينات المدروسة تحتوي على نسب مرتفعة من الكادميوم تجاوزت الحد الأعظمي المسموح به في المواصفات العالمية تبعاً لمنظمة الصحة العالمية WHO (Pb:10, Co:0.4, Cd:0.3 mg/kg).

الكلمات المفتاحية: معادن ثقيلة، بهارات، أعشاب طبية، الامتصاص الذري.

* أستاذ مساعد– قسم كيمياء بيئية– المعهد العالي لبحوث البيئة– جامعة تشرين–اللاذقية–سورية.
** قائمة بالأعمال – قسم كيمياء بيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة– جامعة تشرين–اللاذقية–سورية

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (32) العدد (5) 2010
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (32) No. (5) 2010

Determination of Heavy Metals Level in Some Local Spices and Medical Herbs

Dr. Tamim Alia*
Liena Salama **

(Received 22 / 7 / 2010. Accepted 19 / 10 /2010)

□ ABSTRACT □

The concentrations of some heavy metals, lead (Pb), cadmium (Cd) and cobalt (Co), in 110 samples of common spices available at local markets in Syria were digested by HNO3, then determined by Atomic Absorption Spectrophotometer AAS. The study has shown that metal concentrations vary according to the edible part (root, stem, leaf and fruit). Heavy metals were present in all samples at different levels. The concentration of heavy metals varied from trace to higher concentration. The maximum levels of lead, cadmium and cobalt in the samples on dry weight basis were 37, 3.2 and 2.4 mg kg^{-1}, respectively. The analytical results obtained for the heavy metals indicate that Lead was present in the majority of samples at concentrations well below the acceptable daily intake recommended by the World Health Organization, while the cobalt was present in some samples at concentrations higher than the acceptable level. The cadmium concentration in the major of samples was too much higher than the acceptable level in WHO (Pb:10, Co:0.4, Cd:0.3 mg/kg) .

Keywords: Heavy metal, Spices, Medical Herbs, AAS.

* **Associate Professor, Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Researches, Tishreen University, Lattakia,Syria.**
** **Researcher Engineer, Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Researches, Tishreen University, Lattakia,Syria.**

مقدمة:

استخدمت البهارات والأعشاب الطبية منذ آلاف السنين وقد بدأ يزداد استهلاك الأعشاب الطبية خلال العقود الأخيرة بهدف العلاج أو بصفتها عناصر غذائية يتم تناولها لفوائدها الصحية. وذكر أحد التقارير أن 80%-70 من الأشخاص وخاصة في الدول النامية في نصف الكرة الأرضية الجنوبي يعتمدون على الأدوية غير التقليدية المستخلصة من الأعشاب للعناية بصحتهم [1]. كما أن استخدام الأدوية المستخلصة من الأعشاب بدأ يزداد على مستوى العالم [3، 2]. وهذا ما طرح تساؤلاً جدياً حول سلامة تناول مثل هذه الأعشاب الطبية بعد التقارير عن الأمراض وحتى الوفيات الناتجة عن تناول مثل هذه الأعشاب الطبية.

يحدث تلوث للأعشاب الطبية بالملوثات المختلفة التي يمكن أن تصل إليها بطرائق مختلفة مثل زراعة هذه الأعشاب في تربة ملوثة أو عند ريها بمياه ملوثة، أومن خلال استخدام أسمدة أو مبيدات تحتوي على نسب مرتفعة نسبياً من العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكادميوم والزئبق العضوي. وكما يمكن أن يحدث تلوث بهذه المعادن الثقيلة بعد الحصاد خلال مراحل النقل والتجفيف وخاصة عند استخدام الطرائق التقليدية في التجفيف في الوسط الخارجي [7، 6، 5، 4]. تعتبر العناصر الثقيلة مثل الرصاص والزئبق والكادميوم من أهم الملوثات الضارة جداً على صحة الإنسان ويمكن أن تشكل البهارات والأعشاب الطبية مصدراً لمثل هذه المعادن الثقيلة.

أول حالة تسمم بالمعادن الثقيلة الموجودة بالأعشاب الطبية نُشرت في المملكة المتحدة عام 1978. وبعدها ذكر أكثر من 50 تقرير عن التسمم بالمعادن الثقيلة من مختلف المناطق في العالم تشمل شبه القارة الهندية وأمريكا الشمالية والشرق الوسط وأوربا الغربية واستراليا[6].

أظهرت الكثير من الدراسات وجود العناصر الثقيلة بنسب عالية في الكثير من الأعشاب الطبية والبهارات المنتشرة في مختلف دول العالم [10، 9، 8]. فقد أظهرت دراسة مصرية أن كل من العناصر الثقيلة الآتية: الرصاص والكادميوم والكروم والنيكل والقصدير والتوتياء والمنغنيز والنحاس والحديد يمكن أن يصل تركيزها في الأعشاب الطبية إلى النسب التالية على التوالي:

14.4, 2.44, 33.75, 2.85, 0.10, 68.8, 343.0, 11.40, 1046.25mg/kg [9]. بينما في دراسة أخرى تم خلالها تحديد العناصر الثقيلة في عشر عينات مختلفة من الأعشاب الطبية تبين احتواء أزهار البابونج على أعلى مستوى من الرصاص والتوتياء والنحاس والحديد، بينما احتوى النعناع البري على أعلى النسب من الكادميوم والكروم والمنغنيز، والكراوية تحتوي على أعلى النسب من النيكل والكوبالت والقصدير [11].

كما بينت الدراسات التي أجريت في الولايات المتحدة أن نسبة العناصر الثقيلة في البهارات والأعشاب الطبية المنتشرة في بعض الأسواق في الولايات المتحدة أكبر من الحدود المسموح بها [13، 12].

وكذلك ذكرت دراسات أخرى وجود الزئبق بنسب مرتفعة في بعض الأعشاب الطبية الآسيوية [16، 15، 14]. بالمقابل أشارت دراسات أخرى إلى عدم وجود الزئبق في الأعشاب الطبية بنسب لا تشكل خطراً على صحة المستهلكين في كل من البرازيل والصين وجنوب أفريقيا [19، 18، 17]. هذا وتكتسب الأعشاب الطبية وضمان خلوها من الملوثات أهمية خاصة بسبب تناول هذه الأعشاب من قبل المرضى لغايات علاجية فتصل هذه العناصر الثقيلة إلى أشخاص ذوي مناعة قليلة، فقد بينت الدراسات أنه يمكن أن يحدث تلوث بمستويات عالية من المعادن الثقيلة السامة عند استخدام هذه النباتات الطبية في تحضير الأدوية كما حدث تلوث بعض المستحضرات الطبية الصينية والمكسيكية والهندية بالرصاص والزئبق [20، 8]. أظهرت دراسة أخرى شملت 100 عينة من الأعشاب

الطبية في ماليزيا أن نسب الزئبق في 36 عينة من هذه الأعشاب الطبية لا تحقق المواصفات القياسية الماليزية [21]. وأكدت دراسة أخرى بأن 14% من المستحضرات الطبية المستخلصة من الأعشاب الطبية في ماليزيا تحتوي على زئبق بنسب تتراوح بين0.51-1.23mg/kg (أكبر من المسموح بها في المواصفات الماليزية)[3].

توصلت إحدى الدراسات التي حددت نسبة بعض المعادن الثقيلة في البهارات الصينية المستوردة إلى إيطاليا، إلى أن نسبة الكادميوم فيها تتراوح بين 0.014-0.455mg/kg، وهذه النسب أقل من الحد الأعلى المسموح به للكادميوم في إيطاليا وهو 0.5 mg/kg بينما كانت نسبة الرصاص في معظم العينات تتراوح بين 0.18mg/kg و1.86mg/kg أقل من الحد المسموح به، وتم الكشف عن عينة واحدة فقط يوجد فيها الرصاص بنسبة مرتفعة (8.84mg/kg) [22].

في دراسة لتحديد نسبة بعض المعادن الثقيلة في نباتي المنغروف mangrove والهلوفين halophyte وهما من النباتات التي تستخدم بشكل تقليدي كأدوية في تاميل نادو الهندية تم التوصل إلى أن نبات المنغروف يحتوي على الرصاص بنسب تتراوح 12-23 mg/kg ومتوسط مقداره 16.69 mg/kg . بينما يحتوي نبات الهلوفين على رصاص بمقدار 11-17 mg/kg ومتوسط مقداره 12.56 mg/kg. كما أشارت هذه الدراسة إلى نتائج دراسات أخرى أظهرت أن تراكيز الرصاص في نبات المنغروف في مناطق أخرى من الهند ودول أخرى في العالم إلى وجود الرصاص في هذه النباتات بنسب مختلفةmg/kg 146, 16, 63, 5, 2 [23].

أهمية البحث وأهدافه:

تعتبر سورية من البلدان الغنية بالأعشاب الطبية وهي من البلدان المنتجة والمصدرة للعديد من البهارات والأعشاب الطبية، كما توجد في سورية العديد من الشركات التي تقوم بتجفيف هذه البهارات وتعبئتها وتصدرها إلى الخارج أو تطرحها إلى السوق المحلية على شكل خلطات طبية. إن وجود المعادن الثقيلة في هذه الأنواع من البهارات والأعشاب الطبية يمكن أن يشكل ضرراً كبيراً على المستهلك ولذلك يجب اتخاذ الإجراءات اللازمة لمنع وصول هذه المعادن الثقيلة إلى هذه المنتجات. تهدف هذه الدراسة إلى تحديد نسب بعض المعادن الثقيلة وهي الرصاص والكادميوم والكوبالت في بعض البهارات والأعشاب الطبية المحلية والمستوردة المنتشرة في الأسواق المحلية ومقارنتها مع المواصفات القياسية العالمية، بهدف تقييمها وتحديد مدى مطابقتها مع الحدود المبينة في هذه المواصفات العالمية، وتقديم المقترحات المتعلقة بعمليات ضبط هذه الأعشاب الطبية المحلية في السوق المحلية المنتجة محلياً والمستوردة وتأمين سبل تحقيقها للمتطلبات العالمية المتعلقة بصحة وسلامة استخدامها.

طرائق البحث ومواده:

تم اختيار 30 نوعاً من الأعشاب الطبية والبهارات الموجودة في السوق المحلية حيث جُمعت ثلاث عينات من كل نوع من هذه الأنواع بشكل عشوائي من أسواق بيع هذه المنتجات في كل من اللاذقية ودمشق وحلب خلال عام 2008. ويبين الجدول 1 أنواع الأعشاب الطبية والبهارات المستخدم في الدراسة.

الجدول 1: الأعشاب الطبية والبهارات التي تم الكشف فيها عن النزر المتبقية للعناصر الثقيلة.

الاسم العلمي	الاسم الإنكليزي	الاسم التجاري	الاسم العلمي	الاسم الإنكليزي	الاسم التجاري
Foeniculum vulgare	Fennel	شمرة (بذور)	*Rosmarinus officinali*	Rosemary	إكليل الجبل
anabasis lachnantha	Anabasis sp Chenopodiaceae	عجرم (أزهار)	–	–	الماسي
anabasis lachnantha	Anabasis sp Chenopodiaceae	عجرم (ساق)	*Chamomilla Chamomilla recutita*	chamomile	بابونج
Cassia italic	Senna	سنامكي (ثمار)	*Artemisia vulgaris L.*	Artemisia	أزهار الشيح
Pimpinella anisum	Bay Laurel	غار(أوراق)	–	–	بهار
Piper nigrum	White Pepper	فلفل أبيض	*Myristica fragrance*	Nutmeg	جوزة الطيب
	Red Pepper	فلفل أحمر	*Althaea officinalis*	Alcea rosea	ختمية
Capsicum nigrum	Black Pepper	فلفل أسود	*Ammi visnaga*	khella	خلة
Cinnamonum zylanicum	Cinnamon	قرفة	*Thymus vulgaris*	Thyme	زعتر بري
Murraya koenigii	Curry	كاري	*Origanum vulgare*	Organo	زعتر خليلي
Cuccuma longa	Turmeric	كركم	*Crataegus Oxyacantha*	Hawthorn	زعرور أزهار
Coriandrum sativum	Coriander	كزبرة	*Crataegus Oxyacantha*	Hawthorn	زعرور أوراق
Cuminum cyminum	Cumin	كمون	*Crataegus Oxyacantha*	Hawthorn	زعرور ساق
Lippia citrodora	Lemon verbena	مليسة (أوراق)	*Ferula hermonis*	Zallouh root	زلوع
Lippia citrodora	Lemon verbena	مليسة (ساق)	*Zingiber afficenalis*	Ginger	زنجبيل
Salvia officinalis	*Sage*	ميرمية (أوراق)	*Hysopus Officinalis*	Hyssopus	زوفا ساق
Salvia Officinalis	*Sage*	ميرمية (ساق)	*Hysopus Officinalis*	Hyssopus	زوفا عقد
Mentha spp.	Mint	نعنع	*Cassia italic*	Senna	سنامكي (أوراق)
Pimpinilla anisum	Anise	يانسون	*Rhus Cotinus*	sumac	سماق

بعد تنقية العينة من المواد الغريبة تم سحقها ومجانستها وتجفيفها ومن ثم أخذ منها 0.500gr ووُضعت في وعاء من التفلون وأُضيف لها 10ml حمض الآزوت النقي تركيزه 67% و 4ml فوق أكسيد الهيدروجين تركيزه 33%. أُغلق الوعاء ووُضع في فرن التهضيم. تم التهضيم بطريقة الأمواج الميكروية وفقاً للبرنامج الآتي:

200 w لمدة 3min ، 400w لمدة 5min ، 200 w لمدة 40min وفي نهاية برنامج التهضيم تُركت الحجرات حتى تبرد ومن ثم أُخذت العينة التي هُضّمت ومددت إلى 50ml ثم حفظت في عبوات بلاستيكية لحين تحليلها بجهاز الامتصاص الذري.

تم تحديد نسبة كل من الرصاص والكادميوم والكوبالت في العينات باستخدام جهاز الامتصاص الذري من نوع Shimadzu 6800 وفقاً لتقنية الفرن الغرافيتي وكانت شروط التحليل وفقاً لما يأتي:

الكشف عن الرصاص

طول الموجة: 283.3 nm

شدة تيار المصباح: 10 mA

عرض الشق: 1.0 nm

نموذج المصباح : BGC-D2

برنامج الفرن الغرافيتي عند الكشف عن الرصاص

الخطوة	درجة الحرارة	الزمن (ثانية)	طريقة التسخين	الحساسية	التدفق (لتر/دقيقة)
1	150	20	Ramp	Regular	0.10
2	250	10	Ramp	Regular	0.10
3	500	10	Ramp	Regular	1.00
4	500	10	Step	Regular	1.00
5	500	3	Step	High	0.00
6	2200	2	Step	High	0.00
7	2400	2	Step	Regular	1.00

الكشف عن الكوبالت

طول الموجة: 240.7 nm

شدة تيارالمصباح : 12-400 mA

عرض الشق : 0.2 nm

نموذج المصباح : BGC-SR

برنامج الفرن الغرافيتي عند الكشف عن الكوبالت

الخطوة	درجة الحرارة	الزمن (ثانية)	طريقة التسخين	الحساسية	التدفق (لتر/دقيقة)
1	120	20	Ramp	Regular	0.10
2	250	10	Ramp	Regular	0.10
3	400	10	Step	Regular	1.00
4	400	3	Step	High	0.00
5	2500	3	Step	High	0.00
6	2700	2	Step	Regular	1.00

الكشف عن الكادميوم

طول الموجة: 228.8 nm

شدة تيار المصباح: 8-100 mA

عرض الشق: 1.0 nm

نموذج المصباح : BGC-SR

برنامج الفرن الغرافيتي عند الكشف عن الكادميوم:

الخطوة	درجة الحرارة	الزمن (ثانية)	طريقة التسخين	الحساسية	التدفق (لتر/دقيقة)
1	150	20	Ramp	Regular	0.10
2	250	10	Ramp	Regular	0.10
3	500	10	Ramp	Regular	1.00
4	500	10	Step	Regular	1.00
5	500	3	Step	High	0.00
6	2200	2	Step	High	0.00
7	2400	2	Step	Regular	1.00

النتائج والمناقشة:

تم تحديد النزر المتبقية للعناصر الثقيلة في عينات الأعشاب الطبية والبهارات التي تم تهضيمها وتحليلها بجهاز الامتصاص الذري – تقانة الفرن الغرافيتي وتم التوصل إلى النتائج المبينة في الجدول رقم 2.

1- نزر الرصاص المتبقية في العينات

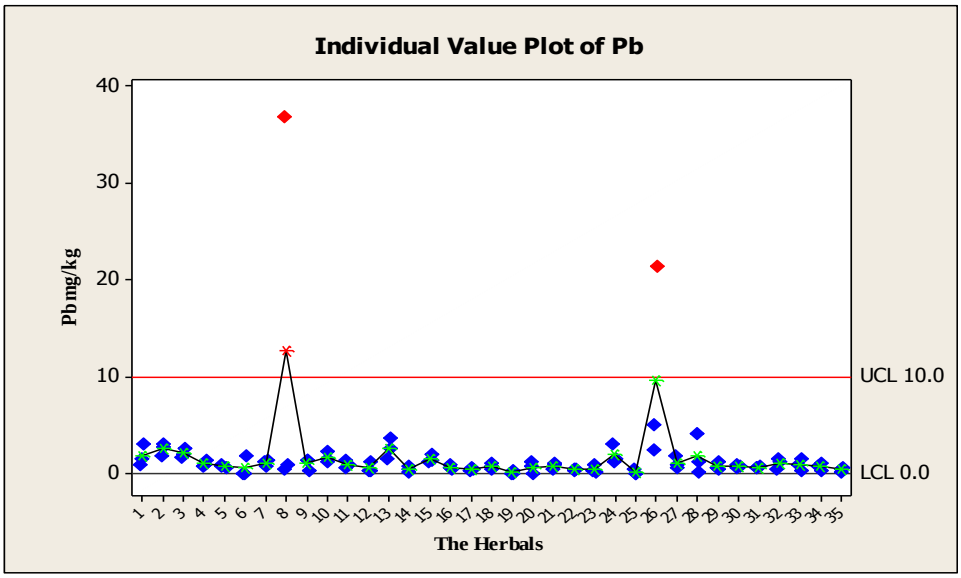
من خلال الجدول (2) نجد أن تركيز الرصاص في معظم الأعشاب الطبية والبهارات المدروسة كان أقل من 10 mg/kg (الحد الأعظمي المسموح به للرصاص في الأعشاب الطبية وفقاً لمنظمة الصحة العالمية WHO [24]، في حين أن الحد المسموح به للرصاص تبعاً لدستور الأدوية الإيطالي F.U.L هو 3 mg/kg [23]، باستثناء عينتين فقط وهما الخلة3، والقرفة1 حيث وصل تركيز الرصاص فيهما إلى 36.966 mg/kg و21.447 mg/kg على التوالي. أما متوسط نسبة الرصاص في ثلاث عينات من كل نوع من الأنواع المدروسة كانت أدنى من الحد المسموح بها عالمياً باستثناء الخلة التي تجاوزت الحد المسموح به عالمياً ووصلت إلى 12.813 mg/kg، ويعود السبب، كما ذكر سابقاً، لوجود عينة من العينات الثلاث تحتوي على نسبة عالية جداً من الرصاص، أما متوسط نسبة الرصاص في القرفة فقد اقترب من الحد الأعلى المسموح به ووصل إلى 9.712mg/kg (الجدول رقم 2، الشكل رقم 1).

ومن خلال الشكل 2 نجد أن نسب الرصاص في العينات المدروسة تراوحت من أقل من حدود كشف الجهاز (0.0029 mg/kg) إلى 36.966 mg/kg وكان متوسط الرصاص في العينات المدروسة 1.673 mg/kg والوسيط هو 0.957 mg/kg وهذا يعني أن نصف عينات الأعشاب الطبية والبهارات تحتوي على نزر متبقي للرصاص أقل من الحد المسموح به تبعاً لمواصفات الصحة العالمية ، مما يشير إلى أن معظم العينات تحتوي على نسب منخفضة من النزر المتبقية للرصاص ويوجد بعض العينات فقط تحتوي على نسب عالية من الرصاص مما أدى إلى رفع متوسط نسبة النزر المتبقية للرصاص في العينات المدروسة.

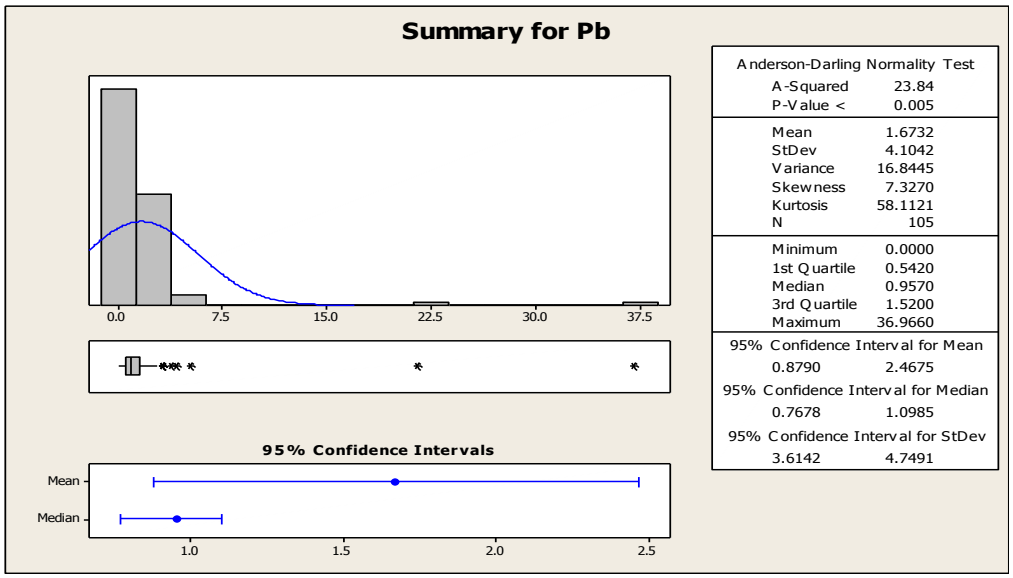
الجدول 2: النزر المتبقية للعناصر الثقيلة في عينات الأعشاب الطبية والبهارت المحلية.

رقم العينة	الاسم	الرصاص					الكوبالت					الكادميوم				
		1	2	3	Mean	St Dev	1	2	3	Mean	St Dev	1	2	3	Mean	St Dev
1	إكليل الجبل	0.966	1.528	3.161	1.885	0.931	0.017	0.036	0.083	0.045	0.034	0.659	0.155	0.272	0.362	0.264
2	الماسي	1.945	3.208	2.813	2.655	0.528	0.209	0.188	0.189	0.195	0.012	1.259	3.011	3.176	2.482	1.062
3	بابونج	2.694	1.707	2.084	2.162	0.407	0.092	0.113	0.513	0.239	0.237	0.819	1.499	1.454	1.257	0.380
4	أزهار الشيح	0.867	0.965	1.523	1.118	0.289	0.796	0.121	0.309	0.409	0.348	1.353	1.463	1.529	1.448	0.089
5	بهار	1.054	0.761	0.825	0.880	0.126	0.159	0.258	0.148	0.188	0.061	0.209	0.143	0.055	0.136	0.077
6	جوزة الطيب	0.021	1.887	0.061	0.656	0.870	0.163	0.12	0.096	0.126	0.034	0.076	0.054	nd	0.043	0.039
7	ختمية	1.517	0.833	1.305	1.218	0.286	0.317	0.154	0.183	0.218	0.087	0.464	0.339	0.178	0.327	0.143
8	خلة	0.941	0.531	36.966	12.813	17.080	2.394	0.467	0.144	1.002	1.217	0.691	0.54	0.175	0.469	0.265
9	زعتر بري	1.379	1.506	0.354	1.080	0.516	0.114	0.074	0.358	0.182	0.154	1.468	0.652	0.483	0.868	0.527
10	زعتر خليلي	1.598	2.419	1.287	1.768	0.478	0.049	0.334	0.397	0.260	0.185	0.449	0.731	0.582	0.587	0.141
11	زعرور أزهار	0.986	0.751	1.385	1.041	0.262	0.019	0.199	0.827	0.348	0.424	0.529	0.515	0.583	0.542	0.036
12	زعرور أوراق	0.318	0.322	1.323	0.654	0.473	nd	0.191	0.619	0.270	0.317	0.511	0.526	0.426	0.488	0.054
13	زعرور ساق	1.557	2.602	3.791	2.650	0.913	0.022	0.377	1.614	0.671	0.836	0.362	0.225	0.389	0.325	0.088
14	زلوع	0.232	0.768	0.553	0.518	0.220	0.009	0.158	0.082	0.083	0.075	0.62	0.554	0.587	0.587	0.033
15	زنجبيل	2.056	1.436	1.244	1.579	0.347	0.017	0.199	0.072	0.096	0.093	0.682	0.323	0.092	0.366	0.297
16	زوفا ساق	0.966	0.683	0.563	0.737	0.169	0.017	0.209	0.305	0.177	0.147	0.659	0.101	0.056	0.272	0.336
17	زوفا عقد	0.436	0.556	0.635	0.542	0.082	0.134	0.215	0.317	0.222	0.092	0.189	0.168	0.245	0.201	0.040
18	سنامكي(أوراق)	1.098	0.793	0.598	0.830	0.206	0.011	0.059	0.213	0.094	0.106	0.246	0.405	0.194	0.282	0.110

19	سماق	0.419	nd	0.127	0.182	0.046	0.175	0.066	0.099	0.038	0.068	0.031	0.139	0.256	0.2	0.198	0.059
20	شمرة	1.274	0.815	0.046	0.712	0.507	0.008	0.121	0.268	0.132	0.130	0.535	0.713	0.130	0.231	0.493	0.244
21	سنامكي (ثمار)	1.113	0.957	0.583	0.884	0.222	0.005	0.135	0.264	0.135	0.130	0.075	0.575	0.130	0.08	0.243	0.287
22	غار	0.474	0.445	0.498	0.472	0.022	0.149	0.319	0.089	0.186	0.119	0.152	0.158	0.119	nd	0.103	0.090
23	فلفل أبيض	0.29	0.361	0.972	0.534	0.312	0.148	0.129	0.381	0.219	0.140	0.111	0.039	0.140	2.393	0.848	1.339
24	فلفل أحمر	1.591	1.309	3.204	2.035	0.835	0.176	0.385	0.258	0.273	0.105	2.881	1.679	0.105	2.225	2.262	0.602
25	فلفل أسود	0.53	nd	0.149	0.226	0.223	0.082	0.156	0.296	0.178	0.109	0.35	0.825	0.109	0.17	0.448	0.338
26	قرفة	21.447	5.185	2.503	9.712	8.370	0.989	0.207	0.631	0.609	0.391	0.241	0.301	0.391	0.108	0.217	0.099
27	كركم	0.754	0.97	1.894	1.206	0.494	0.109	0.311	0.275	0.232	0.108	1.206	0.344	0.108	0.927	0.826	0.440
28	كزبرة	1.305	4.155	0.223	1.894	1.658	0.195	0.132	0.057	0.128	0.069	0.108	0.226	0.069	0.056	0.130	0.087
29	كمون	1.297	0.618	0.531	0.815	0.342	0.25	0.079	0.307	0.212	0.119	0.322	0.734	0.119	1.012	0.689	0.347
30	مليسة أوراق	0.714	0.873	1.053	0.880	0.138	0.067	0.118	0.127	0.104	0.032	0.249	0.676	0.032	0.417	0.447	0.215
31	مليسة ساق	0.748	0.658	0.875	0.760	0.089	0.191	0.539	0.096	0.275	0.233	0.413	0.185	0.233	0.047	0.215	0.185
32	ميرمية أوراق	1.632	0.573	1.299	1.168	0.442	0.037	0.158	0.326	0.174	0.145	0.234	0.963	0.145	0.846	0.681	0.392
33	ميرمية ساق	0.366	1.594	0.974	0.978	0.501	0.249	0.22	0.232	0.234	0.015	0.161	0.117	0.015	0.133	0.137	0.022
34	نعناع	1.191	0.909	0.406	0.835	0.325	0.229	0.045	0.113	0.129	0.093	1.042	1.368	0.093	1.07	1.160	0.181
35	يانسون	0.691	0.467	0.289	0.482	0.164	0.015	0.142	0.195	0.117	0.093	0.375	0.434	0.093	0.139	0.316	0.156



الشكل 1: نسب الرصاص في العينات ومتوسط نسبته في كل نوع من الأنواع المدروسة.



الشكل 2: توزع نسب الرصاص في العينات المدروسة.

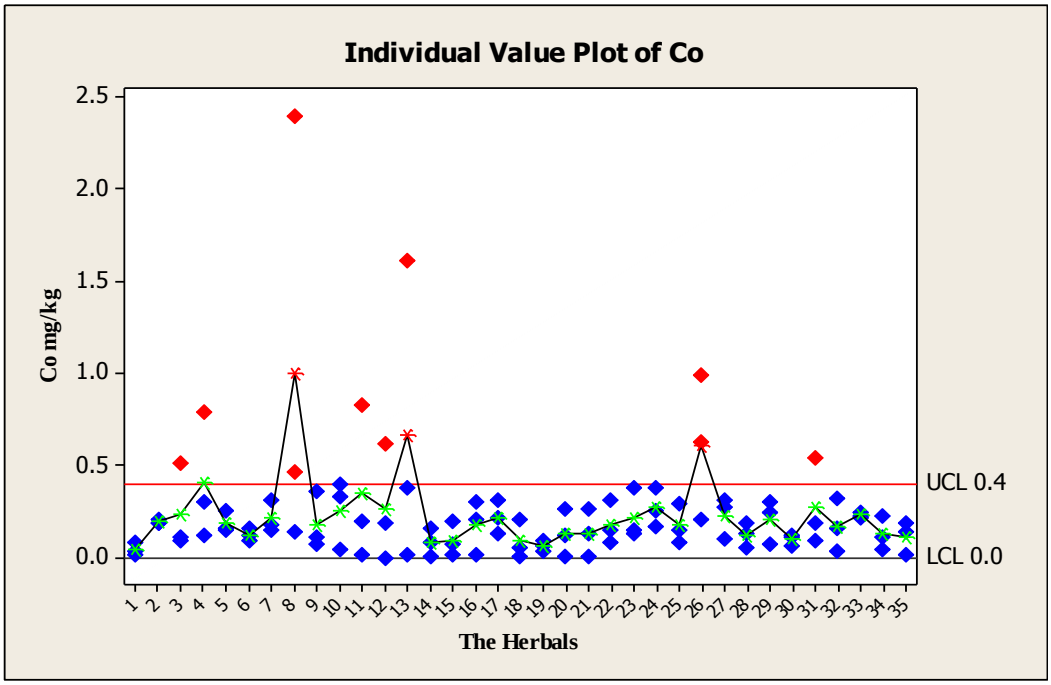
2- نزر الكوبالت المتبقية في العينات

من خلال الجدول (2) نجد أن تركيز نزر **الكوبالت** المتبقية في بعض العينات المدروسة كان أعلى من الحد الأعظمي المسموح به في الأعشاب الطبية وفقاً لمنظمة الصحة العالمية WHO (0.4 mg/kg) [25]. ووصل تركيز الكوبات في إحدى العينات إلى 2.394 mg/kg (الخلة 1) وهي نسبة مرتفعة جداً وتشكل خطراً كبيراً على الصحة. وتبين أن عشر عينات من الأعشاب المدروسة تحتوي على نزر كوبالت متبقية أعلى من الحد المسموح به عالمياً (الجدول 2، الشكل 3) وهذا يعني وجود عدد كبير نسبياً من الأعشاب الطبية والبهارات تحتوي على نسبة أكبر من المسموح بها عالمياً من نزر الكوبالت المتبقية، وهنا تبرز أيضاً كل من الخلة والقرفة بوجود عينتين من أصل ثلاث عينات من كل نوع من النوعين المذكورين تحتوي على نزر كوبالت متبقية أعلى من الحد الأعظمي المسموح به في المواصفات العالمية. كما تبين وجود الكوبالت بنسب أعلى من المسموح بها عالمياً في عينة واحدة من العينات الثلاث لكل من البابونج والشيح (أزهار) والزعرور (أوراق وفروع وأزهار) والمليسة (فروع) (الجدول 2 والشكل 3).

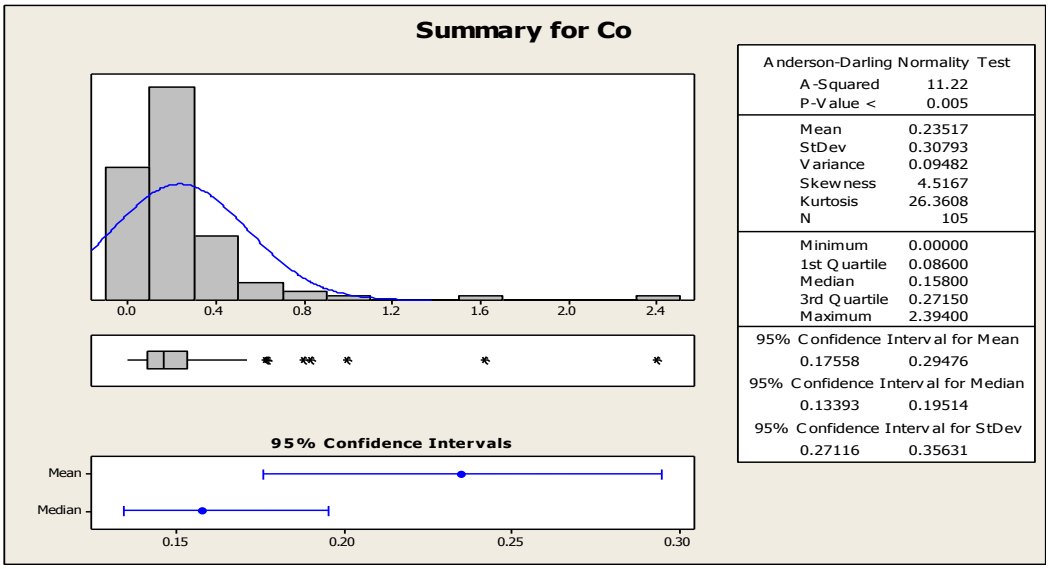
أما إذا أخذ قيمة متوسط نزر الكوبالت المتبقية في العينات الثلاث التي تم أخذها وتحليلها فنجد أن هذا المتوسط هو أعلى من الحد المسموح به عالمياً في كل من الخلة والقرفة وفروع الزعرور وكانت هذه النسبة هي الأعلى في عينات الخلة حيث تجاوز متوسط تركيز الكوبالت فيها 1 mg/kg وكانت لكل من القرفة وساق الزعرور بحدود 0.6 mg/kg ، أما أزهار الزعرور وأزهار الشيح فكان متوسط نسبة النزر المتبقية للكوبالت بحدود 0.4mg/kg أي أنه متواجد بالحد الأعظمي المسموح به وفقاً لمنظمة الصحة العالمية. وبالمقابل كان متوسط نزر الكوبالت المتبقية في بقية الأنواع أقل من الحد المسموح به عالمياً (الجدول 2، الشكل 3).

ومن خلال الشكل رقم 4 نجد أن نسبة الكوبالت في العينات المحللة اختلف بشكل كبير بين العينات حيث تراوحت بين أقل من حد الكشف (0.0028 mg/kg) إلى نسبة عالية اقتربت من 2.4 mg/kg وكان المتوسط 0.235 mg/kg أما الوسيط فكان 0.158 mg/kg وهذا يشير إلى وجود الكوبالت في معظم العينات ضمن تراكيز منخفضة (أقل من نصف التركيز الأعظمي المسموح به وفقاً للمواصفات القياسية العالمية) والارتفاع النسبي للمتوسط يعود لوجود

بعض العينات التي تحتوي على نسب مرتفعة من نزر الكوبالت المتبقية (الشكل 3 والشكل 4).



الشكل 3: نسب الكوبالت في العينات ومتوسط نسبته في كل نوع من الأنواع المدروسة.



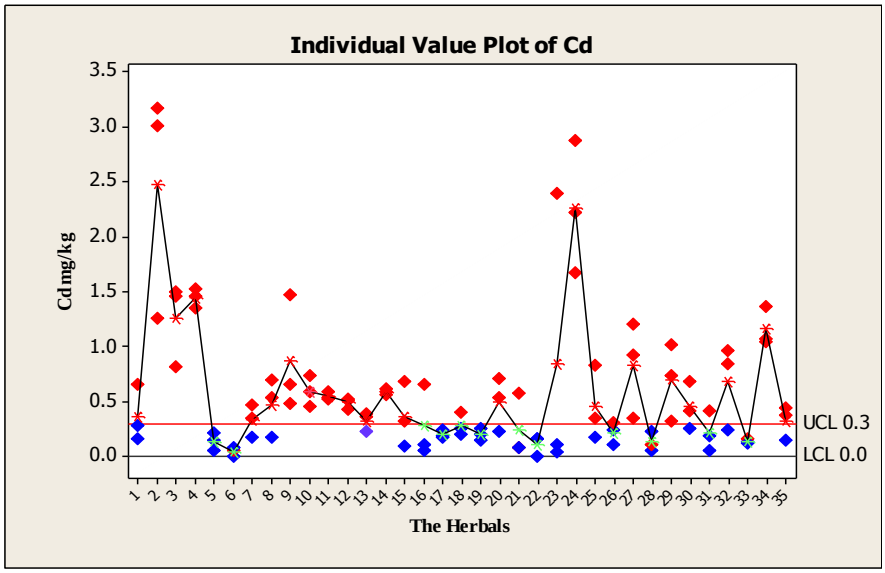
الشكل 4: توزع نسب الكوبالت في العينات المدروسة.

3- نزر الكادميوم المتبقية في العينات

أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها وجود نزر الكادميوم المتبقية في العينات المدروسة بنسب كبيرة حيث يلحظ وجود الكادميوم في معظم العينات بتراكيز أعلى من الحد الأعظمي المسموح به في المواصفات العالمية (0.3 mg/kg) [26] والحد المسموح به للكادميوم تبعاً لدستور الأدوية الإيطالي F.U.L 0.5 mg/kg ووصل أعلى

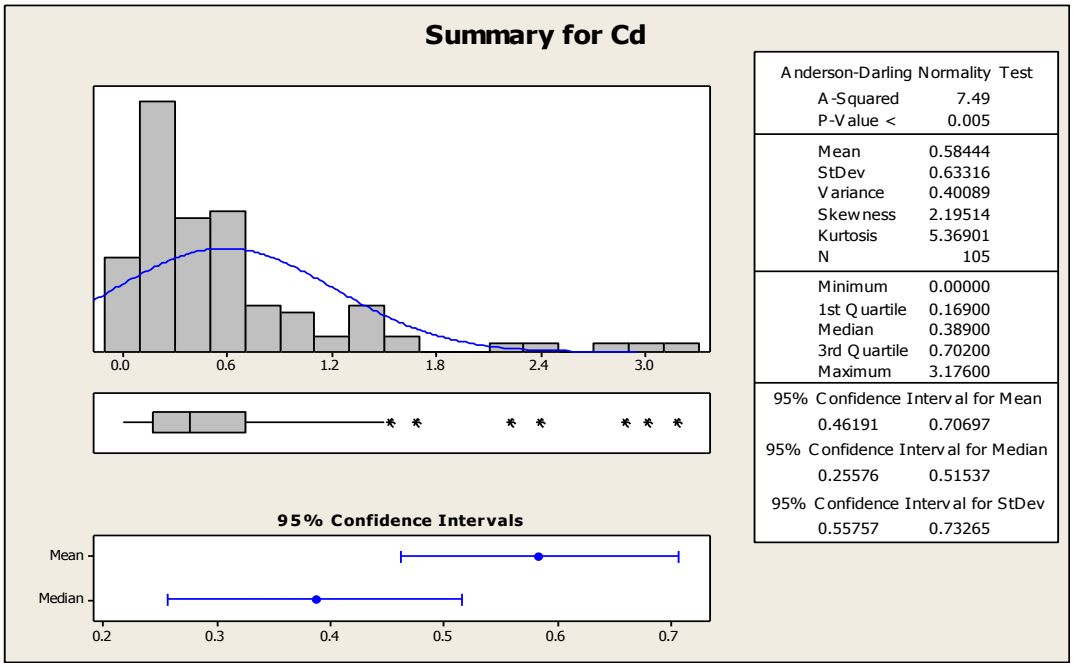
تركيز للكادميوم في العينات المدروسة إلى 3.176 mg/kg وقد تم الكشف عنه في إحدى عينات نبات الماسي. كما تميزت عينات الفلفل الأحمر باحتوائها على نسب عالية من الكادميوم وصلت إلى 2.881mg/kg، وتعتبر هذه النسب مرتفعة جداً حيث تبلغ حوالي عشرة أضعاف الحد الأعظمي المسموح به في مواصفات الصحة العالمية، كما تشير نسب نزر الكادميوم المتبقي في بقية العينات إلى وجوده بنسب مرتفعة أيضاً حيث يلحظ وجوده بنسب أعلى من الحد الأعظمي المسموح به في جميع عينات كل من الماسي والبابونج والزعتر البري وأزهار الزعرور وأوراقه والزلوع وعينتان من أصل ثلاث عينات في كل من الخلة والشمرا والكركم، أما إكليل الجبل والفلفل الأبيض والأسود فقد تبين وجود عينة واحدة فقط من ثلاث عينات من هذه الأنواع تحتوي على نسب كادميوم أعلى من الحد الأعظمي المسموح به. ومن خلال هذه النتائج يتضح أن وجود مشكلة صحية تتعلق بتلوث معظم الأعشاب الطبية والبهارات المحلية بالكادميوم ولا بد من التقصي عن السبب في وجود هذا المعدن بهذه النسب الكبيرة نسبياً وخاصة أنه معروف بكونه من المعادن شديدة السمية وله آثار صحية ضارة جداً على الإنسان حيث يتصف الكادميوم بخواصه التراكمية في أجسام الكائنات الحية الحيوانية والنباتية، فهو يُمتص بشكل بطيء عن طريق الأمعاء، وتزداد فاعليته بوجود الكالسيوم والحديد، ويلعب دوراً كبيراً في تلف الكلى والعيون عند تراكمه لمدة طويلة [27,28]. يؤثر الكادميوم عند زيادته عن الحد المسموح به في تمثيل الكالسيوم مما يسبب تليّن العظام، وينتقل بسرعة في الدم عن طريق الكريات الحمر وينتشر في جسم الإنسان لكنّه يتراكم بشكل أساسي في الكلى، ويؤثر في الجهاز الهضمي ويؤدي إلى آلام بالمعدة والأمعاء وحدوث نوبات إقياء وإسهال[29].

ومن النتائج التي تم التوصل إليها نجد أن أعلى قيمة لمتوسط تركيز الكادميوم كانت في كل من الماسي والفلفل الأحمر حيث وصل متوسط تركيز الكادميوم إلى (2.482, 2.262mg/kg) لكل منهما على التوالي، وكذلك كان متوسط تركيز الكادميوم مرتفعاً في كل من البابونج (1.257mg/kg) وأزهار الشيح (1.448mg/kg)، كما أظهرت النتائج أن متوسط تركيز الكادميوم في كل من الزعتر البري والخلة والزعتر الخليلي والزعرور (أزهار، أوراق، ساق) والزلوع والشمرا والفلفل الأبيض والفلفل الأسود والكركم أعلى من الحد الأعظمي المسموح به وتراوحت ضمن المجال (0.35 -0.8 mg/kg). أما بقية الأعشاب فقد كان متوسط تركيز الكادميوم فيها أقل من الحد الأعلى المسموح به وفقاً لمنظمة الصحة العالمية WHO.



الشكل5: نسب الكادميوم في العينات ومتوسط نسبته في كل نوع من الأنواع المدروسة

تظهر النتائج المبينة في الشكل 4 اختلاف نسبة الكادميوم في العينات المحللة بشكل كبير، حيث تراوحت بين أقل من حد الكشف (0.0002 mg/kg) إلى نسبة عالية وصلت إلى 3.176mg/kg وكان المتوسط 0.584mg/kg وهذا يشير إلى أن متوسط نسبة الكادميوم في الأعشاب الطبية والبهارات أعلى من الحد الأعظمي المسموح به، فضلاً عن وجوده في بعض العينات بنسبة تزيد عن عشرة أضعاف الحد الأعظمي المسموح به. كما يظهر الشكل أن الوسيط هو 0.389 mg/kg وهذا يعني أن أكثر من نصف العينات التي تم تحليلها تحتوي على كادميوم بنسبة أكبر من الحد الأعظمي المسموح به. (الشكل 5 والشكل 6).

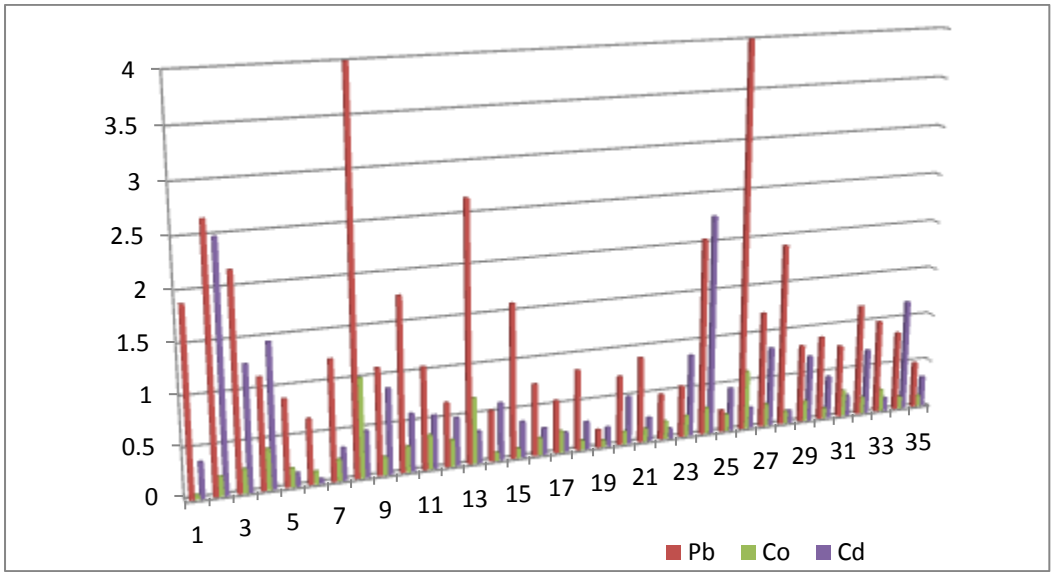


الشكل 6: توزع نسب الكادميوم في العينات المدروسة.

4- مقارنة بين متوسط تركيز المعادن الثلاثة

بإجراء مقارنة بين متوسط تراكيز المعادن الثقيلة الثلاثة في الأنواع التي تم تحليلها نجد من الشكل (7) نجد أن متوسط تركيز الرصاص في العينات المدروسة أكبر من تركيز كل من الكوبالت والكادميوم باستثناء بعض الأنواع مثل أزهار الشيح والفلفل الأبيض والفلفل الأحمر والنعناع حيث نجد أن متوسط تركيز الكادميوم هو الأعلى (الجدول 2 والشكل 7).

وبإجراء تقييم إجمالي لنسبة العناصر الثقيلة في العينات المدروسة نجد أن تركيز العناصر الثقيلة تراوح من نسبة منخفضة أقل من حد الكشف في بعض العينات إلى نسب مرتفعة جداً وصلت إلى أعلى من عشرة أضعاف الحد الأعظم المسموح به. كما نجد أنه بالرغم من وجود الرصاص بتراكيز أعلى من الكوبالت والكادميوم إلا أن خطر التلوث بهذا المعدن أقل بكثير من المعدنيين الآخرين وذلك كون الحد الأعظم المسموح به لهذا المعدن أكبر من كل من الكادميوم والكوبالت ولذلك نجد أن عدد العينات التي احتوت على رصاص أعلى من الحد الأعظم المسموح به كانت قليلة مقارنة بكل من الكوبالت والكادميوم. ويتميز الكادميوم بوجوده بتراكيز أعلى من الكوبالت وكذلك وجود خطر كبير لوجود هذا المعدن وخاصة أن الحد الأعظم المسموح به لهذا المعدن في الأعشاب الطبية أقل من كل من الرصاص والكوبالت.



الشكل (7) متوسط تركيز كل من الرصاص والكوبالت والكادميوم الأعشاب الطبية والبهارات المدروسة

الجدول 2: النزر المتبقية للعناصر الثقيلة في عينات الأعشاب الطبية والبهارت المحلية.

المعدن الثقيل	عددالعينات	المتوسط	الانحراف المعياري	الحد الأدنى	الربيع الأول	الوسيط	الربيع الثالث	الحد الأعظمي	المجال	الانحراف الربيعي
Pb	105	1.673	4.104	0.000	0.542	0.957	1.520	36.966	36.966	0.978
Co	105	0.235	0.308	0.000	0.086	0.158	0.272	2.394	2.394	0.186
Cd	105	0.584	0.633	0.000	0.169	0.389	0.702	3.176	3.176	0.533

ومن خلال الجدول 2 والشكل 7 يلاحظ وجود علاقة بين نزر الرصاص والكوبالت في الأعشاب الطبية والبهارات المدروسة وبإجراء التحليل الإحصائي تبين وجود علاقة ارتباط قوية بين وجود معدن الرصاص ومعدن الكوبالت (R=82.48%) ويمكن أن يعود السبب في وجود مثل هذه الارتباط هو وجود هذين المعدنيين معاً في الكثير من الملوثات الصناعية فضلاً عن طبيعة حركتهما وارتباطهما بالأوساط الطبيعية والنباتات. بالمقابل تبين أن الارتباط بين وجود كل من الكوبالت والكادميوم هو معنوي ولكنه ضعيف جداً أما وجود كل من الرصاص والكادميوم فلا يوجد أي ارتباط فيما بينهما.

الاستنتاجات والتوصيات:

مما سبق يمكن التوصل إلى ما يأتي:

- تحتوي الأعشاب الطبية والبهارات المحلية على نسب مختلفة من كل من الرصاص والكوبالت الكادميوم تراوحت من أقل من حدود الكشف إلى نسب أعلى من الحد الأعظم المسموح به في مواصفات الصحة العالمية.
- متوسط نسبة الرصاص في العينات المدروسة أعلى من نسبة كل من الكوبالت والكادميوم ولكن نسبته في معظم العينات كانت أقل من الحد الأعظم المسموح به.
- احتوت معظم العينات على نسبة عالية من الكادميوم تجاوزت الحد الأعظم المسموح به. وهذا يعني أن وجود هذا المعدن يشكل خطراً كبيراً على الصحة وخاصة أنه يعتبر من المعادن ذات التأثير السمي الكبير.

- نزر الكوبالت المتبقية في العينات المدروسة كانت أقل مقارنة بنزر كل من الرصاص والكادميوم ولكن نسبة هذا المعدن زادت عن الحد الأعظم المسموح به في عشر عينات وكذلك يشكل خطراً على الصحة أكثر من الرصاص.

- يجب متابعة الدراسة للكشف عن مصادر الكادميوم والمعادن الثقيلة الأخرى في الأعشاب الطبية والبهارات للحد من وجوده فيها ودراسة إمكانية انتقاله إلى الأوساط المائية أو الغذائية عند استهلاك هذه الأعشاب الطبية في المشروبات الساخنة أو الأغذية.

المراجع:

[1] AKERELE, O. *Nature's medicinal bounty: don't throw it away*, World Health Forum, 1993, 390-395.

[2] LYNCH, E.; and BRAITH, W.R. *A review of the clinical and toxicological aspects of 'traditional' (herbal) medicines adulterated with heavy metals*, Expert Opinion on Drug Safety, VOL.4, NO.4, 2005, 769-778,.

[3] ANG, H. N.; and LEE, K. L. *Analysis of mercury in Malaysian herbal preparations*, Journal of Medicine and Biomedical Research,VOL. 4, NO.1 , 2005, 31-36,

[4] JORDAN, S. A.; CUNNINGHAM,D.G.; MARLES,R.J. *Assessment of herbal medicinal products: challenges, and opportunities to increase the knowledge base for safty assessment*, Toxicology and Applied Pharmacology , NO.243, 2010, 198-216.

[5] CHAN, K.; *Some aspects of toxic contaminants in herbal medicines (Review)*, Chemosphere, NO.52, 2003, 1361–1371.

[6] SAHOO, N.; MANCHIKANTI, P.; and DEY, S. *Herbal drugs: Standards and regulation*, Fitoterapia ,VOL.81, NO.6, 2010, 462-471.

[7] GARG,A.N.; and CHOUDHURY, .R.P. *How Safe are Medicinal Herbs? Elemental Characterization of Medicinal Herbs and Herbal Formulations by INAA*, Nuclear Transaction of the American Noclear Seciety, VOL.93, 2005, 838-839.

[8] BEASLEY, M. *Lead poisoning due to ingestion of Indian herbal remedies: a response to the case report by Roche et al*, Journal of the New Zealand Medical Association, 2005, 118-1221.

[9] ABOU-ARAB, A. A. K.; and ABOUDONIA, M. A. *Heavy metals in Egyptian spices and medicinal plants and the effect of processing on their levels*, Agric Food Chem, VOL. 48, NO.6, 2000, 2300-2304.

[10] ERNST, E. *Toxic heavy metals and undeclared drugs in Asian herbal medicines*, Trends Pharmacol Sci, VOL.23, NO.3, 2002, 136-139.

[11] AL-EED, M. A.; ASSUBAIE, F. N.; EL-GARAWANY, M. M.; EL-HAMSHARY, H.; and ELTAYEB, Z.M. *Determination of Heavy Metals levels in Common Spices*,Depp.of Chemistry&Botary, College of Agricultural &Food Sciencas, King Faisal University, Saudi Arabia.

[12] KHAN, I.A.; ALLGOOD, J.; WALKER, L. A.; ABOURASHID, E. A.; SCLENK, D.; and BENSON, W. H. *Determination of Heavy metals and pesticides in Ginseng products*, J. AOAC Int, VOL. 84, NO.3, 2001, 936-939.

[13] SAPER, R. B.; KALES, S. N.; PAQUIN, J.; BURNS, M. J.; EISENBERG, D. M.; DAVIS, R. B.; and PHILLIPS, R. S. *Heavy metal Content of Ayurvedic Herbal Medicine Products*, Journal of Medical Association, VOL.292, NO.23, 2004, 2868-2873.

[14] GARVEY, G. J.; HAHN, G.; LEE, R. V.; and HARBISON, R. D. *Heavy metal hazards of Asian traditional remedies*, International Journal of Environmental Health Research, VOL.11, NO.1, 2001, 63–71.

[15] WONG, M. K.; and KOH, L. L. *Mercury, lead, and other heavy metals in Chinese medicines*, Biological Trace Element Research, VOL. 10, NO.2, 1986, 91–97.

[16] CHUANG, I. C.; CHEN, K. S.; HUANG, Y. L.; LEE, P. N.; and LIN, T. H. *Determination of trace elements in some natural drugs by atomic absorption spectrometry*, Biological Trace Element Research, VOL.76, NO. 3, 2000, 235–244.

[17] STEENKAMP, V.; VONARB, M. C.; and STEWART, M. J. *Metal concentrations in plants and urine from patients treated with traditional remedies*, Forensic Science International, VOL. 114, NO. 2, 2000, 89–95.

[18] WONG, M. K.; TAN, P.; and WEE, Y. C. *Heavy metals in some Chinese herbal plants*, Biological Trace Element Research, VOL. 36, NO.2, 1993, 135–142.

[19] CALDAS, E. D.; and MACHADO, L. L. *Cadmium,mercury and lead in medicinal herbs in Brazil*, Food and Chemical Toxicology, VOL. 42, NO. 4, 2004, 599–603.

[20] ERNST, E. *Toxic Heavy metals and undeclared drugs in Asian herbal medicines*, Trends in Pharmacological Sciences, VOL. 23, NO. 3, 2002, 136 – 139.

[21] ANG, H. H.; LEE, E. L.; and CHEANG, H. S. *Determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrophotometer in Tongkat Ali preparations obtained in Malaysia*, International Journal of Toxicology, VOL. 23, NO.1, 2004, 65–71.

[22] MAZZANTI, G.; BATTINELLI, L.; DANIELE, C.; COSTANTINI, S.; CIARALLI, L.; and EVANDRI, M. G. *Purity control of some Chinese crude herbal drugs marketed in Italy*, Food and Chemical Toxicology, VOL.46, 2008, 3043–3047.

[23] AGORAMOORTHY, G.; CHEN, F. A.; and HSUM, J. *Threat of heavy metal pollution in halophytic and mangrove plants of Tamil Nadu, India***.** Environmental Pollution, VOL.155, NO.2, 2008, 320-326.

[24] AJASA, A. M. O.; BELL, M. O.; IBRAHIM, A. O.; OGUNWANDE, I. A.; and OLAWORE, N. O. *Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria*, Food Chemistry , VOL,85, NO.1, 2004, 67–71.

[25] BARTWAL, J.; NAI, S.; and KARKAR, P. *Heavy metal accumulation in medicinal plants collected from environmentally different sites.*biomedical and environmental sciences, VOL.21, NO.4, 2008, 319-324.

[26] FAO/WHO.1984. JOINT FAO/WHO FOOD STANDERS PROGRAM, *Codex alimentarius commission contamination*, CAC/VOL.17. FAO, Roma and WHO, Geneva.

[27] ISSELBACHER, K. J.; BRAUNWALD, E.; WILSON, J. D.; MARTIN, J. B.; FAUCI, A. S.; and RASPER, D. L. *Harrison`s principals of internal medicine*, 13 th ed, 1995, 125-360.

[28] KLAASSEN, C. D.; and AMDUR, M. O. *Casarett and Doull's toxicology, the basic science of poisons*, Second edition, Macmillan publishing Co, Inc., NewYork, USA, 1980, 1-210.

[29] YOUNG, R. A. *Chemical Hazard Evaluation and Communication Group*, Biomedical and Environmental Information Analysis Section, Health and Safety Research Division, November 1991.