تحديد بعض العناصر في نبتة النعنيعة الطبية باستخدام مطيافية فلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة

محمد رضوان شعار

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

الملخص

حددنا محتوى كل من السليكون، والفوسفور، والكبريت، والكالسيوم، والسكانديوم، والحديد، والنحاس، والتوتياء، والجرمانيوم، والزرنيخ، والسيلينيوم، والبروم، والسترانسيوم، واليتريوم، والنيوبيوم، والروثينيوم، والرصاص، والكادميوم، ثم الثوليوم في نبتة النعنيعة الطبية *Zizyphora teniour linn* الواسعة الانتشار في فصل الربيع من منطقة قره قوزاك شمال شرق مدينة حلب في سوريا. تم تحديد محتوى كل عنصر من هذه العناصر باستخدام مطيافية فلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة (EDXRF)، حيث استخدمنا الفوتونات الصادرة عن منبع ^{55}Fe مشع بطاقة 5.9KeV لإثارة عينات هذه النبتة والحصول على حزم الأشعة السينية المميزة للعناصر المختلفة الموجودة فيها. تم قياس التركيز بطريقة المعيار الخارجي وبطريقة الإضافات المعيارية، حيث قاد التطابق الجيد والدقة إلى نتائج مرضية تمت مناقشتها في هذا المقال.

- **المقدمة:**

تنتمي نبتة النعنيعة *Ziziphora tenuior Linn* إلى الفصيلة الشفوية Labiatae أو Lamiaceae التسمية العربية لها خيال Khiyal، وصدر Sadr، والنعناع البري Bari أما التسمية الانكليزية Penny Royal, Savin, Wild Thyme.

الكلمات المفتاحية: مطيافية فلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة، النباتات الطبية، نبتة النعنيعة Zizyphora teniour linn، التحليل العنصري، الطب الشعبي، المعايرة الداخلية بالإضافات.

ورد البحث للمجلة بتاريخ / /2011

قبل للنشر بتاريخ / /2011

تعتبر هذه النبتة من النباتات الطبية وهي غنية بالزيوت الأساسية كما أنها تعد مصدرا مهما للدواء بسبب ما تحتويه من المواد الكيميائية الفعالة حيويا، إضافة إلى العديد من العناصر الكيميائية. إذ يمكن الحصول على هذه العناصر والمواد الفعالة إما بشكل مستخلصات نباتية أو على هيئة منقوع أو تضاف كمادة منكهة للشاي.

توجد هذه النبتة في العديد من الدول العربية، وتركيا، وأفغانستان، وايران، وباكستان، وسيبيريا، وغرب آسيا، وأوربا وافريقيا. وهي تمتلك رائحة قوية ومميزة وهي ذات طعم حاد وتستخدم في العديد من الدول لمعالجة العديد من الأمراض في الطب الشعبي، ويعتبر الجزء الهوائي من هذه النبتة طاردا للديدان المعوية، وطاردا للغازات، مقشعا للسعال ومعالجا لأمراض الصدر، ومدرا للبول (انسداد المثانة)، ومفتتا للحصى (انسداد الكلية)، ومنشطا للهضم، ومقويا للمعدة (القرحة المزمنة)، ومنبها، ومثيرا للشهوة الجنسية، ومطمثا (غياب الطمث) ومخففا لآلام الطمث، وكذلك مضادا للالتهابات، أما عصير النبتة فيعد طاردا لديدان الأذن وأيضا لديدان الأنف، في حين أن بذورها تستخدم كعلاج للزحار، ومخفضا للحرارة (Ziziphora, 2011). تعد هذه النبتة ضارة للشرج وان الجرعات الكبيرة أو الاستهلاك المنتظم لفترة طويلة يمكن أن يتسبب بالإجهاض كما يمكن أن يتسبب بأمراض في الجهاز البولي.

أجريت على هذه النبتة العديد من الدراسات حول استخدام مستخلصاتها وتأثيراتها المضادة للالتهابات(NAGHIBI, 2005) وكذلك مقدرتها على تحريض النظام المناعي (NAEINI, 2010) كما استخدمت في المعالجة النباتية Phytoremediation للتربة الملوثة للتخلص من العناصر الثقيلة فيها وقد اعتبرت هذه النبتة نتيجة للدراسة كنبتة ذات تراكمية متوسطة من العناصر الثقيلة .(ABDOLKARJM, 2007)

لم نجد في المراجع أي نتائج لتحليل شامل لمحتوى هذه النبتة من العناصر ولهذا قمنا في هذا البحث بالتعرف على العناصر العديدة داخل هذه النبتة بكاملها (IAEA., 2005) وكذلك المحتوى العنصري لكل جزء من أجزائها (أوراق، ساق، جذر)، كما قمنا بتحديد كمية كل عنصر فيها (POTTS P.J., 2005) باستخدام

مطيافيـة فلـورة الأشـعة السـينية بالطاقـة المتشـتتة(CHEN Z.W., 2008) Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (ED-XRF) . تعتمد هذه الطريقة التحليلية(MARGUI E., 2009) على التأثير المتبادل ما بين أشعة غاما منخفضـة الطاقة، التي تدعى بالأشعة السينية الأولية والعينة مما يؤدي إلى إصدار أشعة مينية نوعية ومميزة للمحتوى العنصري للعينة تدعى بالأشعة السينية الثانوية.

استخدمنا في هذا البحث فوتونات الأشعة السينية الصادرة عن المنبع المشع ^{55}Fe لإثـارة العناصـر الموجـودة فـي العينـات وفـق التحـول الإشـعاعي بالأسـر الإلكترونـي $^{55}Fe \xrightarrow{EC} Mn^{*} \rightarrow {}^{55}Mn + 5.9Kev\ (x - Ray)$ وبذلك حصلنا على حزم الأشعة السينية المميزة للعناصر المختلفة الموجودة في تلك العينات باستخدام جهاز Unisantis XMF-104.

- **أهمية البحث وأهدافه:**

تتركز أهمية هذا البحث في تحديد بعض العناصر الموجودة في الأجزاء المختلفة لهذه النبتة المدروسة وكميتها، كما يهدف إلى تحديد العناصر السامة إن وجدت فيها (خاصة الزرنيخ، الزئبق، القصدير، الكروم، ... الخ)، مما يساعد بعض المختصين على تحديد الدخل اليومي الذي تؤمنه هذه النبتة من العناصر المختلفة، كما يساعد على فهم جودة وكفاءة هذه النبتة المستخدمة للأهداف العلاجية أو الغذائية وذلك من خلال إمكانية التقريب ما بين المحتوى العنصري والتوافر الكيميائي الحيوي والاحتمالية العلاجية لها. يساعد هذا البحث أيضا في مراقبة التلوث الذي يمكن أن تتعرض له هذه النبتة من خلال تلوث البيئة. كما يساعد على وضع معيار أولي لضبط جودة هذه النبتة والأعشاب الطبية الأخرى بحسب محتواها العنصري ومقارنته بجودة هذه النبتة والأعشاب الطبية الأخرى بحسب أماكن وجودها في العالم.

- **مبدأ طريقة البحث:**

تمتلك، مطيافيـة فلورة الأشـعة السينية بالطاقة المتشتتة EDXRF في هذا المجال ميزات عديدة عن الطرائق التحليلية الأخرى حيث تسمح بكشف وتحديد عدة عناصر في آن واحد (ŠTROFFEKOVÁ., 2008). تعطي تقنية EDXRF إمكانية تحليل

العناصر الموجودة حتى وان كانت هذه العناصر موجودة بكميات متناهية في الصغر من درجة الأثر (نزره) في العينات المختلفة الحيوية والجيولوجية وغيرها، وهي ذات حساسية عالية وتكرارية وتعتمد على المعيار الخارجي. ويعد تحضير العينات بسيط وسريع ولا يحتاج إلى تقنيات عالية(KHUDER A., 2009) ، كما أن سعر الأجهزة منخفض مقارنة بالأجهزة المستخدمة في التقنيات الأخرى لتحديد العناصر الكيميائية.

يمكن استخدام طريقة العياري الداخلي(المعايرة بالإضافة العيارية) Standard Addition Methods في هذه التقنية من اجل تحديد كميات العناصر في العينة المدروسة.

يعتمد مبدأ المعايرة بالإضافات المعيارية على أن المعايرة تكون خطية ضمن مجال محدد من الإضافات حيث يتم إضافة كتلة محددة (Δm_x) من العنصر"x" المجهول والمطلوب تحديده إلى العينة التي تحتوي بالأساس على كمية مجهولة (M_x) من هذا العنصر. تفترض هذه الطريقة أن زيادة كتلة العنصر بمقدار (Δm_x) تؤدي إلى تغير في شدة حزمة العينة من $I_x = f_x.M_x$ (بدون أي إضافة) إلى $I_x'=f_x(M_x+\Delta m_x)$ (بعد إضافة المعيار الداخلي لها) أي تزداد الشدة بمقدار $\Delta I_x = f_x.\Delta m_x$ وتصبح الشدة الكلية مساوية إلى المجموع $I_x' = I_x + \Delta I_x$

للتأكد من خطية المعايرة، كررنا عملية إضافة الكتلة المحددة (Δm_x) من العنصر"x" إلى العينة، ورسمنا منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الشدة المقاسة والكميات المضافة. تعطي نقطة التقاطع مع محور الكميات (السينات) في منحني المعايرة كتلة العنصر المجهول (M_x).

- **الأجهزة والمواد**

استخدمنا في هذه الدراسة التحليلية جهاز Unisantis XMF-104 الذي يعتبر من الجيل الجديد من المطيافية الميكروية لفلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة عالية السرعة High Speed Micro ED X-Ray Spectrometer والمعروفة حاليا بالرمز μEDXRF وهو مزود بنظام معياري مرجعي لتحديد حساسية حزم الأشعة السينية انطلاقا من القياسات المعيارية المرجعية فيه ويدعى بنظام حساب حساسية

العناصر Calculated Elemental Sensitivities (CES) الذي يقوم على تحديد معامل التوهين الذي تتعرض له حزم الأشعة السينية في كل من المرجع القياسي المعياري والعينات مما يساعد على رسم المنحنيات المعيارية وبالتالي تحديد تركيز العناصر في العينات(Unisantis,2010) .

تعد جميع المواد المعيارية المستخدمة في هذا البحث عالية النقاوة من شركة Sigma-Aldrich. الأدوات المستخدمة مثل الهاون والمنخل اليدوي وأليافه (الشبك 60 µm) والقالب مصنوعة من البولي استر polyester. أما مواد التغليف والحفظ والقوارير فقد صنعت من البولي اتيلين polyethylene.

يصدر أنبوب الأشعة السينية المستخدم في هذه التقنيةEDXRF الأشعة التي تدعى بالأشعة السينية الأولية (الفوتونات) حيث تتسبب هذه الأشعة المسلطة على العناصر الموجودة في العينة بإثارة أو اقتلاع بعض الإلكترونات الداخلية لذرات هذه العناصر. تؤدي عملية إعادة ترتيب الإلكترونات في تلك الذرات المثارة إلى إصدار أشعة سينية جديدة تدعى بالأشعة السينية الثانوية وهي عبارة عن حزم Kα و Lα ذات طاقات محددة ومميزة للعناصر التي أصدرتها. يعطي التأثير المتبادل لهذه الفوتونات الصادرة مع الجيل الجديد من الكاشف Diode Detector المعروف باسم PIN Siأو كاشف السليكون وبوجود محلل متعدد القنوات Multi-Channel Analyze، طيف من الحزم التي تمثل محتوى العينة من العناصر. يعطي عدد الفوتونات في الثانية الواحدة لكل قناة CPS/Channel شدة كل حزمة من هذه الحزم المميزة. حددت درجة الفصل مابين هذه الحزم من أجل العرض الكامل للحزمة بـ 186eV كما حددت درجة الفصل من أجل نصف الارتفاع الأعظم للحزمة بـ 5.9 KeV وهو ما يعرف بـ Full Width at Half Maximum (FWHM). يقوم هذا الجهاز، بعد ضبطه ومعايرته بسلسلة من العينات القياسية المعيارية الخارجية متعددة العناصر Fluxana Standards: البوتاسيوم، والكالسيوم، والسكانديوم، والفاناديوم، والتيتانيوم، والكروم، والمنغنيز، والحديد، والكوبالت، والنيكل، والنحاس، والتوتياء، والرصاص، والسترانسيوم، والقصدير، واليتريوم، والزرنيخ، والبروم، والروبيديوم،

والنيوبيوم، والزوثينيوم، والأوزميوم، بحساب شدة حزم الأشعة السينية K_α و L_α للعينات بحسب الطيف المرجعي القياسي المسجل.

- **تحضير العينات**

1- تحضير العينات من أجل المعايرة الخارجية:

قمنا بتأمين النبتة الطبية من منطقة قره قوزاك شمال شرق مدينة حلب ومن مكان غير مأهول بغية الحصول على نبتة طبيعية برية غير ملوثة. تم تنظيف النبتة من الأتربة والملوثات الأخرى وذلك بغسلها بشكل جيد ثلاث مرات بكل من الماء العادي، الماء والمقطر وأخيرا بالماء منزوع الشوارد، ثم قمنا بتجفيف النبتة داخل مجفف لمدة ثلاثة أيام في الدرجة 60°C. فصلت أجزاء النبتة عن بعضها بعضا(الجذر، والساق، والأوراق) كلا على حدة، كما احتفظ بقسم من هذه النبتة بشكله الكامل.

تم سحق وطحن وتخل كل جزء من أجزاء هذه النبتة كلا على حدة (أوراق، ساق، جذر) وكذلك كامل النبتة أيضا وذلك ضمن شروط قاسية جدا لتجنب التلوث أثناء التحضير حيث حصلنا على مسحوق ناعم جدا لكل ما سبق وبحجم حبيبات أصغر من 60 µm.

قمنا بتحضير الأقراص المضغوطة لجميع العينات السابقة واللاحقة وكانت جميع الأقراص بقطر 1cm وتحت ضغط 4ton.

2- تحضير العينات من أجل المعايرة الداخلية:

بعد أن حصلنا على نتائج المعايرة الخارجية الموضحة في الجدولين (1) و(2). قمنا باختيار أربعة عناصر من مكونات هذه النبتة وهي **الكالسيوم، السترانسيوم، الحديد والسيلينيوم** وقد راعينا في اختيارها، توزع حزمها على كامل الطيف، كما راعينا أيضا اختلاف الشدة النسبية لحزم الأشعة السينية المميزة لكل منها. استخدمت هذه العناصر الأربعة لتحضير سلسلة من العينات المعيارية الداخلية، وقد تم إضافة كميات محددة من كل عنصر وبشكل تدريجي إلى كمية محددة من

مادة السيليلوز Cellulose الصناعي عالي النقاوة كونها مادة شفافة بالنسبة لجهاز القياس والذي لا يستطيع كشف العناصر دون الألمنيوم أو ما بعد اليورانيوم".

تم خلط كتلة محددة من كل جزء من أجزاء النبتة، ومن كامل النبتة، وكلا على حدة، مع كمية محددة الكتلة من كل عنصر من هذه العناصر المعيارية المستخدمة في تحضير سلسلة العينات الخاصة بالتحليل بطريقة المعايرة الداخلية بالإضافة، وذلك بحسب النتائج التي حصلنا عليها بالاعتماد على سلسلة العينات المعيارية الخارجية، ثم قمنا بزيادة كمية العنصر المعياري الداخلي المضافة لكل جزء من أجزاء النبتة و لكامل النبتة وكلا على حدة وهكذا... حتى تمكنا من الحصول على الخلطات الخاصة بتحضير سلسلة العينات المدروسة.

تم سحق وطحن ونخل جميع الخلطات السابقة كلا على حدة (الخلطات مع السيليلوز، الخلطات مع أجزاء النبتة المختلفة، الخلطات مع كامل النبتة) ثم قمنا بتحضير الأقراص المضغوطة لها (أي لجميع العينات السابقة سواء من أجل سلسلة العينات المعيارية الداخلية المحضرة أو من أجل سلسلة العينات الخاصة بالنبتة المدروسة.

بلغ مجموع الإضافة الكلية لكل عنصر معياري بحدود الكمية التي حصلنا عليها بنتيجة التحليل السابق باستخدام المعيار الخارجي لعينات النبتة المدروسة، أما مجموع الإضافة الكلية إلى السيليلوز من كل عنصر معياري من هذه العناصر (سلسلة العينات المعيارية الداخلية) فقد بلغت الضعف وبذلك أصبحت العينات المعيارية الداخلية المحضرة مع السيليلوز متكافئة من حيث المحتوى الكتلي تماما مع المحتوى الكتلي لعينات النبتة المدروسة. حضرنا ثلاث عينات لكل حالة من الحالات السابقة سواء من أجل المعايرة الخارجية أو من أجل المعايرة الداخلية بالإضافة.

3- بعض شروط القياس وآليات العمل:

تم تحديد شروط قياس كل عنصر من هذه العناصر بحيث كان كمون المصعد 45KV وشدة التيار 300μA وزمن القياس لجميع العينات 100s. وبعد معايرة الجهاز بالمعيار الخارجي أو بالمعيار الداخلي، تم تحديد الشدة النسبية للحزم بدلالة

طاقة الأشعة السينية الثانوية الصادرة عن المعيار أو عن العينة، بشكل آلي نظرا لاحتواء الجهاز على محلل متعدد القنوات ثم تم مقارنة النتائج بشكل آلي لأن ذاكرة الحاسوب تحتوي على جميع قيم حزم الأشعة السينية Kα و Lα و Mα وقيم شداتها النسبية ويتم تحديد معامل التوهين بشكل آلي لكل حزمة.

تمثل **حساسية الطريقة** S_i الشدة الصافية التي تم الحصول عليها لكل وحدة كتلة (العد في ثانية/الكتلةCPS/mass)، وطبقا لذلك وبعد قياس شدة العينات العيارية والعينات المدروسة يطرح من كل منها الشدة الصافية للخلفية الطبيعية. بعد ذلك ترسم حساسية كل عنصر بدلالة العدد الذري. تبين من مقارنة نتائج المعيار الخارجي ونتائج المعيار الداخلي أن هذه الحساسية التجريبية لا تتغير بشكل ملموس وأنها في كلا الحالتين تنخفض بشكل بسيط جدا في العناصر الخفيفة $Z<25$ بسبب مردود التفلور المنخفض.

قورنت نتائج متوسط ثلاث قياسات متتالية لعشر أقراص مختلفة محضرة ومقاسة بنفس الشروط، وحسب الانحراف المعياري النسبيRSD حيث تبين أنه أقل من 0.35% في أكثر العينات. عكست هذه القيم الشك أو **عدم الثقة في تحضير الأقراص** كما عكست جملة الأخطاء المرتكبة في تحضير العينات ومن ضمنها **درجة التجانس.**

قورنت نتائج متوسط عشر قياسات لكل قرص من هذه الأقراص العشر المحضرة والمقاسة بنفس الشروط وحسب الانحراف المعياري النسبيRSD حيث تبين أنه أقل من 0.2% وهو منخفض في أغلب الأقراص. عكست هذه القيم الشك أو **عدم الثقة في عمل الجهاز والإحصاء الرياضي للنتائج** أو ما يعرف **بالتكرارية.**

تبين من النتائج التي حصلنا عليها أن **عدم الثقة في تحضير العينات مقبول** وكذلك **درجة التجانس.**

يمثل **الحد الأدنى للكشفLOD** أصغر شدة صافية يتم الحصول عليها لكل وحدة كتلة (العد في ثانية/الكتلة CPS/mass) ويمكن تحديدها بدقة عالية من الثقة بطريقتين تعطى الأولى منها بالعلاقة (1) $LOD = \frac{3}{Si}\sqrt{\frac{I}{t}}$ حيث S_i حساسية الطريقة

(العد في ثانية/الكتلة CPS/mass) ، و I الشدة الصافية للخلفية الطبيعية (العد في ثانية CPS) لعشر قياسات ، و t زمن القياس بالثانية. وتعطى الطريقة الثانية بالعلاقة (2) $LOD = \frac{3}{SI}\sigma$ حيث σ الخلفية الطبيعية للضجيج (الانحراف المعياري للعد في ثانية CPS) لعشر قياسات.

قورنت نتائج الطريقتين حيث تبين أن الحد الأدنى للكشف يتعلق بالعدد الذري وبحساسية الطريقة وأن حدود الكشف في العناصر الثقيلة Z>25 صغيرة نوعا ما بالمقارنة مع حدود الكشف في العناصر الخفيفة، وقد اعتمدنا الطريقة الثانية في هذه الدراسة لأن حدود الكشف الدنيا وفق الطريقة الأولى كانت منخفضة جدا بسبب الجذر التربيعي في العلاقة(1) مقارنة بـ σ في العلاقة(2).

- **النتائج والمناقشة:**

ساعدتنا منحنيات المعايرة الخارجية، وكذلك منحنيات المعايرة بالإضافات المعيارية، على تحديد حساسية كل طريقة، وعلى تحديد الحد الأدنى للكشف، وعلى استنتاج كتلة وتركيز كل عنصر موجود في هذه العينات. قمنا بإجراء التحليل والقياس بمعدل ثلاثة قياسات لكل عينة من العينات المختلفة ثم حسب المتوسط العام والانحراف المعياري ومعامل الترابط للعينات المحضرة.

أولا- المعايرة الخارجية:

استخدمت سلسلة العينات القياسية المعيارية الخارجية متعددة العناصر لضبط ومعايرة الجهاز، ثم رسمت منحنيات المعايرة التي مكنتنا من تحديد المحتوى العنصري والكميات من خلال المعالجة الرياضية للمعطيات التحليلية للسلسلة المعيارية وللعينات. اعتمد في الدراسة على التراجع الخطي Linear Regression وعلى تصحيح معاملات ألفا Alpha-Correction وأخذ بالحسبان امتصاص حزم الطاقة أي معامل التوهين (التخفيف) كما تأكدنا من عدم تداخل حزم الأشعة السينية للعناصر مع بعضها البعض أو تراكبها. قمنا بتحليل العينات المختلفة المحضرة وحصلنا على المعطيات الخاصة بنتائج التحليل لكل من جذر النبتة، ساق النبتة، أوراق النبتة وكامل النبتة الموضحة في الجدولين (1) و (2). يتضمن كلا الجدولين

(1) و(2) تغيرات تركيز العناصر µg/g في النبتة وفي أجزائها المختلفة بحسب نتيجة المعايرة الخارجية للنبتة ولأجزائها المختلفة. علما أننا قمنا بتحديد حدود الكشف الدنيا Limit of Detection (LOD) لجميع العناصر وكانت أقل من 0.1µg/g وكان الانحراف المعياري للنتائج المختلفة التي حصلنا عليها للمعياري المرجعي RSD وللعينات أقل من0.3% وكان معامل الارتباط للمعياري المرجعي وللعينات R بحدود 99.95%

ثانيا- المعايرة الداخلية بالإضافة:

بعد ضبط الجهاز استخدمنا سلسلة العينات القياسية المعيارية الداخلية متعددة العناصر المحضرة مع السيليلوز وتمكننا من رسم منحنيات المعايرة وتحديد الحد الأدنى للكشف واستنتاج كتلة العناصر في العينات المدروسة. تأكدنا من خطية منحنيات المعايرة واستنتجنا منها أن كمية الكالسيوم في جذر النبتة (16±0.16µg/g) وكمية الحديد في جذر النبتة (1.4±0.01µg/g) وكمية السيلينيوم في جذر النبتة (3.43±0.03µg/g) وكمية السترانسيوم في جذر النبتة (6.72±0.07µg/g). حصلنا أيضا على كميات العناصر الأخرى الموجودة في جذر النبتة. بنفس الطريقة حللنا ساق النبتة وأوراقها وكذلك كامل النبتة بالاعتماد على المعايرة الداخلية بالإضافة وكانت النتائج شبه متقاربة مع تلك النتائج التي حصلنا عليها بالمعايرة الخارجية. يلاحظ في الجدولين (1) و(2) أن نتيجة المعيار الداخلي في أغلب القياسات أكبر من النتيجة التي توصلنا إليها بالمعيار الخارجي مما يؤكد أن **المعايرة الداخلية بالإضافات أكثر دقة من المعايرة الخارجية.**

جدول (1)- يبين محتوى جذر النبتة وساقها من العناصر المختلفة وتركيز هذه العناصر µg/g

العناصر الموجودة Elements	الساق						الجذر					
	المعياري الداخلي			المعياري الخارجي			المعياري الداخلي			المعياري الخارجي		
	$\overline{X}$		SD	$\overline{X}$		SD	$\overline{X}$		SD	$\overline{X}$		SD
Si	16.19	±	0.16	15.75	±	0.16	20.55	±	0.21	21.47	±	0.21
P	3.79	±	0.04	3.38	±	0.03	24.9	±	0.25	23.91	±	0.24
S	0.26	±	0.01	0.25	±	0.01	0.13	±	0.01	0.14	±	0.01
Ca	40.3	±	0.4	40.12	±	0.4	16	±	0.16	15.78	±	0.16
Sc	2.81	±	0.03	2.78	±	0.03	1.72	±	0.02	1.56	±	0.02
Fe	6.16	±	0.06	6.08	±	0.06	1.4	±	0.01	1.36	±	0.01
Cu	0.16	±	0.01	0.17	±	0.01	0.75	±	0.01	0.58	±	0.01
Zn	0.26	±	0.01	0.24	±	0.01	0.79	±	0.01	0.72	±	0.01
Ge	0.15	±	0.01	0.14	±	0.01	1.14	±	0.01	1.11	±	0.01
As	0.31	±	0.01	0.3	±	0.01	1.17	±	0.01	1.15	±	0.01
Se	0.61	±	0.01	0.6	±	0.01	3.43	±	0.03	3.34	±	0.03
Br	0.42	±	0.01	0.41	±	0.01	3.29	±	0.03	3.18	±	0.03
Sr	4.58	±	0.05	4.34	±	0.04	6.72	±	0.07	6.54	±	0.07
Y	0.12	±	0.01	0.13	±	0.01	2.64	±	0.03	2.62	±	0.03
Nb	13.99	±	0.14	13.92	±	0.14	Nd			Nd		
Ru	3.56	±	0.04	5.22	±	0.05	14.98	±	0.15	15.28	±	0.15
Pb	Nd			Nd			3.66	±	0.18	3.61	±	0.04
Cd	4.45	±	0.06	6.03	±	0.06	12.21	±	0.12	11.87	±	0.12
Tm	0.24	±	0.01	0.23	±	0.01	0.95	±	0.01	0.86	±	0.01

جدول(2) يبين محتوى الأوراق وكامل النبتة من العناصر المختلفة وتركيزها µg/g

العناصر الموجودة Elements	كامل النبتة						الأوراق					
	المعياري الداخلي			المعياري الخارجي			المعياري الداخلي			المعياري الخارجي		
	$\overline{X}$		SD	$\overline{X}$		SD	$\overline{X}$		SD	$\overline{X}$		SD
Si	14.85	±	0.15	15.25	±	0.15	7.33	±	0.07	7.45	±	0.07
P	23.39	±	0.23	23.81	±	0.24	34.94	±	0.35	33.96	±	0.34
S	0.23	±	0.01	0.29	±	0.01	0.27	±	0.01	0.25	±	0.01
Ca	25.52	±	0.26	26.44	±	0.26	15.77	±	0.16	15.04	±	0.15
Sc	2.60	±	0.03	2.89	±	0.03	1.38	±	0.01	1.32	±	0.01
Fe	3.50	±	0.04	3.45	±	0.03	1.48	±	0.01	1.41	±	0.01
Cu	0.52	±	0.01	0.46	±	0.01	0.59	±	0.01	0.57	±	0.01
Zn	0.58	±	0.01	0.55	±	0.01	0.64	±	0.01	0.58	±	0.01
Ge	0.73	±	0.01	0.72	±	0.01	0.88	±	0.01	0.86	±	0.01
As	0.72	±	0.01	0.73	±	0.01	0.84	±	0.01	0.82	±	0.01
Se	2.19	±	0.02	2.16	±	0.02	2.64	±	0.03	2.61	±	0.03
Br	2.05	±	0.02	2.07	±	0.02	2.54	±	0.03	2.52	±	0.03
Sr	4.42	±	0.04	4.57	±	0.05	2.74	±	0.03	2.71	±	0.03
Y	1.79	±	0.02	1.71	±	0.02	2.03	±	0.02	1.91	±	0.02
Nb	17.51	±	0.18	16.32	±	0.16	40.11	±	0.4	39.19	±	0.39
Ru	13.62	±	0.14	13.18	±	0.13	13.93	±	0.14	14.34	±	0.14
Pb	2.17	±	0.02	2.26	±	0.02	2.81	±	0.03	2.76	±	0.03
Cd	9.86	±	0.1	9.69	±	0.1	10.01	±	0.1	9.91	±	0.1
Tm	0.69	±	0.01	0.79	±	0.01	0.62	±	0.01	0.59	±	0.01

يوضح الجدولان السابقان (1) و(2) أيضا تركيز العناصر µg/g في النبتة و في أجزائها المختلفة بحسب نتيجة المعايرة الداخلية بالإضافة للنبتة ولأجزائها المختلفة. لقد كانت حدود الكشف الدنيا LOD في طريقة المعايرة الداخلية بالإضافة لجميع العناصر بحدود 0.1µg/g وكان الانحراف المعياري النسبي RSD أقل من0.4% ومعامل الارتباط R بحدود99.66%

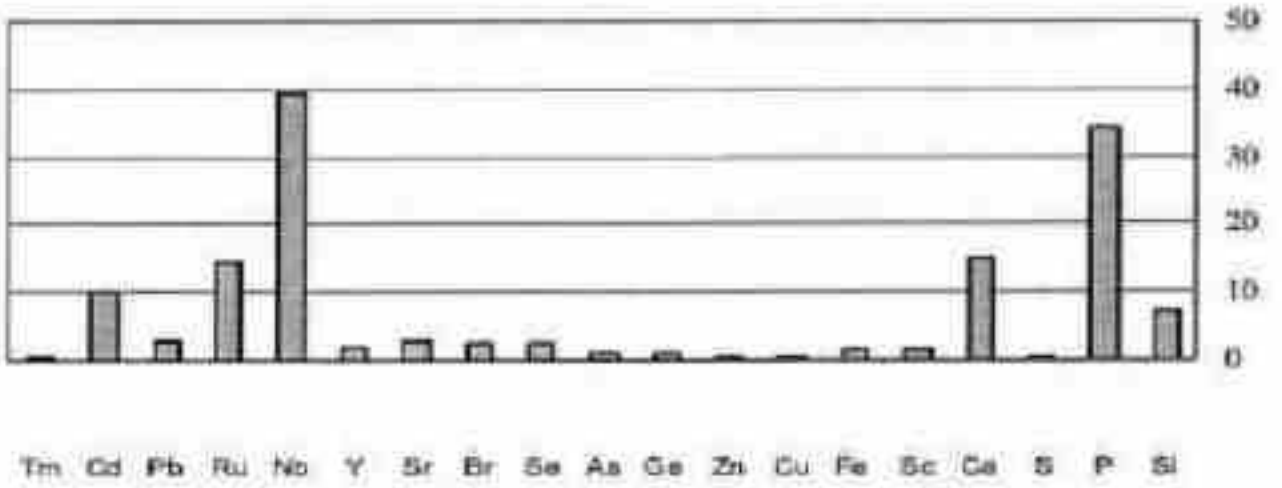
ثالثا- المناقشة:

بالرجوع إلى النتائج السابقة والملخصة في الجدولين السابقين(1) و(2) يتبين لنا أن نتائج المعايرة الداخلية بالإضافة متقاربة مع تلك النتائج بالمعايرة الخارجية. تعود الفروق البسيطة في كميات العناصر داخل العينات المختلفة (الجذر، الساق، الأوراق والنبتة كاملة) إما لفقد جزء من العينة أو جزء من المعيار أو من كليهما معا أثناء القيام بعمليات الخلط والطحن والنخل والكبس بسبب صغر حجم حبيبات المسحوق حيث أنها ناعمة للغاية وسهلة التطاير، أو إلى درجة التجانس، أو لكليهما معا، ولكن جميع هذه التأثيرات مهملة تماما بسبب التقارب الكبير في النتائج.

توضح النتائج اختلاف كميات العناصر مابين الأجزاء المختلفة للنبتة فالأوراق غنية بالفوسفور 33.96µg/g أما الجذر فيحتوي على كمية أقل 23.91µg/g في حين أن الساق 3.38µg/g فقير بالفوسفور، أما كمية الفوسفور في النبتة ككل فهي بحدود 23.81µg/g ولو نظرنا إلى الرصاص لوجدنا أن ساق النبتة خالي من الرصاص (أي دون الحد الأدنى للكشف وهو 0.1µg/g) في حين أن كميته في الجذر 3.61µg/g وفي الأوراق بشكل اقل 2.76µg/g ، تغيرات تركيز العناصرµg/g في النبتة وأجزائها المختلفة وفي كامل النبتة 2.26µg/g وهو دون الحد الأدنى المسموح به بالنسبة للنباتات الطبية.

أما عنصر النيوبيوم فانه يتركز في الأوراق 39.19µg/g ثم في الساق 13.92µg/g وغير موجود في الجذر لأنه أصغر من حدود الكشف 0.1µg/g بينما تكون كميته 16.32µg/g في كامل النبتة.

يوضح المخطط التوضيحي في الشكل (1) العناصر الموجودة في أوراق النبتة مع تركيز كل منها، وان هذه الأوراق تحتوي على عنصرين فقط بتركيز مرتفع لكل منهما وهما النيوبيوم بحدود 40µg/g والفوسفور بحدود 34µg/g. كما تحتوي على أربعة عناصر بتركيز أدنى يتراوح بين 7µg/g و 15µg/g وهي السيليسيوم، الكالسيوم، الروثينيوم والكادميوم. أما باقي العناصر فهي أقل من 3µg/g ويصل بعضها إلى حدود الأثر.

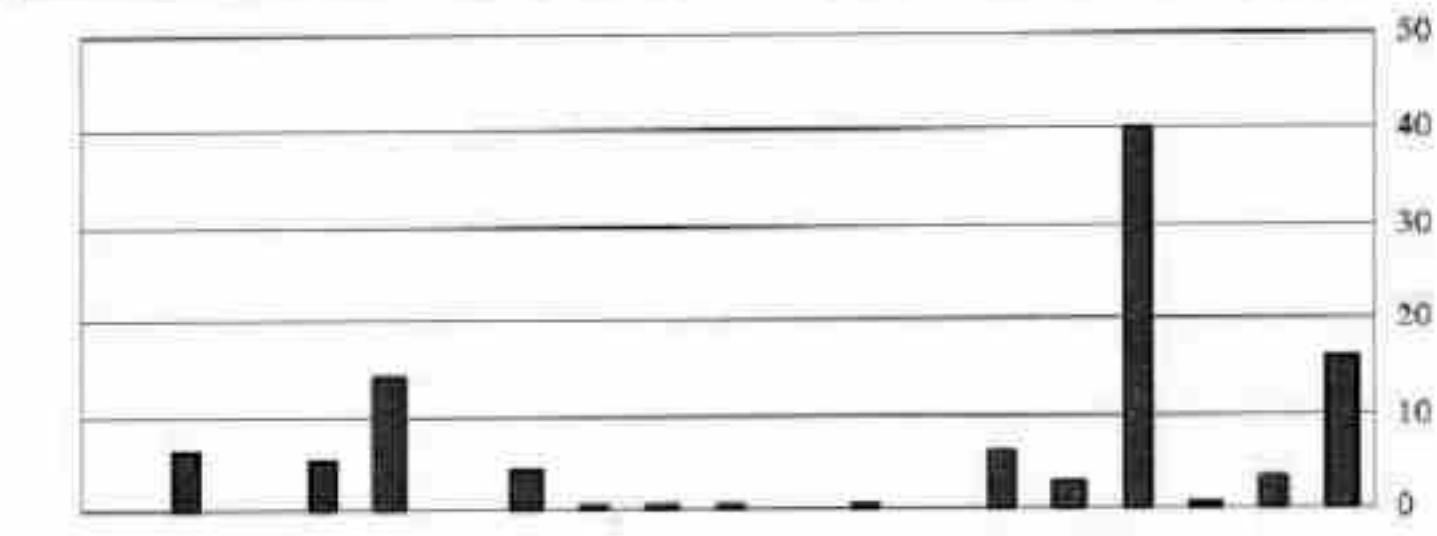


الشكل (1) تركيز العناصر µg/g المختلفة في أوراق لنبتة

كما يوضح المخطط التوضيحي في الشكل (2) العناصر الموجودة في ساق النبتة مع تركيز كل منها. يحتوي الساق على عنصر واحد فقط بتركيز مرتفع وهو الكالسيوم بحدود 40µg/g كما يحتوي على ثمانية عناصر بتركيز أدنى يتراوح بين 3µg/g و 16µg/g وهي: السيليسيوم، النيوبيوم، الحديد، الكادميوم، الروثينيوم والسترانتيوم وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها.

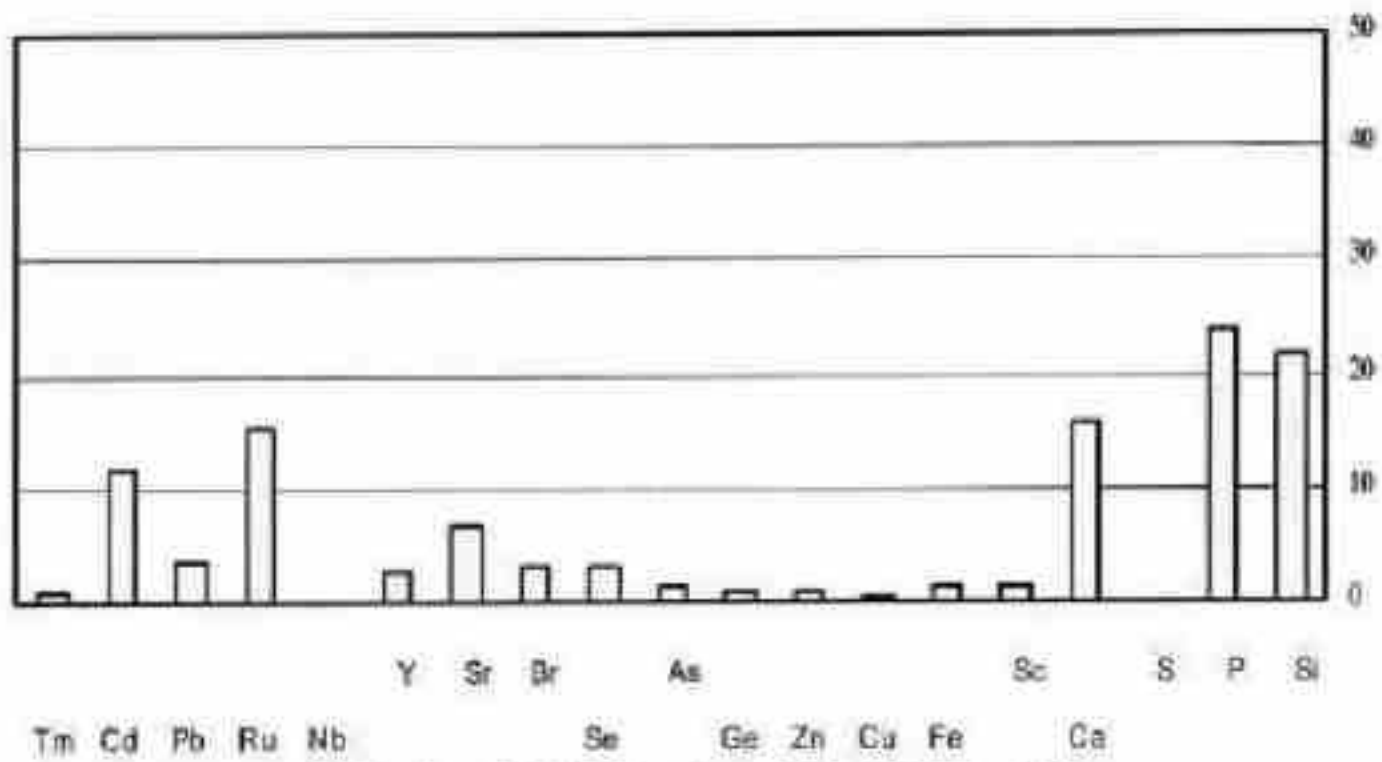
أما باقي العناصر في ساق النبتة فكانت أقل من 3µg/g وقد وصل بعضها إلى حدود الأثر علما أن ساق النبتة لا يحتوي على الرصاص لأنه دون حدود الكشف إن وجد Non Detectable (Nd).

أما المخطط التوضيحي في الشكل (3) فيوضح العناصر الموجودة في جذر النبتة مع تركيز كل منها. يحتوي الجذر على خمسة عناصر بتركيز متوسط يتراوح بين 12µg/g و 24µg/g وهي: السيليسيوم، الفوسفور، الكالسيوم، الروثينيوم والكادميوم وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها.



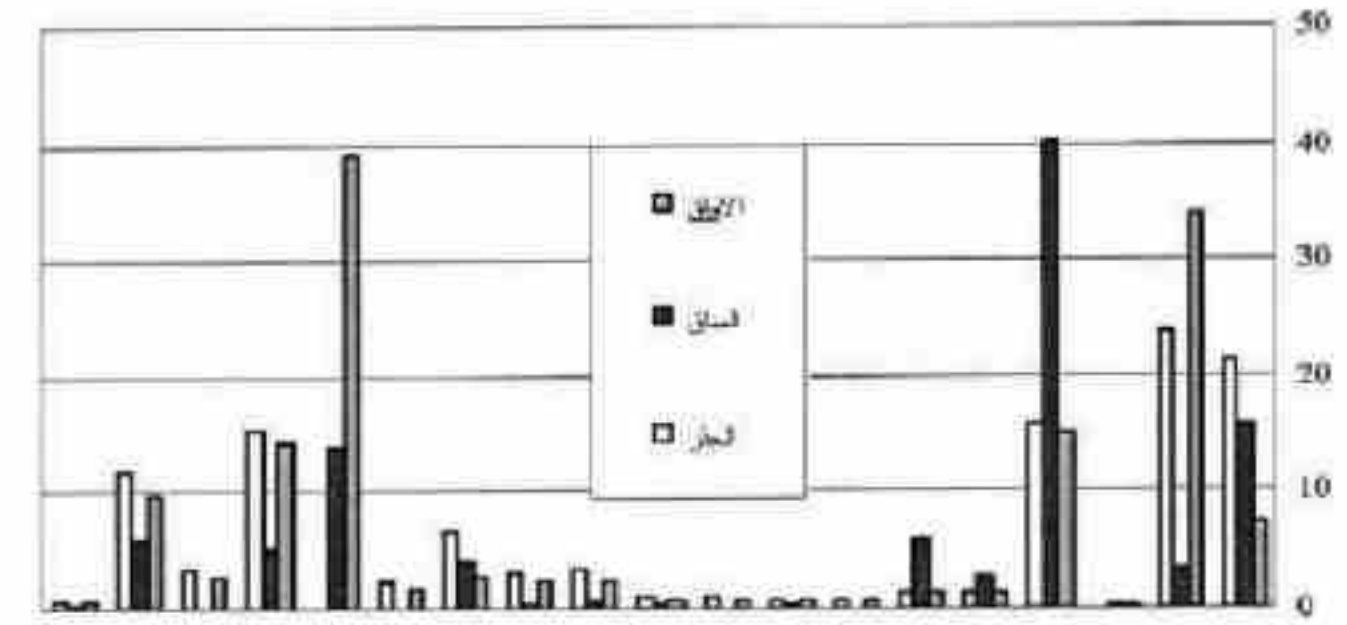
الشكل (2) تركيز العناصر µg/g المختلفة في ساق النبتة

كما يحتوي الجذر أيضا على تسعة عناصر بتركيز أدنى يتراوح بين 1µg/g و 7µg/g وهي: السترانسيوم، الرصاص، السيلينيوم، البروم، اليتريوم، السكانديوم، الحديد، الزرنيخ والجرمانيوم وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها. أما باقي العناصر فهي أقل من 1µg/g ويصل بعضها إلى حدود الأثر علما أن جذر النبتة لا يحتوي على النيوبيوم لأنه دون حدود الكشف إن وجد.



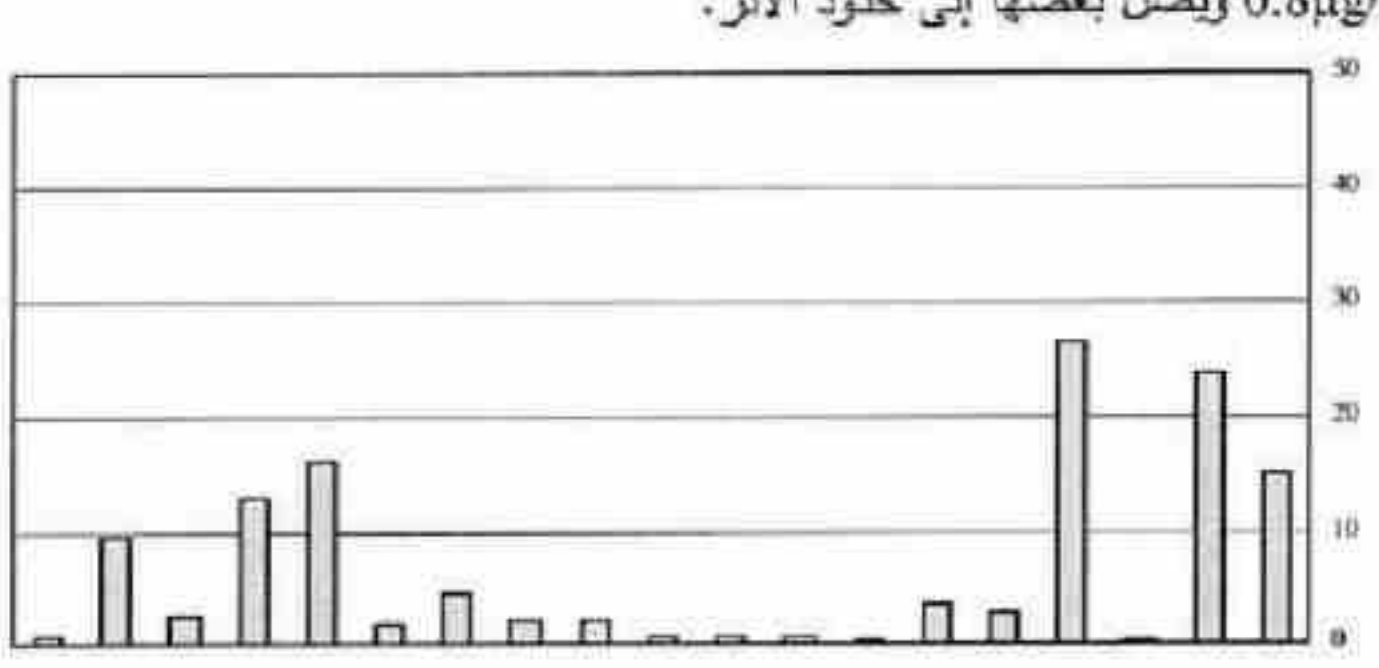
الشكل (3) تركيز العناصر µg/g المختلفة في جذر النبتة

يلخص المخطط التوضيحي في الشكل (4) العناصر المختلفة وتركيزها في كل من أوراق وساق وجذر النبتة. ويمكننا المقارنة والمقاربة فيما بينها.



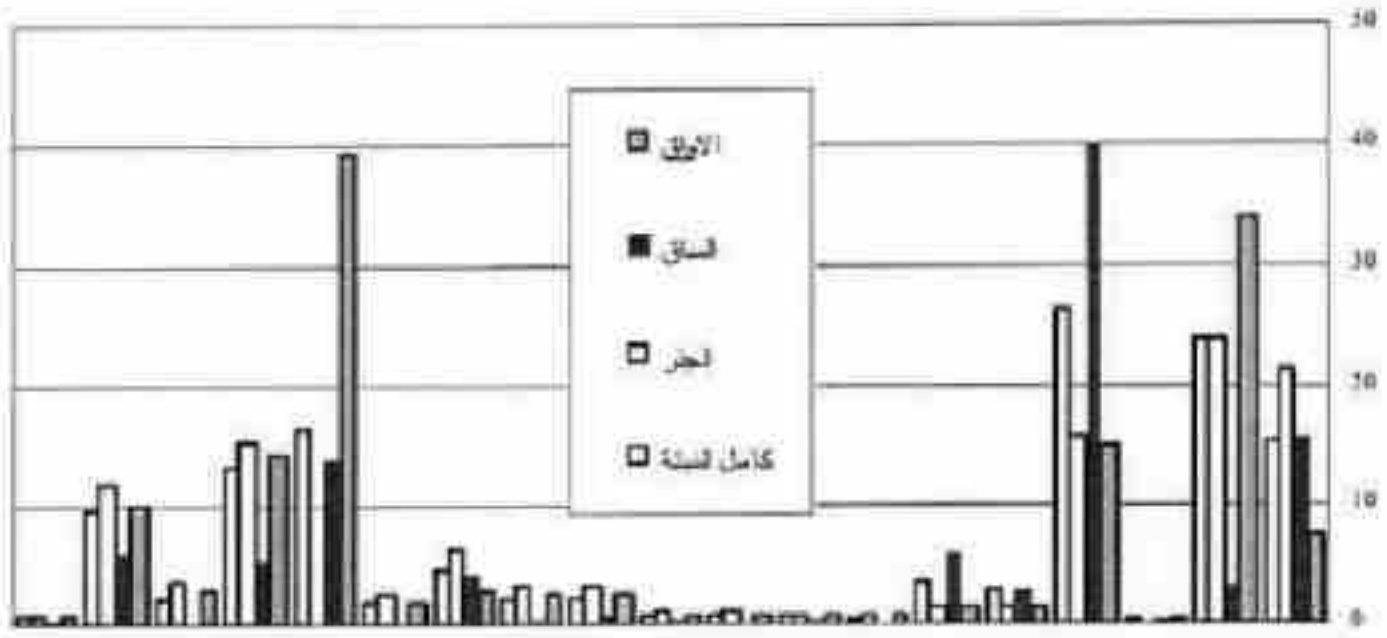
الشكل (4) المقارنة ما بين تركيز العناصر µg/g المختلفة في كل من أوراق وساق وجذر النبتة

يوضح الشكل (5) العناصر المختلفة الموجودة في النبتة بشكلها الكامل مع تركيزها. تحتوي النبتة على ستة عناصر بتركيز متوسط يتراوح بين 10µg/g و 27µg/g وهي: الكالسيوم، الفوسفور، النيوبيوم، السيليسيوم، الزوثينيوم والكادميوم وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها. كما تحتوي النبتة على سبعة عناصر بتركيز أدنى يتراوح بين 1.7-5µg/g وهي السترانسيوم، الحديد، السكانديوم، الرصاص، السيلينيوم، البروم والبتريوم وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها. أما باقي العناصر فهي أقل من 0.8µg/g ويصل بعضها إلى حدود الأثر.



الشكل (5) تركيز العناصر µg/g المختلفة في كامل النبتة

أخيرا، يلخص المخطط البياني في الشكل (6) جميع النتائج السابقة ويسهل علينا إجراء مقارنة ما بين محتويات النبتة ومحتويات أجزائها. كما يسهل علينا مقارنة العناصر المختلفة وتغيرات تركيزها بالنسبة إلى بعضها البعض.



Tm Cd Pb Ru Nb Y Sr Br Se As Ge Zn Cu Fe Sc Ca S P Si

الشكل (6) مقارنة لتركيز العناصر µg/g المختلفة في النبتة مع كل جزء من أجزائها المختلفة

لم نتطرق في هذا البحث إلى تحليل أزهار هذه النبتة ولا إلى تحليل بذورها وذلك لعدم توفر كمية كافية منهما. كما أنه لا يوجد استخدام لهذه الأزهار في الطب الشعبي، بالإضافة إلى أن استخدام البذور محدود جدا.

- **الاستنتاجات:**

تمكنا في هذا البحث من خلال التعرف على المحتوى العنصري لنبتة النعنيعة الطبية Zizyphora teniour linn من المساهمة في توصيفها. لقد حددنا تسعة عشر عنصرا: تسعة منها انتقالية (السكانديوم، الحديد، النحاس، التوتياء، اليتريوم، النيوبيوم، الروثينيوم، الرصاص والكادميوم) وعنصرا واحدا من اللنثانوئيدات وهو الثوليوم، وعنصرين من العناصر القلوية الترابية (الكالسيوم والسترانثيوم) والعناصر السبعة الأخيرة هي من أشباه المعادن (السليكون، الفوسفور، الكبريت، الجرمانيوم، الزرنيخ، السيلينيوم، والبروم).

الأمر الذي أثار انتباهنا أن بعض هذه العناصر يمكن ترتيبها مع بعضها البعض كثنائيات متشابهة في الخصائص الكيميائية مثل (الكالسيوم والسترانشيوم)، (السكانديوم والتيتريوم)، (الحديد والروثينيوم)، (التوتياء والكادميوم)، (السيلكون والجرمانيوم)، (الفوسفور والزرنيخ)، (الكبريت والسيلينيوم). لقد تبين لنا أن تركيز احد العناصر في الثنائية أكثر أهمية من تركيز العنصر الأخر. وهذا يطرح سؤالا حول انتقائية جذر النبتة للعناصر المتشابهة في خصائصها الكيميائية وعلاقة ذلك بتركيب وبطبيعة التربة.

إن متوسط تركيز العناصر الثقيلة (البتريوم، النيوبيوم، الروثينيوم، الرصاص والكادميوم) في جذر النبتة أكبر من 30µg/g أما في ساقها فهو أكبر من 20µg/g وتصل في أوراق النبتة إلى حوالي 70µg/g في حين أن متوسط تركيزها في كامل النبتة أكبر من 40µg/g. وهذا يطرح سؤالا حول خطر الاعتماد على هذه النبتة في الغذاء والعلاج لفترة طويلة. كما يطرح سؤلا أخر حول ضرورة وأهمية القيام بتوصيف نبتة النعنيعة في مناطق وجودها المختلفة في سوريا من أجل وضع معيار لضبط جودة هذه النبتة بحسب محتواها العنصري والذي يمكننا بدوره من مقارنته مع محتويات هذه النبتة من العناصر بحسب أماكن وجودها في العالم.

تأكدنا في هذا البحث، من إمكانية الاعتماد في مطيافية فلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة على المعايرة الداخلية بالإضافة كطريقة مرجعية قياسية عالية الدقة، خاصة عند تعذر وجود عياري خارجي مناسب بسبب ثمنه المرتفع نسبيا. توجد نباتات خاصة تستخدم كعياري خارجي في هذه التقنية وهي مرتفعة الثمن بسبب الكلفة العالية جدا لزراعتها وتنميتها والحصول عليها بالمواصفات المطلوبة. يمكن لهذه الطريقة المعيارية أن تستخدم لتحليل العناصر في العينات بأي كمية كانت طالما أننا نعمل ضمن المجال الخطي للمعايرة.

- **المراجع References:**

1- ABDOLKARJM C., 2007- HEAVY METAL REMOVAL BY PLANTS. *International journal of Agriculture and Biology.* **9(3),** 462-465.

2- CHEN Z.W., 2008- High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques. *Hindawi Publishing Corporation X-Ray Optics and Instrumentation.*

3- IAEA., 2005- Quantitative X-ray analysis system QXAS, Doc. Version 2.0

4- KHUDER A., 2009- Determination of trace elements in Syrian medicinal plants and their infusions by energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B,* **64,** 721–725.

5- MARGUI E., 2009- Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal Material. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 3.

6- MESHKIBAF M., 2010- Antibacterial effects of hydro-alcoholic extracts of Ziziphora teniour. *Koomesh Journal*,**11(4)**, 240-244.

7- NAEINI A., 2010- Evaluation of the Immunostimulatory activity of Ziziphora teniour extracts. *Comparative Clinical Pathology.* **19(5),** 459-463.

8- NAGHIBI F., 2005- Labiatae Family in flok Medicin in Iran. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, **2**. 63-79.

9- POTTS P.J., 2005- Atomic spectrometry update. X-Ray fluorescence spectrometry *Royal Society of chemistry.Journal Analytical At Spectromtry.* **20,** 1124-1154..

10- ŠTROFFEKOVÁ O., 2008- Determination Of Fe, Zn, Pb, Cd And Se Content In Medical Plants By X-Ray Fluorescence Analysis *ACTAFACULTATIS PHARMACEUTICAE UNIVERSITATIS COMENIANAE Tomus LV.*

11- Unisantis,2010- www. Unisantis .com

12- Ziziphora, T., 2011- Druc Information system. www, druginfosys.com /herbal/ Herbal Disease,aspX?code=20 http:// linnaeus.nrm.se/ botany/ fbo/z/ zizip/ziziten1. html.en

Determination of Some Elements in Ziziphora Teniour Linn Medicinal Plant Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) Spectrometry

Dr. Mohammed Radwan Chaar
Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Aleppo, Aleppo, Syria.

Abstract

In this investigation, the content of Silicon, Phosphorus, Sulfur, Calcium, Scandium, Iron, Copper, Zinc, Germanium, Arsenic, Selenium, Bromine, Strontium, Yttrium, Niobium, Ruthenium, Lead, Cadmium and Thulium in different parts of Zizyphora teniour Linn specie were determined using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometry. The Zizyphora teniour Linn specie which is widely spread was collected from the region of karrah Kozakke located in northeast of Aleppo-Syria. Photons of 5.9 keV emitted by an annular ^{55}Fe radioactive source was used to excite the characteristic X-rays of various elements present in the zizyphora teniour L. samples. The concentrations were measured by external standard and addition standard method. The good precision and accuracy, led to satisfactory results which were analyzed and discussed in this paper.

Keywords: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF), Medicinal Plants, Ziziphora Teniour Linn, Folk medicine, Elementary analysis, standard addition methods.

Received / / 2011
Accepted / / 2011