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

محمد رضوان شعار

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

الملخص

قمنا في هذا البحث بتحديد تركيز كل من البوتاسيوم، الكالسيوم، السكانديوم، الكروم، المنغنيز، الحديد، النيكل، النحاس، التوتياء، الزرنيخ، البروم، الروبيديوم، الستزانسيوم، النيوبيوم، الروثينيوم والأوزميوم في الأجزاء المختلفة لنبتة الشيح الأبيض الطبية Artemisia herba-alba التي تم جمعها 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 الشيح الأبيض Artemisia herba-alba إلى عائلة Asteraceae وهي معروفة منذ آلاف السنين(Wikipedia.org) وتنتشر في العديد من البلدان (Zeineb and Sand, 2008) حيث استخدمت بشكل رئيس كعلف للماشية وهي مستحبة في الرعي الشتوي. تمتلك هذه النبتة رائحة مميزة لزيت الثيمول Thymolوطعم مر.

الكلمات المفتاحية: مطيافية فلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة، النباتات الطبية والعطرية، نبتة الشيح الأبيض Artemisia herba-alba، الطب الشعبي، التحليل العنصري، المعايرة الداخلية بالإضافة.

تمتلك هذه النبتة العديد من الأسماء مثل زعتر المراعي أو أبسنث الصحراء Absinthe، كما تدعى بالشيح الأبيض أو الشيح الخراساني، وهي تعرف بالقيسوم Kaysoum في بلاد المغرب العربي .

التسمية الانكليزية لهذه النبتة White womwood وهي تدل ضمنا على مقدرتها المفيدة في طرد ديدان الأمعاء وخاصة البيض لدى الإنسان والماشية. التسمية الفرنسية لهذه النبتة Armoise herbe blanche

تتميز هذه النبتة (Haouari and Ferchichi, 2009) باحتوائها على نسبة منخفضة من السيليلوز(17-33%) وتحوي المادة الجافة على البروتينات(6-11%) حيث تحتوي هذه البروتينات على(72%) من الأحماض الامينية. تتغير نسبة بيتا كاروتين -β Carotene فيها (Ghanmi et al., 2010) بحسب تغير فصول السنة (1.3-7 mg/kg) وهي تحتوي على عدد كبير من المركبات المختلفة (Salido et al., 2004).

أجريت على هذه النبتة العديد من الدراسات (Imelouane et al., 2007) حيث تبين أنها تحتوي على الزيوت الأساسية Essential oils منها التربينات Terpenes مثل C_5 وC_{10} وهي مركبات طيارة تحمي النبتة من الطفيليات كما أنها تعيق نمو البكتيريا (Bouchicha et al., 2010). تحتوي النبتة على الثوجون Thugon وهو تربين أحادي بشكل كيتون عطري ذو فعالية حيوية مرتفعة. كما تحتوي النبتة على الثيمول وعلى تربينات أحادية كحولية وكذلك على تربينات متعددة Sesquiterpenes تتألف من ثلاث وحدات من الترين C_5 كما تحتوي أيضا على بعض اللاكتونات Lactones وعلى بعض الفلافونويدات Flavonoids مثـــــــــــل: Hispiduline و Cirsimaritine و 3-rutinosidequercetine والـ Isovitexine وهي تحتوي على معقدات معدنية أيضا.

تعتبر هذه النبتة من النباتات الطبية وهي غنية بالزيوت الأساسية المطلوبة بكثرة في الصناعات الطبية وصناعة العقاقير ومواد التجميل، كما أنها تعتبر مصدرا مهما للدواء (Imelouane et al., 2010) بسبب ما تحتويه من الأنواع الكيميائية الفعالة حيويا. تستخدم هذه النبتة إما بشكل مستخلصات نباتية أو منقوع كما تستخدم كمنكه للشاي. لهذه النبتة العديد من الاستخدامات في الطب الشعبي في العديد من الدول لمعالجة العديد من الأمراض حيث تعتبر ملينة للمعدة (مسهل)، ومهدئة للآلام المعدية–المعوية ولآلام البطن ، وللاضطرابات الهضمية مثل عسر الهضم والمغص،

طاردة للريح، مخفضة للسكر وللكولسترول وللشحوم الثلاثية (Bouldjadj, 2010) ، مبيدة للانتشمانيا، مضادة للبكتيريا، مضادة للفطور، مضادة للالتهابات، مضادة للأكسدة ،(Derwich et al., 2009) وهي تتصف بأنها قابضة للأنسجة Astringent. تستخدم هذه النبتة أيضا في معالجة التهاب القصبات، ومعالجة الجراح الخارجية والخراج. يتسبب تناول كميات كبيرة من هذه النبتة بإسهال شديد(Zeineb and Sand, 2008) وخاصة لدى الخراف الصغيرة (الحملان) مما يؤدي إلى موتها.

درست أوراق هذه النبتة ومنقوع الأوراق باستخدام تقنية مطيافية فلورة الأشعة السينية (Khuder et al., 2009) ولكننا لم نجد في المراجع أي نتائج لتحليل شامل لمحتوى هذه النبتة من العناصر ولهذا قمنا في هذا البحث بالتعرف على المحتوى العنصري لهذه النبتة كاملة وكذلك المحتوى العنصري لكل جزء من أجزائها (Margui, 2009)، (Chen, 2008) كما قمنا بتحديد كمية كل عنصر فيها (IAEA., 2005) ، (Potts, 2005) بمطيافية فلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (ED-XRF). تعتمد هذه الطريقة التحليلية (Stroffekova, 2008) على التأثير المتبادل ما بين أشعة غاما منخفضة الطاقة، التي تدعى بالأشعة السينية الأولية والعينة مما يؤدي إلى إصدار أشعة سينية نوعية ومميزة للمحتوى العنصري للعينة تدعى بالأشعة السينية الثانوية.

استخدمنا في هذا البحث فوتونات الأشعة السينية الصادرة عن المنبع المشع ^{55}Fe لإثارة المحتوى العنصري للعينات وفق التحول الإشعاعي بالأسر الإلكتروني

$$^{55}Fe \xrightarrow{EC} Mn^{*} \rightarrow {}^{55}Mn + 5.9Kev\ (x-Ray)$$

بذلك 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 نوع العناصر الموجودة في الأجزاء

المختلفة لهذه النبتة المدروسة وكميتها، كما يهدف إلى تحديد العناصر السامة إن وجدت فيها (خاصة الزرنيخ، الزئبق، القصدير، الكروم، ...الخ)، 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. كما يمكننا هذا البحث من مراقبة التلوث الذي يمكن أن تتعرض له هذه النبتة من خلال تلوث البيئة.

- **مبدأ طريقة البحث:**

تمتلك، مطيافية فلورة الأشعة السينية بالطاقة المتشتتة EDXRF في هذا المجال ميزات عديدة عن الطرائق التحليلية الأخرى حيث تسمح بكشف وتحديد عدة عناصر في آن واحد. تعطي تقنية EDXRF إمكانية لتحليل 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 العياري الخارجي. تحضير العينات بسيط وسريع، كما أن سعر الأجهزة منخفض مقارنة بالأجهزة المستخدمة في التقنيات الأخرى لتحديد العناصر.

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 العياري الداخلي لها) أي تزداد الشدة بمقدار $\Delta I_x = f_x.\Delta m_x$ وتصبح 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 المقاسه والكميات المضافة. تعطي نقطة التقاطع مع محور الكميات في منحني المعايرة كتلة العنصر المجهول (M_x) في العينة.

- **الأجهزة والمواد**

استخدمنا في هذه الدراسة التحليلية جهاز XMF-104 Unisantis 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 (Unisantis 2009) 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 التخفيف الذي تتعرض له حزم الأشعة السينية في كل من المرجع القياسي المعياري والعينات مما يساعد على رسم المنحنيات العيارية وبالتالي تحديد تركيز العناصر في العينات.

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 إلكترونات ذرات هذه العناصر. تؤدي عملية إعادة ترتيب الإلكترونات في تلك الذرات المثارة إلى إصدار أشعة سينية جديدة تدعى بالأشعة السينية الثانوية وهي عبارة عن حزم ذات طاقات محددة ومميزة للعناصر التي أصدرتها. يعطي التأثير المتبادل لهذه الفوتونات الصادرة مع الجيل الجديد من الكاشف المعروف باسم "Si PIN diode detector" أو كاشف السليكون" وبوجود محلل متعدد القنوات "multi-channel analyzer". 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 اجل 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، الكالسيوم، السكانديوم، الفاناديوم، التيتانيوم، الكروم، المنغنيز، الحديد، الكوبالت، النيكل، النحاس، التوتياء، الرصاص، السترانسيوم، القصدير، اليتريوم، الزرنيخ، البروم، الروبيديوم، النيوبيوم، الروثينيوم والأوزميوم، بحساب شدة حزم الأشعة السينية K_α و L_α للعينات بحسب الطيف المرجعي القياسي المسجل.

جميع المواد العيارية المستخدمة في هذا البحث عالية النقاوة من شركة Sigma-Aldrich. الأدوات المستخدمة مثل الهاون والمنخل وألياف المنخل والقالب كانت مصنوعة من البولي استر polyester. أما مواد التغليف والحفظ والقوارير فهي مصنوعة من البولي اتيلين polyethylene.

- **تحضير العينات**

1- تحضير العينات من اجل 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 المقطر وأخيرا الماء المنزوع الشوارد، ثم قمنا بتجفيف النبتة داخل مجفف لمدة ثلاثة أيام في الدرجة60. قمنا بفصل أجزاء النبتة عن بعضها البعض الجذر، والساق، والأوراق كلا على حدة، كما احتفظنا بقسم من هذه النبتة بشكله الكامل. ثم قمنا بسحق وطحن ونخل كل جزء من أجزاء هذه النبتة كلا على حدة 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.

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

2- تحضير العينات من اجل 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، البروم، النيوبيوم والروثينيوم وقد راعينا في اختيارها، توزع حزمها على كامل الطيف، كما راعينا أيضا اختلاف الشدة النسبية لحزم الأشعة السينية المميزة لكل منها. استخدمنا هذه العناصر الأربعة لتحضير سلسلة من العينات العيارية 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".

قمنا بخلط كتلة محددة من كل جزء من أجزاء النبتة، ومن كامل النبتة، وكلا على حدة، مع كمية محددة الكتلة من كل عنصر من هذه العناصر العيارية المستخدمة في تحضير سلسلة العينات الخاصة بالتحليل بطريقة المعايرة الداخلية بالإضافة، وذلك بحسب النتائج التي حصلنا عليها بالاعتماد على سلسلة العينات العيارية الخارجية، ثم قمنا بزيادة كمية العنصر العياري 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.

قمنا بسحق 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 اجل سلسلة العينات العيارية الداخلية المحضرة أو من اجل سلسلة العينات الخاصة بالنبتة المدروسة.

بلغت مجموع الإضافة الكلية لكل عنصر عياري بحدود الكمية التي حصلنا عليها بنتيجة التحليل السابق باستخدام العياري الخارجي لعينات النبتة المدروسة، أما مجموع الإضافة الكلية إلى السيليلوز من كل عنصر عياري من هذه العناصر (سلسلة العينات العيارية الداخلية) فقد بلغت الضعف وبذلك أصبحت

العينات العيارية 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 اجل المعايرة الخارجية أو من اجل المعايرة الداخلية بالإضافة.

- **النتائج والمناقشة:**

ساعدتنا منحنيات المعايرة الخارجية وكذلك منحنيات المعايرة بالإضافة على تحديد حساسية كل طريقة أي على 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 حسبنا المتوسط العام والانحراف المعياري ومعامل الترابط للعينات المحضرة.

أولا– المعايرة الخارجية:

استخدمنا سلسلة العينات القياسية المعيارية الخارجية متعددة العناصر لضبط ومعايرة الجهاز، ثم رسمنا منحنيات المعايرة التي مكنتنا من تحديد المحتوى العنصري والكميات من خلال المعالجة الرياضية للمعطيات التحليلية للسلسلة العيارية وللعينات. اعتمدنا في دراستنا على التراجع الخطي Linear Regression وعلى تصحيح معاملات ألفا Alpha-Correction وأخذنا بعين الاعتبار امتصاص حزم الطاقة أي معامل 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 للعياري المرجعي RSD وللعينات أقل من0.33% وكان معامل الارتباط للعياري المرجعي وللعينات R بحدود 99.91%

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 جذور النبتة (15.16±1.25µg/g) وكمية البروم في جذور النبتة (1.43±0.11µg/g) أما كمية كل من النيوبيوم و الزوثينيوم في جذور النبتة فكانت تحت الحد الأدنى للكشف Non Detectable (ND).

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

العنصر	الجذر		الساق	
	المعياري الخارجي µg/g	المعياري الداخلي µg/g	المعياري الخارجي µg/g	المعياري الداخلي µg/g
K	19.65 ± 0.33	20.55 ± 1.03	5.92 ± 0.35	6.19 ± 0.18
Ca	14.87 ± 0.17	15.16 ± 1.25	10.06 ± 0.48	10.39 ± 0.19
Sc	1.33 ± 0.18	1.41 ± 0.01	0.86 ± 0.06	0.91 ± 0.01
Cr	ND	ND	ND	ND
Mn	ND	ND	ND	ND
Fe	0.99 ± 0.02	1.04 ± 0.03	1.07 ± 0.08	1.06 ± 0.03
Ni	ND	ND	ND	ND
Cu	ND	ND	ND	ND
Zn	0.2 ± 0.01	0.17 ± 0.01	ND	ND
As	1.77 ± 0.11	1.67 ± 0.07	0.93 ± 0.10	0.89 ± 0.02
Br	1.33 ± 0.07	1.43 ± 0.11	0.20 ± 0.01	0.22 ± 0.01
Rb	0.34 ± 0.01	0.29 ± 0.02	ND	ND
Sr	1.54 ± 0.13	1.62 ± 0.08	3.19 ± 0.58	3.08 ± 0.13
Nb	ND	ND	50.79 ± 2.19	50.47 ± 1.19
Ru	ND	ND	27.09 ± 2.60	26.99 ± 0.87
Os	ND	ND	2.72 ± 0.27	2.56 ± 0.17

تم بنفس الطريقة الحصول على كميات العناصر الأخرى الموجودة في جذر النبتة، ساق النبتة وأوراقها وكذلك كامل النبتة وكانت النتائج شبه متقاربة مع تلك النتائج التي حصلنا عليها بالمعايرة الخارجية.

يوضح الجدولان (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 الدنياLOD في طريقة المعايرة الداخلية بالإضافة لجميع العناصر كانت بحدود 0.1µg/g وكان الانحراف المعياريRSD أقل من0.71% ومعامل الارتباط R بحدود99.49%

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

العنصر	الأوراق		كامل النبتة	
	المعايرة الخارجية µg/g	المعايرة الداخلية µg/g	المعايرة الخارجية µg/g	المعايرة الداخلية µg/g
K	10.35 ± 0.78	10.23 ± 0.37	12.23 ± 0.30	11.98 ± 0.74
Ca	8.08 ± 0.30	7.94 ± 1.75	6.81 ± 0.17	6.73 ± 1.17
Sc	0.19 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.71 ± 0.01
Cr	0.16 ± 0.01	0.17 ± 0.79	0.11 ± 0.01	0.09 ± 0.01
Mn	0.29 ± 0.01	0.33 ± 0.07	0.28 ± 0.02	0.26 ± 0.13
Fe	0.82 ± 0.05	0.79 ± 0.07	1.04 ± 0.02	1.01 ± 0.18
Ni	0.56 ± 0.04	0.59 ± 0.03	0.53 ± 0.03	0.55 ± 0.03
Cu	0.65 ± 0.04	0.64 ± 0.03	0.63 ± 0.02	0.64 ± 0.03
Zn	0.99 ± 0.09	0.96 ± 0.04	0.95 ± 0.03	0.93 ± 0.04
As	1.53 ± 0.26	1.51 ± 0.04	1.59 ± 0.08	1.65 ± 0.04
Br	2.99 ± 0.16	2.93 ± 0.13	2.08 ± 0.10	2.19 ± 0.11
Rb	1.47 ± 0.23	1.54 ± 0.13	1.61 ± 0.11	1.55 ± 0.10
Sr	3.16 ± 0.25	3.29 ± 0.14	2.90 ± 0.13	2.97 ± 0.22
Nb	57.18 ± 0.57	56.91 ± 0.10	54.08 ± 0.14	53.89 ± 0.09
Ru	16.31 ± 1.74	16.11 ± 2.01	18.10 ± 0.18	19.96 ± 0.88
Os	0.45 ± 0.05	0.43 ± 0.70	1.23 ± 0.03	1.26 ± 0.68

ثالثا– المناقشة:

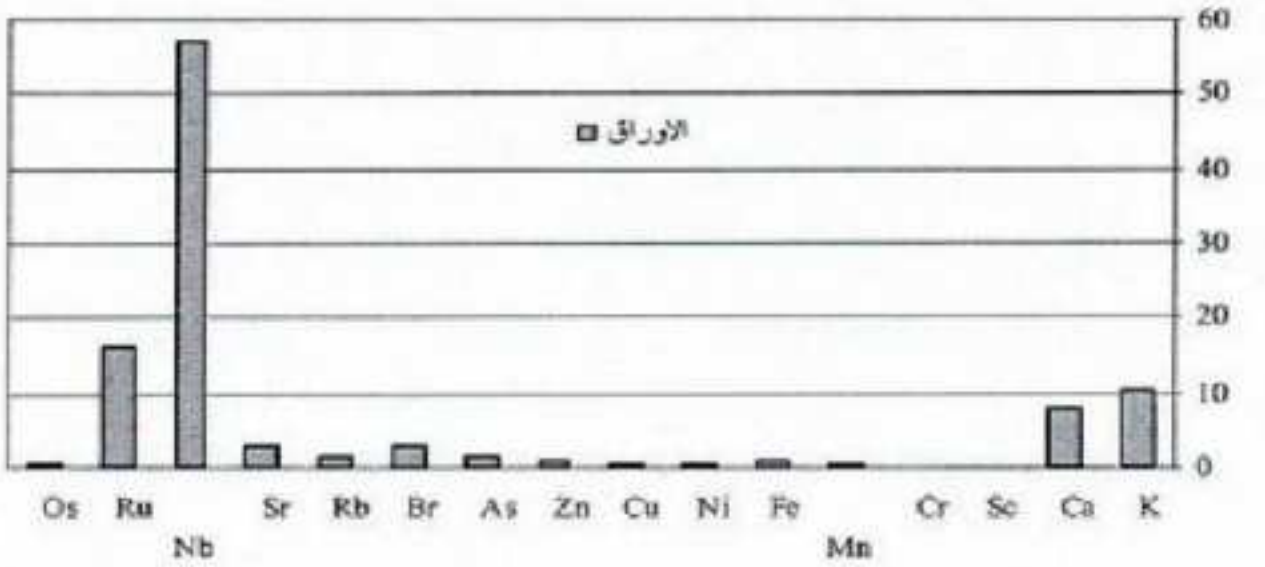
بالرجوع إلى النتائج السابقة والملخصة في الجدولين السابقين(1) و(2) يتبين لنا أن نتائج المعايرة الداخلية بالإضافة متقاربة مع تلك النتائج بالمعايرة الخارجية. تعود الفروق البسيطة في كميات العناصر داخل العينات المختلفة (الجذر، الساق، الأوراق والنبتة كاملة) إما لفقد جزء من العينة أو جزء من العياري أو من كليهما 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 بالنيوبيوم 57.18µg/g أما الجذور فكانت خالية من عنصر النيوبيوم (دون الحد الأدنى للشف) لكنها غنية بالبوتاسيوم 19.65µg/g في حين أن ساق النبتة كان غنيا بالنيوبيوم 50.79µg/g وفقيرا بالبوتاسيوم 5.92µg/g ، أما كمية النيوبيوم في النبتة ككل فهي بحدود 54.08µg/g ولو نظرنا إلى الروثينيوم لوجدنا أن جذر النبتة لا يحتوي على الروثينيوم (لأنه دون الحد الأدنى للكشف وهو 0.1µg/g) في حين أن كميته في الساق 27.09µg/g وفي الأوراق 16.31µg/g. تركيز الزرنيخ في كامل النبتة 1.59µg/g ولا يتعدى في أجزائها المختلفة 1.77µg/g وهو دون الحد الأدنى المسموح به بالنسبة للنباتات الطبية.

يتركز عنصر النيوبيوم في الأوراق 57.18µg/g وفي الساق 50.79µg/g وهو غير موجود في الجذور لأن كميته اصغر من حدود الكشف 0.1µg/g بينما تساوي كميته 54.08µg/g في كامل النبتة.

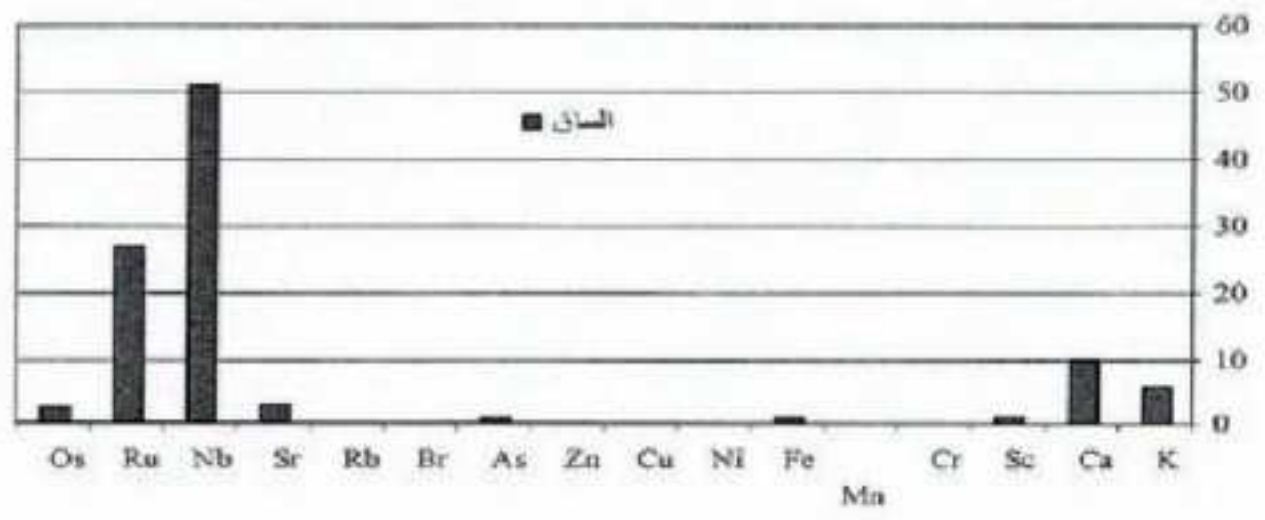
يوضح الشكل (1) العناصر الموجودة في أوراق النبتة مع تركيز كل منها، تحتوي هذه الأوراق فقط على النيوبيوم بتركيز مرتفع بحدود 57.18µg/g كما تحتوي أيضا على ثلاثة عناصر بتركيز أقل يتراوح بين8.08 و 16.31µg/g وهي الروثينيوم، البوتاسيوم، والكالسيوم، وتحتوي على أربعة عناصر بتركيز أدنى بين1.47

و 3.16µg/g وهي السترانسيوم، البروم، الزرنيخ، الروبيديوم. أما باقي العناصر فهي أقل من1µg/g ويصل بعضها إلى حدود الأثر.



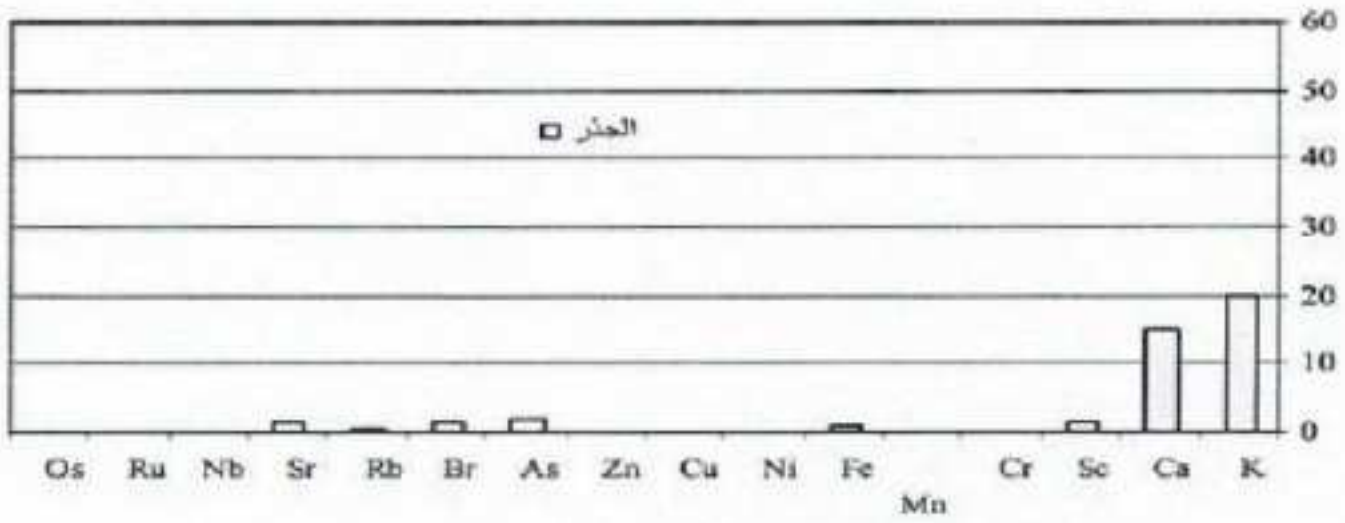
الشكل (1) يمثل تركيز العناصر المختلفة في أوراق النبتة µg/g

يوضح الشكل (2) العناصر الموجودة في ساق النبتة مع تركيز كل منها. يحتوي الساق على عنصرين بتركيز مرتفع هما النيوبيوم بحدود 50.79µg/g والروثينيوم بحدود 27.09 µg/g كما يحتوي على أربعة عناصر بتركيز أدنى يتراوح بين2.72 و 10.06µg/g وهي الكالسيوم، البوتاسيوم، السترانسيوم والأوزميوم وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها. أما باقي العناصر في ساق النبتة فلا تتجاوز1.1µg/g وهي الحديد، الزرنيخ، و السكانديوم وقد وصل البروم إلى حدود الأثر. علما أن ساق النبتة لا يحتوي على كل من الكروم، المنغنيز، النيكل، النحاس، والتوتياء لأنها دون حدود الكشف إن وجدت.



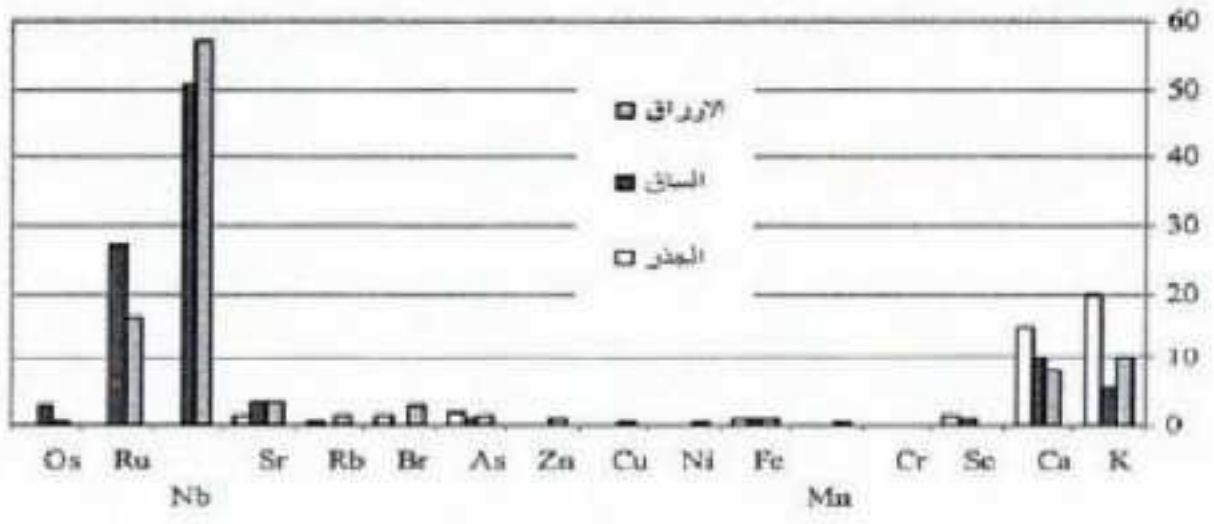
الشكل (2) يمثل تركيز العناصر المختلفة في ساق النبتةµg/g

يوضح الشكل (3) العناصر الموجودة في جذر النبتة مع تركيز كل منها. يحتوي الجذر على عنصرين بتركيز متوسط بحدود 14.87و 19.65µg/g هما البوتاسيوم و الكالسيوم، كما يحتوي أيضا على أربعة عناصر بتركيز أدنى يتراوح بين0.99 و 1.77µg/g هي الزرنيخ، السترانسيوم، السكانديوم، الحديد، وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها. تحتوي الجذور أيضا على عنصرين آخرين هما الروبيديوم 0.34µg/g والتوتياء 0.2µg/g أي أنهما بحدود الأثر. علما أن جذر النبتة لا يحتوي على كل من الكروم، المنغنيز، النيكل، النحاس، النيوبيوم، الروثينيوم، والأوزميوم لأنها دون حدود الكشف الدنيا إن وجدت.



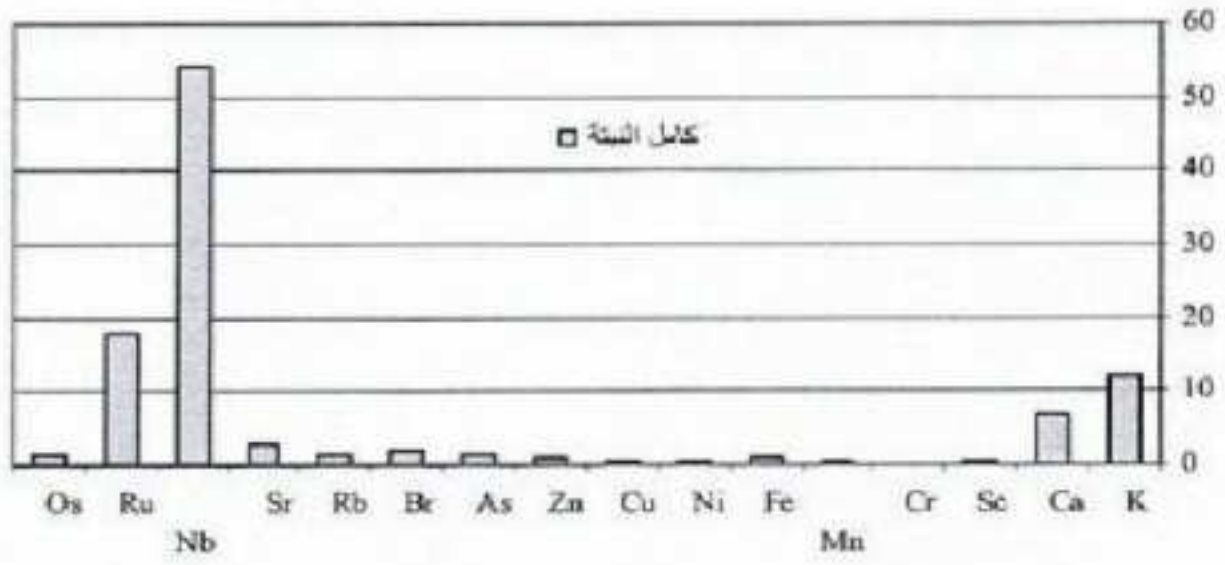
الشكل (3) يمثل تركيز العناصر المختلفة في جذر النبتة µg/g

يلخص الشكل (4) العناصر المختلفة وتركيزها في كل من أوراق وساق وجذر النبتة حيث يمكننا المقارنة فيما بينها. يمكننا القول أن الأوراق والساق غنية بالنيوبيوم الروثينيوم بينما الجذور غنية إلى حد ما بالبوتاسيوم والكالسيوم.



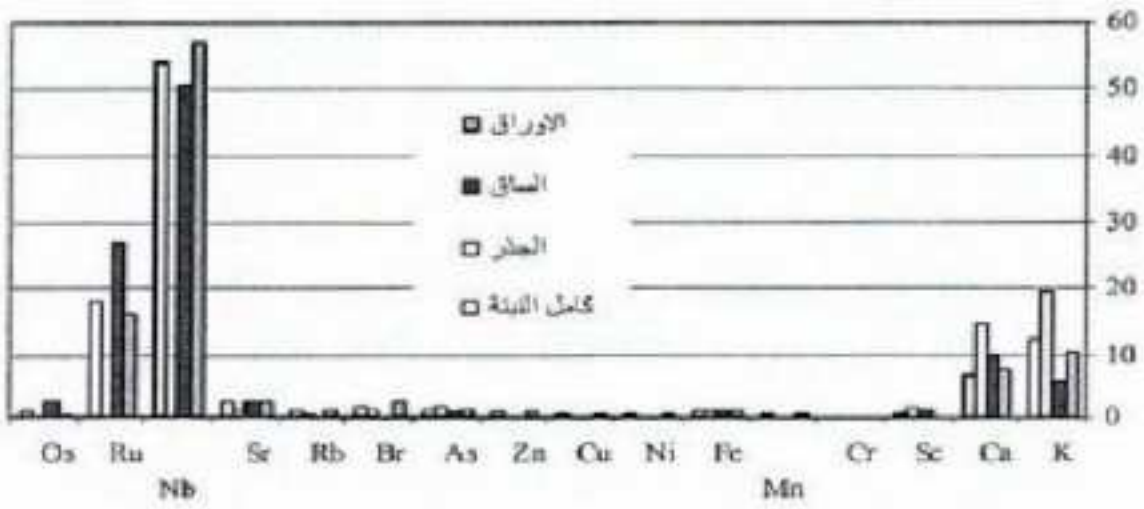
الشكل (4) يمثل المقارنة مابين تركيز العناصر المختلفة في كل من أوراق وساق وجذر النبتةµg/g

يوضح الشكل (5) العناصر المختلفة الموجودة في النبتة بشكلها الكامل مع تركيزها. تحتوي النبتة على عنصر واحد بتركيز متوسط بحدود 54.08µg/g وهو النيوبيوم. كما تحتوي النبتة على ثلاثة عناصر بتركيز أقل يتراوح بين 6.81 و 18.1µg/g وهي الروثينيوم، البوتاسيوم، والكالسيوم. تحتوي النبتة أيضا على تسعة عناصر بتركيز أدنى يتراوح بين0.53 و 2.9µg/g وهي السترانسيوم، البروم، الزرنيخ، الاوزميوم، الحديد، التوتياء، السكانديوم، النحاس، والنيكل وقد رتبت بحسب تناقص تركيزها. أما المنغنيز والكروم فهما بحدود الأثر واقل من 0.3µg/g.



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

أخيرا، يلخص الشكل (6) جميع النتائج السابقة ويسهل علينا إجراء مقارنة بين محتويات النبتة وأجزائها المختلفة (الأوراق، الساق، الجذر). كما يسهل علينا مقارنة العناصر المختلفة وتغيرات تركيزها بالنسبة إلى بعضها البعض.



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

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 أو البذور في الطب الشعبي. ونتمنى على الله أن نتمكن لاحقا من إتمام توصيف هذه النبتة.

- **الاستنتاجات:**

تمكنا في هذا البحث من خلال التعرف على المحتوى العنصري لنبتة الشيح الأبيض الطبية (*Artemisia herba-alba*) من المساهمة في توصيفها. لقد وجدنا أنها تحتوي على ستة عشر عنصرا: عشرة منها انتقالية (السكانديوم، الكروم، المنغنيز، الحديد، النيكل، النحاس، التوتياء، النيوبيوم، الروثينيوم والأوزميوم) و أربعة منها قلوية ترابية (البوتاسيوم، الكالسيوم، الروبيديوم والسترانثيوم) والعنصرين الأخيرين هما من أشباه المعادن (الزرنيخ و البروم).

الأمر الذي أثار انتباهنا أن بعض هذه العناصر يمكن ترتيبها مع بعضها البعض كثنائيات متشابهة في الخصائص الكيميائية مثل(البوتاسيوم والروبيديوم) (الكالسيوم والسترانثيوم)، (الروثينيوم والأوزميوم) أو بشكل ثلاثية مثل (الحديد و الروثينيوم والأوزميوم). لقد تبن لنا أن تركيز احد العناصر في الثنائية أكثر أهمية من تركيز العنصر الأخر. كما تبين لنا أن الثلاثية (الحديد والروثينيوم والأوزميوم) غير موجودة في جذر النبتة لكنها واضحة تماما في الساق والأوراق و أن تركيز أحد عناصر الثلاثية أكثر أهمية من العنصرين الأخيرين، وهذا يطرح سؤالا حول انتقائية جذر النبتة للعناصر المتشابهة وعلاقة ذلك بتركيب وبطبيعة التربة.

إن متوسط تركيز العناصر الانتقالية (السكانديوم، الكروم، المنغنيز، الحديد، النيكل، النحاس، التوتياء، النيوبيوم، الروثينيوم والأوزميوم) في جذر النبتة 5.52µg/g وهو أقل بكثير من متوسط تركيزها في كل من ساق النبتة 82.53µg/g و في أوراق النبتة 77.6µg/g في حين أن متوسط تركيزها في كامل النبتة يصل إلى 77.6µg/g. وهذا يطرح سؤالا حول خطر الاعتماد على هذه النبتة في الغذاء والعلاج لفترة طويلة.

بمقارنة نتيجة هذا البحث بنتيجة البحث (Khuder et al.,2009) الذي حدد تركيز بعض العناصر فقط في أوراق نبتة الشيح الأبيض نجد أن مجموع متوسط

تركيز خمسة عناصر انتقالية وجدت في نبتة الشيح الأبيض التي جمعت من منطقة دير الزور وهي (الكروم، المنغنيز، النيكل، النحاس، التوتياء) كانت بحدود 111.21µg/g بينما كان تركيز الحديد وحده فيها بحدود 3605µg/g بالإضافة إلى وجود الرصاص بكمية اقل من 1.7µg/g. من الواضح أن أوراق نبتة الشيح الأبيض التي جمعناها من منطقة قره قوزاك تحتوي على كمية أقل بكثير جدا من هذه العناصر الانتقالية الخمسة وأن مجموع متوسط تركيزها بحدود 2.65µg/g. كما أن كمية الحديد في أوراقها (قرة قوزاك0.82µg/g) أقل بكثير جدا وتكاد تكون مهملة أمام ما تحتويه أوراق نبتة الشيح الأبيض(دير الزور 3605µg/g). وهذا يطرح سؤالا حول ضرورة وأهمية القيام بتوصيف محتوى نبتة الشيح الأبيض في مناطق تواجدها المختلفة في سوريا من أجل وضع معيار لجودة هذه النبتة الذي يمكننا بدوره من مقارنته مع محتويات هذه النبتة من العناصر في أماكن تواجدها 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 العيارية أن تستخدم لتحليل العناصر في العينات بأي كمية كانت طالما أننا نعمل ضمن المجال الخطي للمعايرة.

- **المراجع References:**

1- BOUCHIHA H.; ARHAB R.; GOUDJIL T.; 2010- INFLUENCE DES HUILES ESSENTIELLES DE QUELQUES PLANTES PASTORALES DE LA REGION DE TEBESSA (ALGERIE) SUR LA REDUCTION DE LA METHANOGENESE RUMINALE *IN VITRO*.
Séminaire International en Biologie Végétale et Ecologie le 22-25 novembre 2010
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mentouri Constantine, Algérie Communications Affichées page 145.

2- BOULDJADJ R., 2010 – ETUDE DE L'ACTIVTE HYPOCHOLESTERIMIANTE, HYPOTRYGLYCERIDEMIANE ET ANTIPEROXYDATIVE D'*ARTEMISIA HERBA ALBA ASSO* CHEZ DES RATS RENDUS DIABETIQUES PAR STREPTOZOTOCINE.
Séminaire International en Biologie Végétale et Ecologie le 22-25 novembre 2010.
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mentouri Constantine, Algérie Communications Affichées page 148.

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

4- DERWICH E.; BENZIANE Z.;BOUKRI A, 2009- CHEMICAL COMPOSITIONS AND INSECTISIDAL ACTIVITY OF ESSENTIAL OILS OF THREE PLANTS *ARTEMISIA SP:ARTEMISIA HERBA-ALBA, ARTEMISIA ABSINTHIUM* AND *ARTEMISIA PONTICA* (MOROCCO).
Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry (EGEAFChe) **8 (11),**1202-1211.

5- GHANMI M. ; SATRANI B. ; AAFI A. ; 2010-Effect of harvest period on yield, chemical composition and bioactiviy sagebrush's(Artemisia herba-alba) essential oils in Guercif (Eastern region of Morocco) Phototherapy. 8(5) 295-301

6- HAOUARI M. and FERCHICHI A., 2009-Essential Oil Composition of *Artemisia herba-alba* from Southern Tunisia
Molecules , **14**, 1585-1594
www.mdpi.com/journal/molecules.

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

8- IMELOUANE B.,2007- Antibiothérapie de l'huile essentielle de l'Armoise blanche.
Journée Scientifique « Ressources Naturelles et Antibiothérapie », 22 Juin 2007, Faculté des Sciences – Kenitra. Communication Affichée (A15).
IMELOUANE B. ; EL BACHIRI A.; ANKIT M.;...2010- ESSENTIAL OIL COMPOSITION AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF *ARTEMISIA HERBA-ALBA* ASSO GROWN IN MOROCCO. Banat's *Journal of Biotechnology*, **I(2)**, 48-55.
http://dse.usab-tm.ro/en/bjb.html..

9- KHUDER

A.; SAWAN M.Kh.;KARJOU J.; 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 journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

10- 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.

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

12- SALIDO S. ; VALENZUELA L.R. ; ALTAREJOS J.;...2004- Composition and infraspecific variability of Artemisia herba-alba from southern Spain.
Biochemical Systematics and Ecology 32 (2004) 265–277
www.elsevier.com/locate/biochemsyseco.

13- 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.*

14- Unisantis: www. Unisantis .com.

15- Wikipedia: http://fr.wikipedia.org/wiki/Armoise herbe_blanche.

16- Zeineb Ghrabi and Sand L.R., 2008 - A Guide to Medicinal Plants in North Africa Al-Rowaily(49-50).

Determination of some elements in Artemisia herba-alba medicinal plant using energy Dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) spectrometry

Mohammed Radwan Chaar
Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Aleppo

Abstract

In this investigation, the concentration levels of Potassium, Calcium, Scandium, Chrome, Manganese, Iron, Nickel, Copper, Zinc, Arsenic, Bromine, Rubidium, Strontium, Niobium, Ruthenium, and Osmium in different parts of Artemisia herba-alba specie were determined using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometry. The Artemisia herba-alba 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 Artemisia herba-alba 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 and Aromatic Plants, Artemisia herba-alba, Folk medicine, Elementary analysis, standard addition methods.

Received / / 2011
Accepted / / 2011