تقدير تركيز بعض العناصر الثقيلة في بعض أنواع التوابل المباعة في الأسواق المحلية

د. سالم رحيمه سالم رحيمه[1]، د. أحمد فرج التومي[2]، د. عادل المبروك سعد[3]

[1] كلية العلوم / جامعة الزنتان

[2، 3] كلية العلوم الأصابعة/ جامعة غريان

الملخَّص:

تعد التوابل إحدى أهم المصادر التي يسبب استهلاكها تراكم ما تحتويه من عناصر ثقيلة في جسم الإنسان مسببةً له أضراراً صحيةً مختلفة، ويرجع تلوث محاصيل التوابل بهذه العناصر على استخدام الأسمدة والمبيدات بأنواعهما والانبعاثات الصناعية وبخاصة مخلفات التعدين. لذلك علينا تتبع محتوى بعض التوابل المباعة في بلدنا من العناصر الثقيلة بهدف حماية المستهلك تم تجميع عينات من أكثر أنواع التوابل استخداماً بليبيا وهم القرفة والزنجبيل وعود اللحم والقرنفل والكركم والفلفل الأسود والكروية من منطقتي الأصابعة وتغسات، بالإضافة لمخلوط مطحون من هذه التوابل المُسمى محلياً بالبزار، فتم استخلاص ما تحتويه من الرصاص(Pb) والكادميوم(Cd) والنحاس(Cu) والزنك(Zn) والحديد(Fe) والكروم(Cr) والمنجنيز(Mn) باستخدام حامض النيتريك المركز وتقديرها في المستخلص الحامضي باستخدام مطيافية الامتصاص الذري. فبينت النتائج أنَّ جميع العينات المدروسة احتوت على كميات مختلفة من العناصر المستهدفة بالدراسة حيث تراوح متوسط تركيزها من0.001 $\pm$ 0.07 ميكروجرام/ جرامممن Cd في الفلفل الأسود هندي المصدر إلى0.39 $\pm$2.66 ميكروجرام/ جرام Cu في القرنفل، وكان تركيز معظم هذه العناصر دون

الحدود المسموح بها من قبل منظمة الصحة العالمية(WHO)، إلا عنصريCd و Cr فقد كانت كمياتهما أعلى من الحدود المسموع بها من WHO في الغالبية العظمى من التوابل قيد البحث. وبينت النتائج أنَّ الكمية المتناولة يومياً من العناصر قيد الدراسة نتيجة لاستهلاك التوابل كانت أقل من الحدود المسموح بها للجرعة اليومية، منها من قبل WHO.ختاماً لوحظ احتواء التوابل والبزار المُصنع منها والمباعة بمنطقتي الدراسة على كميات من العناصر الثقيلة وبذلك استهلاكها باستمرار يشكل خطراً على صحة الإنسان.

الكلمات المفتاحية: التوابل، العناصر الثقيلة، WHO، التلوث.

Abstract

The consumption of spices is an important source led to the accumulation of content of heavy metals in the human body causing serious health issues. The contamination of spices crops with heavy elements can be ascribed to the use of different types of fertilisers, pesticides, and several industrial emissions, particularly mining activities. Therefore, to protect the spices consumers several types of most consumed spices in Libya that are cinnamon, Ginger, Alpinia, Cloves, Turmeric, Black pepper and Cumin were collected from two main stores in Alasaba and Tagasat regions as well as samples of their grounded mixture named locally Al-Bezzar. The aim was to extract the content of these spices of Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Cr and Mn by concentrated HNO_3 free of heavy metals (>99.99%) and evaluate the levels of target metals in the acid extraction solution by atomic absorption spectroscopy. The obtained results showed that all the investigated spices contain levels of studied metals ranging from 0.07 ± 0.001 µg/g of Cd in Indian black pepper to 2.66 ± 0.39 µg/g of Cu in Cloves, additionally, the concentration of most metals was lower than their permissible levels in spices set by World Health Organisation (WHO) except for Cd and Cr in most examined spices that recorded levels more than that recommended by WHO. The estimated daily intake (EDI) dosage of heavy metals by people due to spices consumptionsuggested that all ingested quantities of these metals were lower than that set by WHO. Ultimately, the investigated spices and Al-Bezzar contain levels of hazard metals and their

consumptioncontinuously may cause severe health issues to human health.

Keywords: Contamination, Heavy metals, Spices, WHO.

1. المقدمة:

تعد الأنواع المختلفة من التوابل ومخلوطها أحد أهم المضافات لبعض الأغذية الجاهزة، أو التي تطهى يومياً وتستهلك في البيوت والمطاعم على مستوى العالم. ويرجع السبب في ذلك إلى أنَّها تعطي روائح زكية للغذاء، وفاتحة للشهية وتعطي ألوان مختلفة للطعام حسب الأذواق، بالإضافة للفوائد الطبية لبعض أنواعها (Teferand Teklewold, 2021;Emejulu et al., 2021).ففي المطابخ تستخدم بذور بعض أنواع التوابل مثل الكروية والهيل والقرنفل، وأخرى تستخدم أوراقها مثل نبات الغار، ويستخدم جذور بعضها الدرنية مثل الكركم والزنجبيل، وأخرى كقشور مثل القرفة كلاً على حدة، أو مزيجاً مطحوناً منها حسب ثقافة المجتمعات(Islam et al., 2022).

عرَّفت المنظمة العالمية للمواصفات والمعايير القياسية التوابل بأنَّها منتجات نباتية عطرية تستخدم بحالتها الطبيعية أو مساحيق منها في إعداد الأطعمة (Russomet al., 2019). وتنمو نباتات التوابل في أجزاء مختلفة في بعض دول حوض البحر المتوسط، وبعض الدول الاستوائية، مثل الهند واندونيسيا والبرازيل. ويرجع تلوث المنتجات الزراعية وخاصة التوابل بالعناصر الثقيلة إلى عاملين، الأول عامل طبيعي بسبب وجود كميات من هذه العناصر في مادة الأصل بتربة الحقول الزراعية المنتجة للتوابل، والآخر هو التلوث البشرى الناجم عن عمليات التعدين، و ما ينتجه من مخلَّفات غنية بالمعادن الثقيلة، أو جرَّاء استخدام بعض المبيدات والأسمدة وبخاصة العضوية من أصل حيواني كمخلَّفات الدجاج أو استخدام مياه الصرف الصحي غير المعالجة معالجة تامة لري المحاصيل المختلفة وبخاصة التوابل، الأمر الذي يؤدي إلى تلوث المحاصيل مباشرة نتيجة رشها أو إضافة الأسمدة لها، أو تلوث غير مباشر من التربة المحتوية مسبقاً على عناصر ثقيلة من المصادر المذكورة سلفاً، ومن العناصر الثقيلة مثل Cu, Cd, Pb, Mn, Fe, Zn وCr، والتي تتراكم في التربة وتنتقل منها لمحاصيل التوابل، وتصل إلى المستهلك عبر غذائه وتسبب له أضراراً

صحية خطيرة (Ziyaina et al.2014; Cicero et al., 2022).، فبالرغم من أنَّ الإنسان يحتاج لبعض العناصر الثقيلة مثل المنجنيز والزنك والنحاس ولكن بكميات قليلة لا تتعدى مليجرامات أو أجزاء من المليجرام؛ لأنَّها تلعب دوراً مهما لإتمام بعض الوظائف الحيوية بالجسم (Emejulu et al., 2021). ولكن وجود التراكيز الزائدة منها ومعها، أي كميات من العناصر غير الضرورية مثل Pbو Cd يجعلها تتراكم حيوياً في بعض أنسجة الجسم وتزداد كمياتها بهذه الأنسجة مع الزمن، ومع زيادة استهلاك التوابل الملوثة بها مسببة العديد من الأضرار الصحية في أعمار متقدمة للمستهلكين مثل بعض أمراض الكلى واضطراب السلوك العصبي وولادات مبكرة، وتأخر النمو عند الأطفال وارتفاع ضغط الدم واحتمال الإصابة ببعض الأنواع من الأورام السرطانية (Bisht et al., 2022; Cicero et al., 2022).

وفي بعض الدول تستخدم التوابل كمزيج مطحون من أنواع ونسب مختلفة منها، ففي بعض مناطق ليبيا تمزج كميات غير متساوية من الكركم والكروية والقرفة والفلفل الأسود والقرنفل والزنجبيل وكميات قليلة من بعض النباتات الأخرى مثل جوز الطيب والهيل والمستوردة من دول مختلفة، وتطحن لتكون بهاراً مخلوطاً يسمى محلياً بالبزار، والذي تستخدم كميات منه تتراوح بين الجرامات إلى عشرات الجرامات في إعداد الوجبات الغذائية اليومية، تبعاً لنوع وكمية الطعام المُعد، فلا يكاد يخلو مطبخ ليبي من هذه الأنواع ومزيجها المعروف بالبزار(Ibrahim et al., 2021). لذلك ولأنَّ الأنواع المختلفة من التوابل حسب ما أثبتت دراسات عديدة احتوائهاعلى كميات مختلفة من بعض العناصر الثقيلة، الأمر الذي يجعل استخدامها منفردةً أو ممزوجةً كمضافات للأغذية أو كأدوية بديلة مصدر خطر على صحة المستهلك لها (Russom et al., 2019; Emejulu et al., 2021; Islam et al., 2022). لذلك استهدفت هذه الدراسة تقدير تركيز Cu,Cd, Pb,Mn, Fe, Zn وCr في عينات من التوابل التي تباع بالأسواق المحلية، وتستخدم في تحضير ما يسمى بتابل البزار الليبي، وحساب متوسط الجرعة اليومية التي يتناولها المستهلك من عناصر ثقيلة جراء استهلاكه للبزار والتوابل المحتوية على هذه العناصر.

2. مواد وطرق البحث:

1.2 . تجميع العينات.

نظراً لأنَّ السوق الليبي مفتوح على كل الأسواق العالمية، فتتواجد به أنواع التوابل المختلفة ومن مصادر متعددة، لذلك تم تجميع عينات من التوابل التي تستخدم من قبل الأسر الليبية وخصوصاً لتحضير خلطة البزار بناءً على استشارة بعض أصحاب المحلات المتخصصين في بيع التوابل. فقد تم تجميع عينات من التوابل المتوفرة من محلي بن زايد بتغسات، وأكليل الجبل بالأصابعة وعينة من البزار المُصنَّع من خليط هذه التوابل، وجميع العينات موضحةً بالجدول(3). في المعمل غُسلت العينات جيداً بالماء المقطَّر، وجُففت باستخدام فرن تجفيف لمدة 72 ساعة، ثم طُحنت العينات كلاً على حدة باستخدام مطحن خشبي يدوي محلي الصنع، و تم حفظها في أكياس بلاستك مصنوعة من البولي إيثلين لحين إجراء التحاليل المُستهدفة.

2.2. التحليل الكيميائي:

تم استخدام طريقة الهضم الرطب باستخدام حامض النيتريك المركَّز الخاص بتقدير العناصر الثقيلة حسب الطريقة التي وصفها Farrellet al.(2010) والمبروك وآخرون (2017) لتقدير تركيز العناصر الثقيلة في الأنسجة النباتية بإتباع الخطوات الآتية: تم وزن2000 مليجرام من المادة النباتية، أو تابل البزار في كأس نظيف وجاف سعته150مل ثم أضيف لها 10 مل من حامض النيتريك المركز، وغُطت بزجاجة ساعة، و تركت للهضم لمدة 1 ± 24 ساعة، وفي اليوم التالي سُخنت إلى قرب الجفاف باستخدام حمام مائي عند درجة5±100 °C ثم أُضيف لها 10 مل من محلول حامض النيتريك المخفَّف بتركيز N(0.1.) وسُخن المحلول ثم رُوشح ساخناً في دورق قياسي سعته 25 مل، باستخدام ورقة ترشيح نوع42 ®Whatman وبعد غسل الكأس وورقة الترشيح أُكمل الحجم بالماء المقطَّر إلي 25مل وحُفظت العينات بالثلاجة لحين إجراء القياس باستخدام Atomic absorption spectrophotometer من نوعِ ALPHA-4.

3.2. جودة النتائج:

تم الأخذ في الاعتبار جودة النتائج بقدر الإمكان، ومدى توفر المطلوب، وتم ذلك من خلال استخدام ماء مُعاد تقطيره، وحامض النيتريك الخاص باستخلاص العناصر الثقيلة وغسل الأدوات باستخدام محلول حامض النيتريك بتركيز N 0.1 وأُجريت كل عمليات الاستخلاص باستخدام ثلاثة مكررات للعينة الواحدة، وعينة الشاهد عُوملت نفس معاملة عينات التوابل وعند إجراء القياس تم إعادة حقنها للجهاز بعد قياس كل عينة لتصفير الجهاز. تم تحضير 6 محاليل قياسية كل محلول يحتوي على جميع العناصر الثقيلة المستهدفة من محلول العمل القياسي لكل عنصر والذي تم تحضيره من محلول قياسي أصلي تركيزه 100 مليجرام/ لتروكل عمليات التخفيف تمت باستخدام ماء مُعاد تقطيره والجدول(1) ملخَّص معلومات ظروف تشغيل الجهاز كما وردت من المُشغل الذي أجرى القياس.

الجدول 1: الظروف التحليلية لمطياف الامتصاص الذري(AAS).

العنصر	الطول الموجي (نانومتر)	المحاليل القياسية ميكروجرام/مللتر	حدود القياس (ميكروجرام/مللتر)	الوقود
Pb	283.3	30 – 0.01	0.005	هواء و استيلين
Cd	228.9	2.0 – 0.01	0.001	هواء و استيلين
Fe	284.3	6.0 – 0.5	0.006	هواء و استيلين
Zn	213.9	2.0 – 0.01	0.001	هواء و استيلين
Cu	327.4	24 – 0.1	0.009	هواء و استيلين
Mn	279.5	5.0 – 0.1	0.006	هواء و استيلين
Cr	357.9	5.0 – 0.5	0.001	هواء و استيلين

4.2. تقييم خطر استهلاك التوابل الملوثة على صحة الإنسان:

نظراً لأنَّ استهلاك التوابل المحتوية على عناصر ثقيلة قد يسبب مشاكل صحية مختلفة آنية، أو مع تقدم عمر المستهلك، لذلك تم تقدير التركيز المتوقع تناوله يومياً لكل شخص ((Estimated daily intake (EDI) من العناصر قيد الدراسة باستخدام المعادلة التالية(Gaya and Ikechukwu, 2016;Tefer and Teklewold, 2021) :

$$EDI = \frac{C * AC}{Bw}$$

حيثC متوسط تركيز العنصر المتحصل عليه في عينة التابل بالميكروجرام/ جرام، ACمتوسط الاستهلاك اليومي من التابل، ففي هذه الدراسة تم حساب متوسط الاستهلاك اليومي من البزار للفرد بمنطقة الأصابعة بعد تجميع كميات من البزار كلاً على حدة، وهي تمثل الاستهلاك اليومي لبعض الأسر مختلفة في عدد الأفراد وعمرالأسرة، ونوعاً ما المستوى المعيشي، فكان متوسط الاستهلاك اليومي لكل فرد 2.32 جرام /شخص/ يوم، وBw متوسط وزن الإنسان البالغ وهنا تم استخدام متوسط وزن الشخص الكهل والذي يساوي 60.69 كيلوجرام (133.8 باوند) حسب ما وارد في(2019) Healthline, وعُرضت النتائج بالجدول (2).

5.2. التحاليل الإحصائية:

النتائج المتحصَّل عليها تم إجراء التحليل لها باستخدام الحزمة الإحصائية SPSS version 26 وتم عرض النتائج بالجدول (3)على صورة المتوسط لثلاثة مكررات لكل عينة± الخطأ المعياري، ووجد أنَّ النتائج تتبع التوزيع الطبيعي حسب نتائج اختبارShapiro–Wilk. ولاختبارما إذا كان هناك فروق معنوية بين تراكيز العنصرالواحد في التوابل قيد الدراسة عند مستوى دلالة إحصائية ($p < 0.05$) تم استخدام اختبار التباين(ANOVA (Post Hoc test.

الجدول2: التركيز المتوقع تناوله يومياً (Estimated daily intake (EDI)) من العناصر قيد الدراسة بوحدات ميكروجرام/ جرام/ يوم.

التابل	الجرعة المتناولة يومياً من العناصر المدروسة (EDI) بوحدات ميكروجرام/ جرام /يوم						
	Pb	Cd	Fe	Zn	Cu	Mn	Cr
القرفة	2×10^{-5}	6.3×10^{-5}	5.9×10^{-5}	7×10^{-6}	5.2×10^{-5}	1.7×10^{-5}	5.9×10^{-5}
الزنجبيل	$\times4.910^{-5}$	5.8×10^{-5}	5.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}	5×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.8×10^{-5}
عود اللحم	$\times4.910^{-5}$	1.5×10^{-5}	4.9×10^{-5}	4×10^{-6}	4.9×10^{-5}	3.1×10^{-5}	5.6×10^{-5}
القرنفل	$\times510^{-6}$	2×10^{-5}	4.6×10^{-5}	2.6×10^{-5}	1×10^{-4}	4×10^{-5}	4.9×10^{-5}
الكمون	$\times6.410^{-5}$	3.8×10^{-5}	1.3×10^{-5}	4.1×10^{-5}	2.3×10^{-5}	5.8×10^{-5}	3.9×10^{-5}

التابل	الجرعة المتناولة يومياً من العناصر المدروسة (EDI) بوحدات ميكروجرام/ جرام /يوم						
	Pb	Cd	Fe	Zn	Cu	Mn	Cr
(كرويه) الفلفل الأسود	$\times 4.910^{-5}$	1.4×10^{-5}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	1.3×10^{-5}	6.9×10^{-5}	5×10^{-6}
الكركم	$\times 510^{-5}$	4×10^{-6}	2.3×10^{-5}	5.3×10^{-5}	3×10^{-5}	1.3×10^{-5}	6×10^{-5}
الفلفل الأسود	$\times 5.210^{-5}$	3×10^{-6}	4.4×10^{-5}	4.7×10^{-5}	4.1×10^{-5}	1.4×10^{-5}	1.5×10^{-5}
القرفة	$\times 5.710^{-5}$	5.1×10^{-5}	3.9×10^{-5}	5.1×10^{-5}	4×10^{-5}	5.9×10^{-5}	2.3×10^{-5}
البزار	4.7×10^{-5}	3×10^{-5}	3.1×10^{-5}	2.6×10^{-5}	1.1×10^{-5}	6.4×10^{-5}	3.1×10^{-5}
مواصفات WHO*	$\times 10^{-4}2$	$^{5}\times10^{-}$ 20	70×10^{-2}	$^{2}30\times10^{-}$	10×10^{-3}	–	$^{5}\times10^{-}$ 25

*(Emejulu et al., 2021).

الجدول 3: تركيز العناصر المستهدفة في التوابل المدروسة و النتائج معروضة على هيئة متوسط ثلاث مكررات للعينة الواحدة ± الخطاء المعيارى.

اسم التابل الشائع	الاسم العلمي	المصدر	تركيز العناصر قيد الدراسة بوحدة ميكروجرام/ جرام						
			Pb	Cd	Fe	Zn	Cu	Mn	Cr
القرفه	Cinnamomumverum	إندونيسيا	0.53 ± 0.06^{a}	1.64 ± 0.16^{a}	1.55 ± 0.16^{a}	$0.19 \pm 0.06^{a,b}$	1.35 ± 0.12^{a}	0.44 ± 0.10^{a}	1.55 ± 0.09^{a}
الزنجبيل	Zingiberofficinale	الهند	$1.29 \pm 0.08^{b,d}$	$1.51 \pm 0.12^{a,c}$	$1.39 \pm 0.16^{a,d}$	$0.44 \pm 0.1^{a,b,d}$	1.31 ± 0.06^{a}	0.40 ± 0.08^{a}	0.48 ± 0.11^{b}
عود اللحم	Alpiniaofficinarum	الهند	1.27 ± 0.07^{b}	$0.40 \pm 0.15^{b,e}$	$1.29 \pm 0.07^{a,d}$	0.11 ± 0.01^{b}	1.27 ± 0.09^{a}	$0.80 \pm 0.16^{a,b}$	$1.47 \pm 0.15^{a,c}$
القرنفل	Eugenia caryophyllus	إندونيسيا	0.13 ± 0.02^{c}	$0.52 \pm 0.14^{b,c,e}$	$1.21 \pm 0.04^{a,d}$	$0.67 \pm 0.08^{a,c}$	2.66 ± 0.39^{b}	$1.04 \pm 0.13^{b,c}$	$1.28 \pm 0.13^{a,d}$
الكمون (كرويه)	Cuminumcyminum	مصر	1.67 ± 0.08^{d}	$0.99 \pm 0.12^{c,d,e}$	$0.34 \pm 0.12^{b,d}$	$1.06 \pm 0.08^{c,e}$	0.60 ± 0.11^{a}	$1.53 \pm 0.15^{c,e}$	$1.03 \pm 0.07^{c,d}$
الفلفل الأسود	Capsicum nigrum	البرازيل	$1.29 \pm 0.07^{b,d}$	0.36 ± 0.11^{b}	0.13 ± 0.023^{b}	$0.13 \pm 0.01^{b,d}$	0.34 ± 0.06^{a}	1.80 ± 0.20^{c}	0.13 ± 0.01^{b}
الكركم	Curcuma longa	الهند	$1.30 \pm 0.06^{b,d}$	0.11 ± 0.01^{b}	0.61 ± 0.219^{e}	1.38 ± 0.23^{e}	0.78 ± 0.14^{a}	0.33 ± 0.03^{a}	1.57 ± 0.13^{a}
الفلفل الأسود	Capsicum nigrum	الهند	$1.37 \pm 0.05^{b,d}$	0.07 ± 0.001^{b}	$1.14 \pm 0.08^{a,e,d}$	1.23 ± 0.12^{e}	1.07 ± 0.82^{a}	0.36 ± 0.04^{a}	0.40 ± 0.08^{b}

القرفة	**Cinnamomumverum**	**فيتنام**	**1.48± 0.06 ^{b,d}**	**1.34± 0.07^{a,d}**	**1.03± 0.14^{a,e,d}**	**1.34± 0.04^{e}**	**1.04± 0.09^{a}**	**1.54± 0.09^{c,e}**	**0.60± 0.13^{b}**
البزار	**-**		**1.24± 0.16^{b}**	**0.78 ± 0.05^{e}**	**0.81 ±0.07^{e,d}**	**0.67± 0.05^{a,c}**	**0.30± 0.05^{a}**	**1.68± 0.05^{e}**	**0.81± 0.04^{b,d}**
مواصفات WHO*			**2.0**	**0.21**	**20**	**27.4**	**50**	**2.0**	**0.02**

قيم التراكيز للعنصر الواحد في التوابل المختلفة (في نفس العمود) و الموسومة بالحروف الانجليزية الصغيرة المتشابهة تشير إلي عدم وجود فروق معنوية بين القيم الموسومة بها، أما تلك التراكيزالتي بنفس العمود وموسومة بحروف مختلفة فيوجد بينها فروق معنوية طبقاً لتحليل التباين المشار له في بند التحاليل الإحصائية.

***(WHO, 2007), (Zhang and WHO, 2002).**

3. النتائج

الجدول(3) يوضح نتائج حساب متوسط تركيز العناصر المدروسة في الأنواع المختلفة من التوابل قيد الدراسة، و فيما يلي ستُستعرض تلك النتائج كلاً على حدة:

1.3.الرصاص (Pb)

تراوح متوسط تركيز Pb في جميع عينات التوابل أو البزاربين 0.02 ±0.13 ميكروجرام/ جرام و0.08± 1.67 ميكروجرام/ جرام من العينة الجافة وبينت التحاليل الإحصائية وجود اختلافات معنوية بين مستويات Pb في بعض أنواع التوابل المُدروسة (جدول 3) وهذه القيم أقل من الحد المسموح به (2.0 ميكر وجرام/ جرام) من قبل WHO لتركيز Pb في التوابل.وعموماً هذه النتائج متوافقة مع ما توصل إليه كلا من Ziyaina et al. (2014) و Islam et al. (2022) وكذلك متوافقة مع نتائج المبروك وآخرون (2017) اللذين وجدوا أنَّ تركيز الرصاص في أربعة توابل مختلفة مباعة بأسواق مصراته الليبية تراوح بين 0.04– 0.90 ميكروجرام/ جرام. وأقل بكثير من تلك التي تحصل عليها Ibrahim et al.(2021) وأعلى من تراكيز Pb في التوابل الأثيوبية(Tefer and Teklewold, 2021).

2.3. الكادميوم(Cd):

بلغ أقل تركيز للكادميوم في عينات الفلفل الأسود المستورد من الهند ± 0.07 0.001 ميكروجرام/ جرامبينما كان أعلى تركيز سُجل هو 0.16 ± 1.64 ميكر وجرام/ جرام في عينات القرفة المستوردة من إندونيسيا.تركيز Cd في جميع العينات المدروسة كان أعلى من القيم المسموح بها منWHO (0.21 ميكرو جرام/ جرام) في التوابل باستثناء عينات الكركم و الفلفل الأسود المُنتج بالهند، ولذلك يعد استهلاك هذه التوابل مصدر خطر على المستهلكين لها؛ نتيجة لتلوثها بالكادميوم (جدول 3). ونتائج هذا البحث متوافقة مع ما وجده كلاً منShim et al. (2019) و Jalut et al. (2014) في عينات توابل. ونتائج هذه الدراسة متوافقة كذلك مع ما أشار إليه Emejulu et al. (2021) بأنتركيز Cd في بعض التوابل تراوح بين 0 – 0.1 ميكرو جرام/ جرام. ومتوافقة مع نتائج المبروك و آخرون

(2017) اللذين وجدوا أنَّ تركيز Cd في أربعة توابل مختلفة مباعة بأسواق مصراتة الليبية تراوح ما بين 0.01– 0.11 ميكروجرام/ جرام.

3.3. الحديد(Fe):

سجل متوسط تركيز Fe في جميع العينات المدروسة تراوح ما بين ± 0.13 0.023 و0.16 ±1.55 ميكروجرام/ جرام مع وجود اختلافات إحصائية بين تركيز Fe في بعض التوابل قيد البحث (جدول 3) . و تراكيز Fe بالعينات المدروسة أقل بكثير من تركيزه المسموح به من قبلWHO (20 ميكرو جرام/ جرام).وهذه النتائج مقاربة لتلك التي تحصل عليها Emejulu et al. (2021) لعنصر Fe بمدى تراوح من 0.9 –6.80 ميكروجرام/ جرام. وأقل من تركيز Fe في معظم عينات التوابل التي درسها إمريمي وآخرون (2019).وفي مدى نتائج المبروك وآخرون (2017) اللذين وجدوا أنَّ تركيز Fe في أربعة توابل مختلفة مباعة بأسواق مصراتة الليبية تراوح ما بين 0.17– 14 ميكروجرام/ جرام.

4.3. الزنك (Zn):

تراوح تركيز Zn ما بين 0.01 ±0.13 و0.23 ±1.38 ميكروجرام/ جرام في جميع العينات، والتي تشير إلى أنَّها أقل بأضعاف كثيرة من الحدود المسموح بها من قبل WHO (27.4 ميكروجرام/ جرام) للزنك في التوابل. بينت المعالجة الإحصائية أنَّ هناك فروقاً معنويةً بين تراكيز Zn في بعض التوابل قيد الدراسة كما هو موضَّح بالجدول (3). وهذه النتائج في مدى تلك التي تحصل عليها Ibrahim et al. (2021)(0.8 – 14.5 ميكروجرام/ جرام) في عينات توابل جُمعت من أسواق منطقتي صبراته و صرمان بليبيا. ومقاربة لنتائج المبروك وآخرون (2017) اللذين وجدوا أنَّ تركيز Zn في أربعة توابل مختلفة مباعة بأسواق مصراتة الليبية تراوح ما بين 0.02– 0.61 ميكروجرام/ جرام. وأقل بأكثر من عشرة أضعاف من تلك النتائج التي تحصل عليها إمريمي وآخرون (2019) لتركيز Zn في عينات توابل مستوردة جُمعت من أسواق منطقة وادي الشاطئ بجنوب ليبيا.

5.3. النحاس(Cu):

بلـغ متوسـط تركيـز Cu قـيم تراوحـت بـين 0.05 ±0.30 و ±2.66 0.39ميكروجرام/ جرام في جميع العينات، وهذه أقل بأضعاف كثيرة من القيمة المسموح بها من قبل WHO (50 ميكروجرام/ جرام) لتركيز Cu في التوابل. ولم تظهر أي فروق معنوية بين مستويات Cu في العينات المدروسة عدا في حالة القرنفل فتركيز Cu فيه يختلف معنوياً عن باقي التوابل (جدول 3). وهذه النتائج متوافقة مع تلك التي تحصَّل عليها Emejulu et al. (2021) واللذين وجدو أنَّ تركيز Cu في عينات توابل تراوح ما بين 0.3 – 1.5 ميكروجرام/جرام. ومقاربة لنتائج المبروك وآخرون (2017) اللذين وجدوا أنَّ تركيز Cu في أربعة توابل مختلفة مباعة بأسواق مصراتة الليبية تراوح ما بين 0.04 – 0.53 ميكروجرام/ جرام . وأقل بكثير من تلك التي تحصَّل عليها Ibrahim et al. (2021) في عينات توابل جُمعت من أسواق منطقتي صبراتة وصرمان الليبيتين.

6.3. المنجنيز (Mn) :

تراوح متوسط تركيز Mn بين0.03 ±0.33و 0.20 ± 1.80ميكروجرام/ جرام في جميع العينات المدروسة و كان فيها جميعاً أقل من الحد المسموح به من قبل WHO (2 ميكر وجرام/ جرام) في التوابل، مع وجود فروق معنوية بين تراكيزه في بعض العينات قيد الدراسة، كما يوضح الجدول (3).وهذه النتائج أقل بكثير من نتائج Kachbi et al. (2022) اللذين وجدوا أنَّ تركيز Mn في بعض عينات التوابل والنباتات العطرية تراوح بين 1.2612.5± ميكروجرام/ جرام و 192±7.5ميكرو جرام/ جرام وكذلك أقل بأكثر من عشرة أضعاف من تلك النتائج التي تحصَّل عليها إمريمي وآخرون (2019) لتركيز المنجنيز في عينات توابل مستوردة جُمعت من أسواق منطقة وادي الشاطئ بجنوب ليبيا.

7.3. الكروم (Cr)

بيَّنت النتائج أنَّ متوسط تركيز Cr في جميع التوابل المدروسة تراوح ما بين 0.01 ±0.13 و 0.13± 1.57 ميكروجرام/ جرام مع تسجيل فروق معنوية بين تراكيزه في بعض العينات المدروسة كما يوضح الجدول (3). ومستويات Cr في جميع أنواع التوابل

المدروسة أعلى من تلك المسموح به من قبل WHO (0.02 ميكروجرام/ جرام) في التوابل بأكثر من عشرة أضعاف لذلك يشكل تلوث التوابل المدروسة بالكروم مصدر خطر لمستهلكيها. وتوافقت نتائج هذه الدراسة مع نتائج(2022) .Kachbi et al والذي وجد أنَّ تركيز Cr في بعض عينات التوابل والنباتات العطرية تراوح ما بين 0.02 0.06± ميكروجرام/ جرام و0.15 ± 2.94ميكروجرام/ جرام ومتوافقة أيضا مع نتائج Russom et al. (2019).

8.3. الجرعة المتناولة يومياً من التوابل (EDI):

بيَّنت النتائج الموضحة بالجدول (2) أنَّ قيم EDI للعناصر المدروسة بوحدات ميكروجرام/ جرام/يوم تراوحت بين$6.4\times10^{-5}-5\times10^{-6}$ و $6.3\times10^{-5}-4\times10^{-6}$و $5.9\times10^{-5}-5\times10^{-6}$و$5.3\times10^{-5}-4\times10^{-6}$و$1.1\times10^{-4}-1\times10^{-5}$و$1.3\times10^{-5}-5\times10^{-6}$ من$6.9\times10^{-5}6\times10^{-5}$ Cr,Mn,Cu, Zn,Fe,Cd, Pbعلى التوالي وهذه النتائج أقل من تلك المحدَّدة من قبل WHO، وأقل من تلك التي تحصَّل عليها الباحثون(2021)Tefer and Teklewold.

4. المناقشة:

بيَّنت نتائج هذه الدراسة احتواء جميع عينات التوابل المدروسة على تراكيز مختلفة من العناصر الثقيلة المستهدفة بالدراسة، وبذلك المداومة على استهلاك هذه التوابل يُعد مصدر خطر على صحة المستهلكين، فعلى الرغم من أنَّ العناصر Cu, Mn, Fe, Zn وCr مهمة ويحتاجها جسم الإنسان ولكن بتراكيز منخفضة، فتلعب دوراً مهماً في بعض العمليات الحيوية. فالكروم له دور في بعض العمليات الحيوية و الفيسيولوجية بجسم الإنسان، إلا أنَّ التراكيز المرتفعة منه تسبب ارتفاع نسبة السكر بالدم والدهون بالجسم والتراكيز العالية منه تتلف أنسجة الكبد والكلى، وخلايا الدم من خلال تفاعلات الأكسدة ويُعدCr^{6+} أخطر صور الكروم للإنسان والنبات(Shi et al., 2011).أمَّا الزنك فيلعب دوراً رئيسياً في نمو الجسم البشري والحفاظ على صحته، فهو يدخل في تركيب وتحفيز300 إنزيم بالجسم. أمَّا الحديد فيلعب دوراً مهماً عند أكسدة الكربوهيدرات والدهون والبروتين فيساعد في

التحكم في وزن الجسم ويلعب مع الهيموجلوبين والفيرودوكسين(Ferredoxin) دوراً مهماً في عمليات الأيض بالجسم. أمَّا النحاس فهو مهم لبعض الأنظمة البيولوجية بالجسم، فهو داعم لجهاز المناعة وله دور مهم في عمليات أيض الكربوهيدرات والدهون(Soliman, 2015 ; موسى و سلمان، 2010) . ومن جهة أخرى فهناك معلومات تشير إلى أنَّ النحاس ضار بصحة الإنسان ورغم كل ما ذكر عن أهمية هذه العناصر للإنسان إلا أنَّ الكميات الزائدة منها تسبب تسمُّم و تهيُّج لبعض أجهزة الجسم الحساسة مثل المجاري التنفسية و الهضمية، فمثلاً تناول كميات كبيرة منZn تسبِّب التهاب الحلق، و إذا زادة الكمية المبتلعة منه عن الحدود المسموح بها تسبِّب الغثيان و نقص في كريات الدم، واضطرابات في القلب، وكذلك التعرُّض لكميات كبيره من Cu يسبِّب أنيميا، وقد يؤدي إلي الوفاة (المبروك و آخرون2017). وجدير بالذكر هنا أنَّ التعرض لكمية قليله من العناصر الثقيلة المهمة وغير المهمة لجسم الإنسان مع الزمن كتناول البزار المحتوي على آثار منها لفترات طويله (طول عمر الانسان الطبيعي) ولأنَّ لها القدرة علي التراكم الحيوي ببعض الأنسجة الرخوة مثل نخاع العظم و الكلى و المخ، و بذلك تصل إلى مستويات السمية، ويُعاد إطلاقها لمجرى الدم من تلك الانسجة الخازنة لها، وبذلك تؤثر سلباً على المستهلكين صحياً و اقتصادياً.

أمَّاPbوCd فهما غير مهمين لجسم الإنسان عند أي تركيز، ولذلك أي كمية منهما ضارة، و بخاصة تلك التي تتجاوز القيم المسموح بها؛ فتسبب مشاكل صحية للأنسجة الرخوة مثل الكبد والكلى ونخاع العظم والمخ، والتي تتراكم بهذه الأنسجة مع الزمن مسبباً هشاشة العظام، و سرطان الرئة، وفشل كلوي ومشاكل عقلية ;Bisht et al., (2019 ,.Dagne et al ;2022 المبروك و آخرون 2017). ولأنَّ تركيز Cd في جميع التوابل المدروسة عدا في الكركم والفلفل الأسود الهندي، وكذلك تركيز Cr في جميع العينات كان أعلى من الحدود المسموح بها من قبل WHO لذلك يُعد مستهلكي هذه التوابل عرضة للتسمم بالكادميوم والكروم، وما يترتب عن ذلك من أضرار صحية خطيرة. و كذلك بالرغم من أنَّ تركيز الرصاص الكلي بالتوابل المدروسة أقل من الحدود المسموح بها في التوابل من قبل WHOإلا أنَّ استهلاكه قد يسبب خطر صحي لحظي على الإنسان، أو مع الزمن وفي عمر متقدم، حيث أشار Asomugha(2016) .et al أنَّ Pb سام حتى عند تركيز 10

نانوجرام /جرام فله القدرة على تثبيط عمل بعض الانزيمات بالجسم البشري، فقد أُشير إلى أنَّ التسمم بالرصاص يسبب ولادات غير ناضجة، وإعاقات عقلية للأطفال بسبب قدرة الرصاص على التنقل من دم الأمهات للأجنة(Gonzalez et al., 2002).

بالرغم من أنَّ تركيز جميع العناصر المدروسة في عينات البزار عدا Cd و Cr كانت أقل من الحدود المسموح بها، إلا أنَّ استهلاك البزار مع احتوائه على كميات من العناصر الثقيلة، ولو كانت حتى آثار كما سبق توضيحه يعد مصدر خطر حقيقي على صحة الإنسان، وهذا ما أكَّدته حسابات EDI والتي بينت أنَّ هذه التوابل تعد مصدراً مهماً للعناصر الثقيلة التي تدخل جسم الإنسان عن طريق غذائه، فبالرغم من أنَّ جميع قيم EDI المحسوبة كانت أقل من تلك المسموح بها من قبل WHOلكن الإفراط في استهلاكها يؤدي إلى مشاكل صحية للبشر.هذا ويرجع تلوث التوابل بالعناصر الثقيلة إلى عاملين، إمَّا طبيعيً أو بشرياً كما سبق ذكره(Cicero et al., 2022).أو قد يكون وجود بعض العناصر الثقيلة في التوابل الأخرى نتيجة لمعاملات المحصول من الحصاد إلى التجهيز للتصدير (Islam et al., 2022)وخصوصاً وجودها في البزار ربما يكون نتيجة عملية طحن مكوناته بآلا ت قديمة (المبروك و آخرون 2017).

أوضحت نتائج التحليل الإحصائي المرفقة بالجدول (3) وجود فروق معنوية بين بعض تراكيز العنصر الواحد في الأنواع المختلفة من التوابل، وحيث أنَّ التوابل المستخدمة قد تكون جذوراً أو بذوراً، وبذلك يمكن أنْ يُعزى اختلاف محتوى التوابل من هذه العناصر الثقيلة إلى مكان تخزين العنصر الثقيل في أجزاء النبات الأم، فبعض النباتات من له قدرة تخزينية في الجذور، ومنها ما يسمح بتنقل العنصر عبر أنسجته لأجزاء النبات الخضراء، وقد يصل إلى البذور ويخزَّن بها، أو يثبط في الساق والأوراق. فمثلاً أشار Chu et al. (2018) إلى أنَّ النحاس والكادميوم ضعيفا التنقل خلال أجزاء النبات، وبذلك يخزنا في الجذور بكمية أكبر، وهذا بالطبع لا ينطبق على جميع النباتات كما بين Kozlov et al, (2000)، بينما سلوك الزنك يختلف فله القدرة على التنقل من الجذور إلى أوراق وأزهار النبات بسهولة، ويخزَّن بها (Kiekens, 1990).

ختاماً بينت النتائج احتواء جميع التوابل قيد الدراسة على تراكيز متباينة من العناصر المدروسة لذلك يسبب الإفراط في استهلاك هذه التوابل مخاطر على صحة المستهلكين، قد تكون آنية أو آجلة في فترات متقدمة من العمر.

5. الخلاصة:

بينت نتائج الدراسة الحالية أنَّ جميع التوابل قيد البحث تحتوي على كميات مختلفة من العناصر الثقيلة التي استهدفت بالبحث، ولكن كان محتواها من أغلب العناصر المدروسة أقل من الحدود المسموح بها من قبل WHO من هذه العناصر في التوابل عداCr و Cd اللذان سجلا كميات أعلى من الحدود المسموح بها. وبينت حسابات EDI أنَّ قيمها لمعظم العناصر قيد البحث كانت أقل من تلك الموصى بها من قبل WHO للجرعة اليومية من العناصر الثقيلة نتيجة استهلالك التوابل. ولكن وجود هذه العناصر بأي كمية بالتوابل يشير إلى خطورة استهلاك هذه التوابل ومخلوطها المعروف بالبزار. لذلك نوصي بوجوب تشديد الرقابة على جميع أنواع التوابل المستوردة وبإجراء جميع أنواع التحاليل عليها قبل تداولها في الأسواق وتوعية المستهلكين إلى المخاطر الناجمة جرَّاء الاستهلاك المفرط لهذه التوابل، ونوصى بالاستمرار في البحث والتقصي من قبل البحاث على وجود كميات العناصر الثقيلة بجميع أنواع التوابل ومخاليطها المباعة بالأسواق الليبية.

هوامش البحث ومراجعه:

1. Emejulu, M.J., Amaechi, C.F. and Obayagbona, O.N., 2021. Selected Trace Metal Evaluation of raw and Commercially Processed Spices Sold in Several Municipal Markets in Benin City, Southern Nigeria. *Journal of Sciences and Technology Research*,3(2), pp.199-204.
2. Tefera, M. and Teklewold, A., 2021. Health risk assessment of heavy metals in selected Ethiopian spices. *Heliyon*, 7(5), p.e07048.
3. Islam, M.Z., Rahman, S.S., Das, A.K., Kamruzzaman, M. and Rahman, M.H., 2022. Nutritional Analysis and Determination of Heavy Metal Content of Some Spices from the Northern Region, Bangladesh. *Food and Nutrition Sciences*, 13(6), pp.558-567.

4. Russom, E., Kfle, G., Asgedom, G. and Goje, T., 2019. Heavy metals content of spices available on the market of asmara, Eritrea. *European Journal of Nutrition & Food Safety*, 11(3), pp.156-163.
5. Cicero, N., Gervasi, T., Durazzo, A., Lucarini, M., Macrì, A., Nava, V., Giarratana, F., Tardugno, R., Vadalà, R. and Santini, A., 2022. Mineral and microbiological analysis of spices and aromatic herbs. *Foods*, 11(4), p.548.
6. Ziyaina, M., Rajab, A., Alkhweldi, K., Algami, W., Al-Toumi, O. and Rasco, B., 2014. Lead and cadmium residue determination in spices available in Tripoli City markets (Libya). *African Journal of Biochemistry Research*, 8(7), pp.137-140.
7. Bisht, V.K., Uniyal, R.C. and Sharma, S.M., 2022. Assessment of heavy metals content in herbal raw materials traded in India. *South African Journal of Botany*, 148, pp.154-161.
8. Ibrahim, A., Krir, S., Alqamoudy, H., ALsarrat, O. and Habib, M., 2021, February. Determination and comparison of heavy metals in spices from Sabratha and Surmanmarket's. The 1st International Conference of the Faculties of Sciences.
9. Farrell, M., Perkins, W.T., Hobbs, P.J., Griffith, G.W. and Jones, D.L., 2010. Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environmental pollution*, 158(1), pp.55-64.
10. المبروك، هند إسماعيل، القويري، حواء إبراهيم والشيبانين، غدي عبد القادر، 2017. دراسة تحليلية لبعض العناصر الثقيلة في أنواع التوابل الموجودة في السواق بمدينة مصراتة. المؤتمر السنوي الأول حول نظريات وتطبيقات العلوم الاساسية والحيوية– كلية العلوم – جامعة مصراته، 9 سبتمبر 2017.
11. Gaya, U.I. and Ikechukwu, S.A., 2016. Heavy metal contamination of selected spices obtained from Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 20(3), pp.681-688.
12. Healthline, (2019). How the Americans wright compare to the Reast of the world? [onlin].https://www.healthline.com/health/mens-health/average-

weight-for-woman#average-weight-around-the-world[Accessed 24 September 2022].

13. WHO (World Health Organization) ،(2007) .Department of Technical Cooperation for Essential Drugs, Traditional Medicine and Spices. Guidelines for Assessing Quality of Herbal Medicines with Reference to Contaminants and Residues. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
14. Zhang, X. and WHO, 2002. Traditional medicine strategy 2002 - 2005.
15. Shim, J., Cho, T., Leem, D., Cho, Y. and Lee, C., 2019. Heavy metals in spices commonly consumed in Republic of Korea. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 12(1), pp.52-58.
16. Jalut, K.K., Kareem, A.N., Ayyas, M.A., Salman, B.M., Jessim, A.I. and Nawar, M.S., 2014. Detection and estimation of metals and toxic heavy metals in imported spices. *Journal of Genetic and Environmental Resources Conservation*, 2(3), pp.315-317.
17. إمريمي، محمود عبد الله، عكاشة، ميلاد موسى والشريف، محمد عبد الله، 2019. تقدير بعض المعادن الثقيلة في أنواع من التوابل المتوفرة بالأسواق المحلية بمنطقة وادي الشاطي- جنوب ليبيا. *Scientific Journal of Applied Sciences of Sabratha University*, pp.100-106.
18. Kachbi, A., Arezoug, D., Kara-Abdelfettah, D., Benamor, M. and Senhadji-Kebiche, O., 2022. Determination of metal contents in aromatic herbs and spices from Algeria: Chemometric approach. *Journal of Chemometrics*, 36(9), p.e3437.
19. Shi, L. na, Lin, Y.M., Zhang, X. and Chen, Z. liang, 2011. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 171, pp.612–617.
20. Soliman, N.F., 2015. Metals contents in spices and herbs available on the Egyptian market: assessment of potential human health risk. *In the Open Conference Proceedings Journal*, 6(1), pp. 24-29.

21. موسى، أمين وسلمان، فؤاد، 2010. محتويات المعادن الثقيلة (كادميوم، رصاص، نيكل) في التوابل المستوردة. *Tishreen University Journal-Biological Sciences Series*.(5)32 ،

22. Dagne, B.B., Endale, T., Tesfahun, K. and Negash, D., 2019. Levels of some toxic heavy metals (Cr, Cd and Pb) in selected vegetables and soil around eastern industry zone, central Ethiopia. *African Journal of Agricultural Research*, 14(2), pp.92-101.
23. Asomugha, R.N., Udowelle, N.A., Offor, S.J., Njoku, C.J., Ofoma, I.V., Chukwuogor, C.C. and Orisakwe, O.E., 2016. Heavy metals hazards from Nigerian spices. *RocznikiPaństwowegoZakładuHigieny*, 67(3).
24. Gonzalez, E.J., Pham, P.G., Ericson, J.E. and Baker, D.B., 2002. Tijuana childhood lead risk assessment revisited: validating a GIS model with environmental data. *Environmental Management*, 29(4), pp.559-565.
25. Chu, Z., Wang, X., Wang, Y., Liu, G., Dong, Z., Lu, X., Chen, G. and Zha, F., 2018. Effects of coal spoil amendment on heavy metal accumulation and physiological aspects of ryegrass (Loliumperenne L.) growing in copper mine tailings. *Environmental monitoring and assessment*, 190(1), pp.1-12.
26. Kozlov, M. V., Haukioja, E., Bakhtiarov, A. V., Stroganov, D.N. and Zimina, S.N., 2000. 235 Root versus canopy uptake of heavy metals by birch in an industrially polluted area: Contrasting behaviour of nickel and copper. Environmental Pollution, 107, pp. 413–420.
27. KieKens, L., 1990. Zinc. In: Alloway, B.J. (Ed.), Heavy metals in soils, Blackie, Glasgow, pp. 261–267.