تقدير بعض العناصر المعدنية (الثقيلة) في عينات مختلفة من عصير الفواكه المعلبة

حارث يعرب محمود

جامعة البصرة – كلية الطب البيطري – فرع الفسلجة والأدوية والكيمياء

الخلاصـــة

ركزت هذه الدراسة على تقدير مستويات بعض العناصر المعدنية (الثقيلة) في خمسة أصناف من عصير الفواكه المعلبة باستخدام مطياف الامتصاص الذري (AAS). تراكيز أنواع المعادن الثقيلة المدروسة تراوحت بين ppm (2.45 ±15.01) للحديد ، ppm (1.50± 4.23) للنحاس ، ppm (0.002± 1.25) للرصاص ، ppm (0.002±0.55) للكادميوم ، ppm (0.47 ±1.46) للزنك ، مستويات هذه المعادن الثقيلة تجاوزت الحدود الآمنة عدا الزنك.

المقدمة Introduction

يعتبر التلوث بالمعادن الثقيلة إحدى صور التلوث البيئي الناتج من نشاط الإنسان الصناعي أو الزراعي وفي السنوات الأخيرة اهتم العلماء بدراسة العناصر الثقيلة من ناحية تواجدها في البيئة وتأثيراتها البيولوجية وعلاقة ذلك بصحة الإنسان[1].

وتعرف العناصر الثقيلة بأنها تلك العناصر التي تزيد كثافتها على خمسة أضعاف كثافة الماء 5ملغم/سم^3. تسبب ايونات العناصر الثقيلة ومركباتها مدى واسع من السمية للكائنات الحية حيث يتراوح هذا المدى من السمية المميتة والسمية الثانوية (اقل من حيث الشدة من المميتة) وذلك اعتماداً على فترة تعرض الكائن الحي للمادة السامة. تقاس السمية المميتة في المياه بقيمة $L\Delta_{50}$ وهذه القيمة هي الجرعة القاتلة، الجرعة غير القاتلة في هذا الكائن يمكنها على المدى الطويل ان تؤثر على حياته[2].

والكائنات الحية تحتاج إلى كميات ضئيلة من بعض العناصر المعدنية الثقيلة مثل الكوبالت، النحاس ، الحديد، المنغنيز، مولبيدنيوم ، الفانيديوم، الزنك والاسترنشيوم والرصاص والكادميوم والسيلينيوم. وعندما تتجاوز كمياتها حداً معيناً يظهر لها إضرارا صحية فتعتبر حينئذ ملوثات. ويحدث عند تعرض

الإنسان للعناصر المعدية الثقيلة إضرارا متعددة ومتفاوتة الخطورة لأجزاء مختلفة من الجسم كما هو موضح في الشكل أدناه.

العضو المصاب	السيلينيوم	الزرنيخ	الكادميوم	الزئبق	الرصاص	الكروم	النحاس
الدماغ							
القلب							
الرئتان							
المعدة							
الكبد							
الكليتان							
الأمعاء							

الشكل (1) : أعضاء الجسم المختلفة التي قد تصاب بأمراض جراء التعرض لعناصر المعادن الثقيلة

المربع الغير مظلل:عدم تأثر اجزاء الجسم المختلفة بالعناصر المعدنية الثقيلة

المربع المظلل: تأثر اجزاء الجسم المختلفة بالعناصر المعدنية الثقيلة

بعض هذه الإضرار مؤقت كالتسمم والبعض الأخر مستديم يظهر على المدى الطويل كالسرطان والفشل الكلوي والتخلف العقلي. فالأجنة البشرية مثلاً عند تعرضها لهذه العناصر من خلال الأمهات ولحساسيتها الكبيرة إثناء النمو يتسبب هذا في ولادة مبكرة لأجنة غير مكتملة النمو أو قد يسبب النقص في حجم المواليد أو يقلل من القدرات العقلية حيث يحدث انخفاض في معدل الذكاء والنمو لدى الأطفال وبالنسبة للبالغين فأن التعرض للعناصر المعدنية الثقيلة له تأثيرات سلبية على الذاكرة وسرعة الاستجابة كما يسبب ضعف عام وارتفاع في ضغط الدم بالنسبة للرجال ويحدث اضرارا خطيرة للمخ والكلى بالنسبة للحوامل[3].وتتواجد العناصر المعدنية الثقيلة بكثرة في الطبيعة حيث تنطلق من خلال الدورات الجيوكيميائية إلى البيئة، وتمثل التراكيز العالية من العناصر المعدنية الثقيلة في البيئة المائية خطورة على الكائنات الحية نظراً لقدرة هذه الكائنات على تراكم هذه العناصر داخل أجسادها وتركيزها مما قد يحدث خللاً في وظائفها الحيوية بالإضافة إلى انتقال هذه العناصر من خلال السلاسل الغذائية للإنسان مسببة له كثير من الأضرار الصحية[2]. ويعتبر عصير الفواكه المعلبة من المشروبات الشائعة لدى شعوب العالم وهذه العصائر تتواجد في الأسواق المحلية للعراق من مصادر مختلفة من الدول المجاورة ، وقد

تتعرض أصناف العصائر هذه للتلوث أثناء عملية تصنيعها وأثناء عملية التعبئة وطول فترة التخزين، لذا فأن من المفيد دراسة مكونات بعض أصناف العصائر المعلبة من العناصر المعدنية الثقيلة خاصة النحاس، الرصاص، الحديد ، الكادميوم والزنك.

المواد وطرائق العمل Material and Methods

جمع العينات

جمعت عينات عصير الفواكه المعلبة من المتاجر العامة في محافظة البصرة بعد فترة خزن تراوحت من (6–8) شهر من تاريخ الانتاج وبمعدل 5 عينات لكل منها وهي ميزو (شراب الفواكة المشكلة) والمصنع في شركة مصنع السهم لصناعة وتعبئة العصائر المحدودة–جدة– السعودية بحجم عبوة (240مل) وعصير راني (شراب البرتقال الطبيعي) بحجم عبوة 330 مل، راني (شراب الاناناس الطبيعي) ، راني (شراب الخوخ الطبيعي) والمصنعة في شركة العوجان الصناعية–الدمام–السعودية بحجم عبوة (240مل) لكل منها وعصير دندنة (شراب العنب الاحمر) والمصنعة في شركة العوجان الصناعية–الدمام–السعودية بحجم عبوة (330مل).

الأجهزة المستعملة

1– جهاز الامتصاص الذري Atomic absorption /Flame Emission

2– فرن حراري

3– صفيحة ساخنة

تحضير المحاليل القياسية

وزنت (1.5700غم) من خلات الرصاص، (2.523غم) من كبريات النحاس، (1.625غم) كلوريد الكادميوم ، (2.90901غم) من كلوريد الحديد، (2.07692غم) من كلوريد الزنك بدقة والمجهز من شركة BDH باستخدام ميزان حساس Mater Model PE3600 وأذيب الوزن بالماء المقطر الخالي من الايونات وأكمل المحلول إلى لتر واحد حيث أصبح تركيز العنصر في المحلول القياسي مكافئ إلى(غم/لتر) حسب المعادلة :–

الوزن الجزيئي للمركب / الوزن الذري للعنصر = وزن المركب المطلوب لكل غرام واحد من وزن العنصر

حضرت المحاليل القياسية المخففة التي تتضمن (0.05 ، 0.1، 0.15 ، 0.25، 0.35 ، 0.45 ، 0.55 ، 0.65، 0.75، 0.85، 0.95 ،1 ملغم/لتر) وقد حسبت قيمة تركيز العناصر لكل عينة وحسب المعادلة الموضحة من قبل (ROPEN, 1983)[4]وكالاتي:–

$$\text{التركيز الحيوي للعنصر (مايكروغرام)} = \frac{\text{تركيز العنصر في المنحنى المعياري (ملغم/لتر)} \times \text{الحجم النهائي للعينة (مل)}}{\text{الوزن الجاف للعينة}}$$

طريقة العمل

اخذ 300 مل من العينات والتي وضعت على صفيحة ساخنة لغرض تبخيرها حتى أصبحت العينة بشكل عجينة صلبة. بعدها تم هضم العينة بخليط من حامض البيروكلوريك والنتريك المركز. بعد الهضم تم تجفيف العينة إلى 25 مل ماء مقطر مع 1 مل من حامض النتريك عيار يته (1N). بعدها تم فحص النماذج بواسطة جهاز طيف الامتصاص الذري أللهبي.

قبل تقدير العناصر المعدنية (الثقيلة) يعاير الجهاز بحقن ثلاثة تراكيز من كل معدن للحصول على منحنى قياسي standard curve تنسب اليه تراكيز العناصر الموجودة في العينات. يكرر حقن العينة (المختبرة) مرتين وللتأكد من ضبط الجهاز يحقن احد المحاليل القياسية الاقرب في تركيزه للعينات (المختبرة) بعد انجاز عدة قياسات للتأكد من الدقة ، وقد تم تحليل ثلاث مكررات من كل عينة.

حللت البينات المتحصل عليها باستخدام برنامج الحاسوب SPSS لتحديد الانحراف المعياري والمتوسط العام.

النتائج والمناقشة

يوضح الجدول (1) مستويات العناصر المعدنية الثقيلة في خمسة أصناف من عصير الفواكه المعلبة، ويتضح إن أعلى التراكيز وجدت في الحديد قياساً إلى بقية العناصر. أعلى مستوى للحديد كان في عصير الأناناس بتركيز يتراوح ppm (15.01±2.53) واقل مستوى وجد في عصير الفواكه المشكلة بتركيز ppm(2.45±0.98)، تبين إن نسب تركيز الحديد تفوق النسب المسموح لها من قبل منظمة الصحة العالمية والتي هي بحدود 0.3 ppm [3]. وكذلك تفوق الحدود الآمنة للمواصفات العراقية لمياه الشرب سنة 1986 والتي هي بحدود 0.5 ppm [5]. بينما كان مدى التركيز في دراسة اسبانية والتي قامت بتحليل مستويات الحديد في عصير الفواكه المعلبة باستخدام ICP- M_s كان مدى التركيز (8.25 ±4.49)[6]. وكانت مستويات الحديد في دراسة أجريت في نيجيريا على عصير الفواكه المشكلة ppm

(1.58 ± 18.29)[7] و (15.0 ppm) في عصير الفواكه المشكلة في دراسة إيطالية[8] اظهرت النتائج اختلافات معنوية ($P\leq0.05$) في عنصر الحديد بين كل من شراب الفواكة والبرتقال والاناناس والخوخ فيما لم تلاحظ اختلافات معنوية بين كل من شراب العنب الاحمر والبرتقال. في عصير الخوخ وجد أعلى مستوى للنحاس ppm (1.05 ± 4.23) وفي عصير الفواكه المشكلة كان يتراوح بين ppm (0.59± 2.24) وهو أعلى من التركيز (0.97±0.87) الذي توصل إليه[9] والذي يعتبر التركيز المقبول والآمن من قبل منظمة الصحة العالمية والذي يكون بحدود 1 ppm [3] .في عنصر النحاس كانت الاختلافات المعنوية في كل من شراب الفواكة والبرتقال والاناناس والخوخ بينما لم تلاحظ اختلافات معنوية بين كل من شراب الفواكة والعنب الاحمر وكذلك بين كل من شراب البرتقال والاناناس وفي عصير الفواكه المعلبة تركيز الرصاص كالأتي:- الخوخ > البرتقال > الفواكه المشكلة > الأناناس > العنب الأحمر

يعود تلوث العصائر بالرصاص كنتيجة لانحلال أو ذوبان الرصاص الذي يدخل في تركيب العلبة. حسب مسودة المواصفات العراقية لمياه الشرب سنة 1986 والتي أعطت النسب الآمنة من الرصاص وكانت 0.05 ملغم/لتر[4] ، يتبين إن عصير العنب الأحمر انفرد بالحد المسموح لها عن بقية أصناف العصير وكانت نسبة الرصاص فيه بحدود ppm (0.00035 ± 0.002) بينما تجاوزت بقية الأصناف الحدود العالمية والمحلية من التركيز. الاختلافات المعنوية في عنصر الرصاص كانت في جميع انواع العصائر المعلبة.

يلاحظ المستويات العالية من الكادميوم في عصير الفواكه المشكلة ppm (0.085±0.55) وعصير العنب الأحمر ppm (0.078 ±0.42) بينما كان كل من عصير البرتقال وعصير الأناناس ضمن الحدود المقبولة عالمياً ومحلياً. في عنصر الكادميوم كانت الاختلافات المعنوية بين كل من عصير الفواكة والبرتقال والاناناس والخوخ فيما لم تلاحظ بين كل من عصير البرتقال والعنب الاحمر. تركيز الزنك في أصناف عصير الفواكه المعلبة الخمسة كالأتي:- الخوخ > الفواكه المشكلة > البرتقال > الأناناس > العنب الأحمر

بشكل عام يعتبر تركيز الزنك مقارب للحدود المسموح لها عالمياً ومحلياً حيث إن التركيز الأعلى كان في عصير الخوخppm (0.29 ± 1.46) والتركيز الأقل لشراب العنب الأحمر (0.054± 0.47 ppm) وتتضح الفجوة بين المحددات الدولية والتي أعطيت للزنك تركيزاً أمنا بحدود ppm 5.00 [3]

وبين المحددات المحلية العراقية والتي تعطي للزنك تركيزاً آمناً. بحدود 1 ppm [4]. في عنصر الزنك كانت الاختلافات المعنوية بين كل من شراب الفواكة والبرتقال والعتب الاحمر والاناناس فيما لم تلاحظ بين كل من عصير الفواكة والخوخ وكذلك بين كل من البرتقال والعنب الاحمر والاناناس

الدراسة عرضت مستويات لخمسة من العناصر المعدنية الثقيلة في خمسة أصناف من عصير الفواكه المعلبة والأكثر تداولاً في السوق العراقية، كانت المستويات تفوق الحدود الآمنة والمسموح لها من قبل منظمة الصحة العالمية (WHO) وتفوق ما جاء في مسودة المواصفات العراقية لسنة 1986 عدا عنصر الزنك.

يتضح إن هناك مجموعة أخطاء ممكن إن تحدث خلال عمليات جمع وحفظ العصائر في علب وتسويقها والسبب في ذلك يعود إلى تلوثها بالعناصر المعدنية الثقيلة كنتيجة لانحلال أو ذوبان المعادن على جدران العلب وكذلك طول فترة تخزينها لذا يفضل استيراد العصائر الموضوعة في قناني مصنوعة من الزجاج فقط لكونها اقل عرضة للتلوث .

جدول (1) : مستويات قيم العناصر المعدنية (الثقيلة) ±SD في عينات عصير الفواكه المعلبة مقاسة بـ ppm

الصنف	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd
ميزو (شراب الفواكه المشكلة)	2.45 ± 0.98 a	2.24 ± 0.59 a	0.82 ± 0.015 a	1.37 ± 0.89 a	0.55± 0.085 a
راني (شراب البرتقال الطبيعي)	7.66 ±1.79 b	1.87 ± 0.61 b	1.19 ± 0.0.89 b	0.68 ± 0.098 b	0.04 ± 0.0083 b
دندنة (شراب العنب الأحمر)	7.59±1.35 b	2.44 ± 0.89 a	0.002±0.00035 c	0.47 ± 0.054 b	0.42 ± 0.078 b
راني (شراب الأناناس الطبيعي	15.01±2.53 c	1.50 ± 0.93 b	0.24 ± 0.095 d	0.57 ± 0.069 b	0.002 ± 0.0005 c
راني (شراب الخوخ الطبيعي)	4.92±0.87 d	4.23 ± 1.05 d	1.25 ± 0.25 b	1.46 ± 0.29 a	0.15 ± 0.023 d

a, b, c, d= الحروف المتشابهة تعني عدم وجود فروقات معنوية تحت مستوى احتمالية P≥0.05 بالمستوى العمودي. والحروف المختلفة تعني وجود فروقات معنوية تحت مستوى احتمالية P≤0.05 عمودياً.

المصادر العربية والأجنبية References

1- Kennish, M.J. 1992. Ecology of Estuaries. Anthropogenic effects. CRC. Press, Inc., Boca Raton, F1.

2- السروي ، احمد. الملوثات المائية (المصدر–التأثير– التحكم والعلاج) دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع– القاهرة –2008.

3- WHO (World Health Organization), 1984. Guidelines for drinking water quality. Vol.2. WHO. Geneva, Pp:84-90.

4-ROPNE.the orgional organization for the protection of the marine enviroment Kuwait (1983) .Marine of oceanographic observation Pollutants analysis methods .P.P 75 _83 .

5- عباوي، سعاد عبد. حسن، محمد سليمان. الهندسة العملية للبيئة (فحوصات الماء) دار الحكمة للطباعة والنشر– الموصل –1990.

6- AL-Swaidan, H.M, 1988. Analysis of fruit juice by inductively coupled plasma- mass spectrometry determination of tin, iron, lead. Ann. Lett, 21:1469-1475.

7- Chukwujindu M.A. Iwegbue, 2008. Heavy metal composition of some imported canned fruit drinks in Nigeria.American journal of food technology 3(3): 220 – 223 .

8- Contreras Lopez- A, C.A. Llanaza and D.P. Santa Maria, 1987. Metal content of apple juice for cider in Asturia. Afiridad, 44:501-503.

9- PaoIo, B. and C. Maurizio, 1978. Simultaneous determination of Copper, Lead and Zinc in wine differential pulse polarography. Analyst , 107: 271-280.

Estimation of some of heavy metals in different specimens of fruit juice canned

Harith Y. Mahmood
Basrah University – veterinary medicine – Department of Physiology pharmacology and Chemistry

Abstract

This study focused on estimating levels of some heavy metals in five brands of fruit. Heavy metals was determined by Atomic absorption spectrometry (AAS). Concentrations of the studied metals varies between (15.01 ± 2.45) PPm for Fe, (4.23 ± 1.50) PPm for Cu, (1.25± 0.002) PPm for Pb, (0.55± 0.002)PPm for Cd, (1.46 ± 0.47) PPm for Zn. The levels of these metals exceeded statutory safe limits except for Zn.