بررسی میزان فلزات سنگین در کنسرو ماهی تون

فیروزه امامی خوانساری[1] ، دکتر محمود قاضی خوانساری[2] ، دکتر محمد عبدالهی[3]

چکیده :

با توجه به اهمیت بررسی آلودگیهای فلزی در مواد غذایی . بویژه در ماهی و فرآورده های آن به دلیل پدیدهٔ تجمع پذیری و بزرگنمایی زیستی و به عنوان شاخصی از آلودگی آبها ، برخی از کنسروهای ماهی تون موجود در بازار به منظور اندازه گیری فلزات سمی جمع آوری و آنالیز گردید.

پس از آماده سازی و هضم ۲۱ نمونه کنسرو ماهی ، میزان جیوه و ارسنیک به وسیله سیستم تولید هیدرید ، میزان سرب و کادمیم به وسیله سیستم کوره گرافیتی و میزان قلع به وسیله سیستم شعله و با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی اندازه گیری شد.

مقادیر آلودگی به فلزات سنگین برحسب µgg ۱- در وزن تر بیان شده و عبارت است از میانگین جیوه ۰/۰۵۷ ± ۰/۱۱۷ با دامنه تغییرات ۰/۲۵۳-۰/۰۴۳ ، میانگین ارسنیک ۰/۰۸۲ ± ۰/۱۲۸ با دامنه تغییرات ۰/۲۰۲ - ۰/۰۳۶ ، میانگین کادمیم ۰/۰۱۹ ± ۰/۰۲۲ با دامنه تغییرات ۰/۰۷۲ - ۰/۰۰۴ ، میانگین سرب ۰/۰۱۸ ± ۰/۰۳۷ با دامنه تغییرات ۰/۰۷۳ - ۰/۰۱۶ و میزان قلع در نمونه ها غیر قابل شناسایی بود.

مقادیر فلزات سمی در کنسروهای ماهی تون کمتر از حد مجاز اعلام شده توسط FAO / WHO می باشد اما به منظور ارزیابی دقیق تر خطر ، می بایست سایر منابع دریافت نیز بررسی گردد.

واژگان کلیدی : *جیوه ، ارسنیک ، کادمیوم ، سرب ، قلع ، طیف سنجی جذب اتمی .*

[1] گروه فارماکولوژی ، دانشکده پزشکی ، دانشگاه علوم پزشکی تهران ، اداره کل استاندارد تحقیقات صنعتی استان تهران ، آزمایشگاه مواد غذایی .

[2] گروه فارماکولوژی ، دانشکده پزشکی ، دانشگاه علوم پزشکی تهران .

[3] گروه سم شناسی ، دانشکده داروسازی ، دانشگاه علوم پزشکی تهران .

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]

مقدمه :

همگام با توسعه صنایع و افزایش روند آلودگی محیط زیست ، مساله آلودگی مواد غذایی به فلزات سنگین، بخشی از مطالعات سم شناسی و زیست محیطی را به خود اختصاص داده است (Hellou J. and Warren W.G. 1992, Hingoso M. et al. 1995).

از آنجا که حدود تحمل جیوه ، ارسنیک ، کادمیم و سرب بسیار ناچیز می باشد، این فلزات برای انسان بسیار سمی محسوب می شود(Cassarett and Doull's. 1996). قلع گرچه در شمار عناصر سمی قرار ندارد اما به دلیل کاربرد در ساخت قوطیها ی کنسرو نیاز به بررسی دارد . به طور کلی به علت تجمع پذیری عناصر سمی در بدن آبزیان و بزرگنمایی زیستی آن در چرخه غذایی ، مصرف ماهی و فرآورده های آن از منابع مهم دریافت این سموم بویژه جیوه و ارسنیک محسوب می گردد (Bonner M. and Bridges J.W. 1983).

بیوترانسفورماسیون جیوه و تبدیل آن به ماده سمی متیل مرکوری لزوم کنترل این عنصر را آشکار می سازد (FAO/WHO 2000).

در بیشتر کشورها کنترل آلودگیهای فلزی به طور گسترده انجام می گیرد که از میان تحقیقات فراوان در این زمینه به موارد ذیل می توان اشاره کرد :

در ژاپن مقادیر برخی فلزات مانند کادمیم ، آهن وروی در ماهی و فرآورده های آن بررسی گردید . نتایج این مطالعه میزان آلودگی را در برخی گونه ها بیش از حدود مجاز نشان داد (Enomoto N. and Uchida Y.1974).

در اسپانیامیزان دریافت روزانه فلزات سنگین از قبیل سرب ،کادمیم ، جیوه ، نیکل ومولیبدن در سبد خانوار چهار منطقه جغرافیایی اندازه گیری شد و نتایج با ADI (Accectable Daily Intake) و PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) مقایسه گردید . این مطالعه مشخص نمود که میانگین دریافت بعضی عناصر نظیر سرب در رژیم غذایی یک منطقه بالاتر از PTWI بوده و در مورد برخی عناصر دیگر نظیر جیوه این حدود کمتر ازPTWI می باشد . با این اطلاعات ارزیابی خطر برای هر عنصرو در هر منطقه با رژیم غذایی خاص امکان پذیر گردید (Morieras O. et al. 1985)

در یونان نتیجه اندازه گیری تعدادی از فلزات سنگین در چند گونه ماهی منتشر شد . در این بررسی مقادیر بدست آمده پایین و در حد سایر نواحی غیر آلوده مدیترانه اعلام گردید (Castsiki V.A. and Strogyloudi E. 1999) .

از آنجا که آبهای جنوب کشور ما نیز به دلیل تردد نفتکشها ودفع فاضلاب ها در معرض آلودگی می باشد و ماهیان صید شده در این مناطق نیز از نظر میزان سموم و نیز به عنوان شاخصی ازآلاینده ها می بایست مورد بررسی قرار گیرد. در این مطالعه قصد داریم ضمن اندازه گیری میزان فلزات سرب ،کادمیوم ، ارسنیک ، جیوه وقلع ومقایسه آن با حدود مجاز این سموم ، خطر احتمالی را نیزارزیابی نماییم.

روش کار:

نمونه ها به طور تصادفی از سه خط تولید مختلف از برخی کارخانه های تولید کننده کنسرو ماهی تون شامل مانده، پیچک ، تیهو ، گلنوش ، شیلتون ، ماهیابه وخوش خوراک جمع آوری شدند . محتوی قوطی ها خارج و پس از مخلوط سازی همگن گردیده و میزان مشخصی از آن توزین، هضم و آماده سازی شدند . دستور العمل آماده سازی مطابق روشهای مرجع (Association of Official Analytical Chemists (AOAC)) انجام گردید . هر نمونه سه بار و در هر نوبت کاری دو بلانک نیز تحت عملیات مشابه واقع گردید.

به منظور تایید روش ، نمونه ها با مقادیر معینی از فلز آلوده و پس از انجام عمل هضم ، میزان فلزبازیابی شده مبنای محاسبه ریکاوری قرار گرفت (جدول۱ الی ۵) . مقادیر ریکاوری خوب و موید صحت روش می باشد.

برای اندازه گیری جیوه حدود ۲ گرم نمونه (با دقت ۰/۰۰۱ گرم) توزین و به همراه ml ۱۰ اسید نیتریک غلیظ و ml ۵ اسید سولفوریک غلیظ تا شفاف شدن و تکمیل عمل هضم روی حمام آب قرار گرفته و سپس صاف و با افزایش

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]

کلرید قلع به حجم ۵۰ ml رسید (Method 9.2.24) . برای اندازه گیری ارسنیک ۲ گرم نمونه (با دقت ۰/۰۰۱ گرم) توزین و به همراه ۱۰ ml اسید نیتریک و پس از نگهداری به منظور انجام عمل پیش هضم با کمک Mg(No3)2 (به عنوان Ashing Aid) روی هات پلیت خشک و در کوره ٤٥٠ درجه سانتیگراد تا بدست آمدن خاکستر سفید رنگ ، قرار گرفته و خاکستر حاصل شده در اسید کلریدریک ۷M حل و با آب مقطر تا ۵۰ml رقیق گردید (Ybanez N. et al. 1992).

در مورد سرب و کادمیم نیز ۲ گرم نمونه (با دقت ۰/۰۰۱ گرم) توزین و با کمک ۱۰ ml اسید نیتریک غلیظ به مدت یک شب ، نگهداری و سپس محلول به منظور شفاف شدن و اتمام عمل هضم جوشانده و به حجم ۵۰ ml رسید (Method 9.1.01) .

برای اندازه گیری قلع نیز ۱۰ گرم نمونه (با دقت ۰/۰۰۱ گرم) توزین و ابتدا به همراه ۲۰ml اسید نیتریک غلیظ تا کاهش نیمی از حجم و سپس با افزایش ۱۰ml اسید کلریدریک غلیظ به منظور تکمیل عمل هضم و پایداری محلول ، جوشانده شده و سپس تا حجم ۵۰ ml رقیق گردید (Method 9.2.35) .

کلیه مواد مصرفی Analytical Grade بوده و محلولهای استاندارد روزانه و از محلولهای مادر تهیه گردیدند تمامی وسایل و لوازم شیشه ای ٢٤ ساعت در اسید نیتریک ۷/ ۷ ۱۰٪ نگهداری و سپس با آب مقطر شستشو و خشک شدند.

آنالیز شیمیایی به کمک دستگاه طیف سنج جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrophotormeter) Varian 220 مجهز به سیستم شعله (Flame) ، کوره گرافیتی(Graphite Furnace) و تولید هیدرید (Hydride Generation) انجام گردیده است. قلع به وسیله شعله حاصل از استیلن- نیتروزاکسید و تصحیح زمینه با لامپ دوتریم و سرب و کادمیم به وسیله Pyrolytic Platform Tube و با استفاده از اسکوربیک اسید و پالادیم به عنوان Modifier و شرایط Optimized و جیوه و ارسنیک به کمک تولید هیدرید با استفاده از ترکیب NaBH4 و هدایت بخار حاصله به سمت Cell ویژه که برای ارسنیک لازم است گرم شود و مطابق دستور العمل کاری دستگاه اندازه گیری شد.

نتایج :

این بررسی در ۲۱ نمونه کنسرو ماهی تون وبه صورت جمع آوری ۳ نمونه از ۷ کارخانه مختلف وبه عنوان شاخص آلودگی در فرآورده فوق انجام گردید.

به منظور تایید صحت روش کار ابتدا آزمون ریکاوری انجام شد که مقادیر آن عبارت است از ۲/۸۸۷ ±٦٦٦ / ۹۱ ٪، ۲/٦٤٦ ±۹۲ ٪ ، ۵/۵۰۸ ±۳۳۳ / ۹۸ ٪ ، ٤/۷۲٦ ±۹۸/۳۳۳ ٪ و ٤/۰۲۷ ± ۹۹/۲٦٦ ٪ که به ترتیب برای جیوه ، ارسنیک ، کادمیم ، سرب و قلع ونشانگر مناسب بودن بازیابی فلز می باشد. مقادیر بدست آمده بر حسب µgg ۱-(ppm) در وزن تر بیان شده وهمراه با دامنه تغییرات ، میانگین و انحراف استانداردمیزان آلودگی (در جدول ٦) بطور خلاصه ارائه گردیده است .

با استفاده از روش آماری ANOVA مشخص گردید از جهت مقدار آلودگی فلزی اختلاف معنی داری بین نمونه های متعلق به کارخانه های مختلف وجود ندارد .

به منظور مقایسه نتایج این طرح با حدود مجاز اعلام شده توسط FAO/ WHO اشاره می شود که این حدود به صورت حداکثر قابل قبول برحسب µgg ۱- عبارت است از ۰/۵ ، ۰/۵ ، ۰/۲ ، ۰/۲ و ۲۰۰ (استاندارد ملی ایران شماره ۲۸۷۰) ونتایج به دست آمده در این طرح نیز شامل ۰/۰۵۷ ±۰/۱۱۷، ۰/۰۱۸±۰/۰۳۷، ۰/۰۸۲ ± ۰/۱۲۸، ۰/۰۱۹ ± ۰/۰۲۲ و غیر قابل شناسایی وبه ترتیب مربوط به جیوه، سرب، ارسنیک و کادمیم وقلع میباشد .

بحث و نتیجه گیری :

نظر به فرآیند تولید کنسرو ماهی تون ، نقش فرآوری و بسته بندی در ایجاد آلودگی ناچیز بوده و سهم عمده را ماهی مصرفی دارا است و می تواند شاخصی از میزان آلودگی آبها محسوب گردد. میزان آلاینده ها در بافت آبزی نیز بسته به

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]

عواملی نظیر سن ، جنس ، محل رشد و فصل صید متفاوت می باشد (پورنگ ۱۳۷۳ ، حسینی ۱۳۷۷).

از طرفی نشان داده شده که پختن و سرخ کردن از میزان برخی فلزات سنگین نظیر سرب و کادمیم می کاهد بنابراین در مقایسه آلودگی کنسرو ها و ماهیها این نکته را می بایست در نظر داشت (Atta M.B. et al.1993).

محققین لیبی مقادیر جیوه ،کادمیم و سرب را در کنسرو ماهی های تون سواحل مدیترانه به ترتیب ۰/۰۲ - ٦/٦ µg/g ، ۰/۰۹ - ۰/۳۲ µg/g ، ۰/٤۰ - ۰/۱۸ µg/g اعلام نموده اند که با نتایج بررسی ما همخوان است (Voegborlo R.B. et al. 1999).

البته تذکر این نکته ضروری است که در مناطقی که از لحیم برای دربندی قوطی ها استفاده می شود آلودگی سرب و قلع می تواند ناشی از آن باشد و در ایران این روش تقریبا منسوخ و با دربندی مکانیکی جایگزین گردیده است (میرنظامی ۱۳۷۵).

- میزان کادمیم در ماهیهای اقیانوس هند ۰/۰۵ - ۰/۹۷ µg/g گزارش شده که بیش از میزان آلودگی در کنسروهای مورد بررسی ما می باشد (CIFA1992).
- میزان کادمیم در ماهیهای آبهای اتریش ۰/۱۰ - ۰/۱۳ µg/g اعلام شده که بیش از میزان آلودگی در این پژوهش است (Teherani D.K. et al. 1979).
- میزان جیوه در ماهی تون ۰/۸۰ - ۰/۱۲ µg/g گزارش شده که بیش از آلودگی جیوه در طرح ما می باشد. (Holden I.V. 1973).
- میزان جیوه در ماهی تون ۰/۰٤ - ۰/٤٤ µg/g اعلام شده که نزدیک به مقادیر بدست آمده دراین بررسی است (Friche F.L. et al. 1979).

دو گزارش دیگر نیز در مورد جیوه ، ارسنیک ، کادمیم و سرب در کنسرو ماهی تون منتشر شده است که اولی مربوط به FDA (سازمان غذا و داروی آمریکا) و به صورت Total Diet Study در سال ۲۰۰۰ صورت گرفته و به ترتیب عبارت است از ۰/۰٦ - ۰/۳۲۲ µg/g ، ۰ - ۱/٤۷ µg/g ، ۰/۰۳۰ - ۰/۰۱۱ µg/g و ۰ - ۰/۰۱۳ µg/g که همخوان با نتایج این طرح می باشد.

گزارش دوم نیز مربوط به جیوه ، ارسنیک ، کادمیم و سرب در ماهی و فرآورده های دریایی در سال ۲۰۰۰ و توسط Department of Health Scottish- Food Surveillance Information Sheets اعلام شده که به ترتیب شامل ۰/۰۰٦ - ۰/٤۹۰ ، ۲۲ - ۰/٦٤ ، ٦/٤ - ۰/۰۰۳ ، ۰/۰۱۵ - ۰/٤۵ می باشد که در مورد ارسنیک و کادمیم بیشترین دامنه آلودگی بسیار بالا تر از مقادیر بدست آمده در مورد جیوه و سرب نزدیک به بررسی ما است . در رابطه با قلع گزارشی یافت نگردید .

در مجموع می توان نتیجه گرفت که میزان سموم فلزی در کنسروهای ماهی تون ایران کمتر از حد مجاز اعلام شده توسط FAO / WHO بوده و خطری برای مصرف کنندگان ندارد (Codex 1984).

تشکر و قدردانی:

بدینوسیله از راهنمایی علمی سرکار خانم دکتر مشکوری رئیس مرکز تحقیقات شیمی دانشگاه شهید بهشتی و مدیریت اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان تهران ، جناب آقای مهندس ممدوحی که امکان انجام این طرح را فراهم نمودند و همکاری کارشناسان بخش غذایی کشاورزی استاندارد استان تهران تشکر می گردد.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]

جدول ۱- میزان ریکاوری پس از افزودن مقادیر متفاوتی از فلزات سنگین به نمونه های کنسرو ماهی تون

فلز	میزان افزوده شده (µgg-1)	میزان بدست آمده (µgg-1)	ریکاوری (٪)
سرب	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۱۰۰
	۰/۰۳۰	۰/۰۳۱	۱۰۳
	۰/۰۴۵	۰/۰۴۲	۹۳
کادمیم	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴۹	۹۸
	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱۰۴	۱۰۴
	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۱۳	۹۳
جیوه	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹	۹۰
	۰/۰۲۰	۰/۰۱۸	۹۰
	۰/۰۴۰	۰/۰۳۸	۹۵
ارسنیک	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴۵	۹۰
	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹۱	۹۱
	۰/۰۲۰	۰/۰۱۹	۹۵
قلع	۱۰	۹/۹۸	۹۹/۸
	۲۰	۲۰/۶۰	۱۰۳
	۳۰	۲۸/۶	۹۵

جدول ۲ - میزان فلزات جیوه ، ارسنیک ، سرب ، کادمیم و قلع درنمونه های کنسرو ماهی تون

فلز	تعداد نمونه	دامنه تغییرات (µgg-1)	انحراف استاندارد ± میانگین (µgg-1)
جیوه	۲۱	۰/۰۴۳ - ۰/۲۵۳	۰/۱۱۷ ± ۰/۰۵۷
ارسنیک	۲۱	۰/۰۳۶ - ۰/۲۰۲	۰/۱۲۸ ± ۰/۰۸۲
کادمیم	۲۱	۰/۰۰۴ - ۰/۰۷۲	۰/۰۲۲ ± ۰/۰۱۹
سرب	۲۱	۰/۰۱۶ - ۰/۰۷۳	۰/۰۳۷ ± ۰/۰۱۸
قلع	۲۱	غیر قابل شناسایی	———

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]

منابع:

پورنگ ، نیما ۱۳۷۳. تجمع زیستی آلاینده های در اکو سیستم هـای آبی مرکـز تحقیقـات شیلات ایـران - تهران.

حسینی ، سید عباس ۱۳۷۷. بررسی برخـی فاکتورهـای زیسـتی مـاهی گیـدرو هـوور مسـقطی در سـواحل سیستان و بلوچستان . مرکز تحقیقات شیلات ایران

میر نظامی ، سید حسین ۱۳۷۵. اصول بسـته بنـدی مـواد غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران .

Atta M.B., EL – Sabaie L.A., Noaman M.A., Kassab H.E. (1997) The effect of cooking on the content of heavy metals in fish. *Food Chemistry*, **58**(1-2):1-4

Bonner F.W., Bridges J.W. (1983) Toxicology properties of trace elements in health (pp.1-20).

Cassarett and Doull`s (1996) Toxicology .Fifth. Edition New York Mc.graw- Hill chapter 23 Toxic Effect of Metals.

CatsikiV., Strogyloudi E. (1999) Survey of metal levels in common fish species from Greek waters. The Science of the Total Environment .237-238387-400.

CIFA (Committee for Inland Fisheries of Africa) (1992) Report of the Third Session Working Party on Pollution and Fisheries, FAO Fisheries Report NO 471 , Food and Agriculture organization of the United Nations, Rome.

Clarkson T.W. (1991) Methyl Mercury Fundam. *Appl .Toxicol.* **16**:20-21.

Codex Alimentarius Commissiom (1984) Joint FAO/WHO Food Standards Program . Vol XVll , ed 1,Rome ,1-33.

Enomoto N. and Uchida Y. (1974).Cadmium and other heavy metal contents in marine products from the Ariak sea and in canned goods on the market . *Chem. Abstr.* 69-75.

Food and Agriculture World Health Organization (FAO / WHO) (1972) Evaluation of certain food additives and contaminants mercury, cadmium and lead .WHO Technical Report Series NO. 505: Geneva: WHO.

Fricke F.L., Robbins W.B., Carus J. A. (1979) Trace element analysis of food and beverages by atomic absorption spectrometry. *Progress in Analytical Atomic spectroscopy.* **2:** 185-286.

Hellou j., Warren W.G., Payne j .F. , Blkhode S., Lobel P. (1992) Heavy metals and other elements in three tissues of cod, Gadus morhua from the Northwest Atlantic. *Marine pollution Bulletin.* **24:** 452- 458 .

Hinogoso M., Natera H., Rubio C. (1995) Concentration of volatile amines ,histamine and heavy metals in canned tuna and bonito with olive oil . Alimentaria:33(266). 39-42.

Holden I.V. (1973) Mercury in fish and shelfish. *Review Journal of Food Technology.* 1-25. 1973.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]

Voegborlo R.B., EL- Methnani A.M., Abedin M.Z. (1999) Mercury,Cadmium and Lead Content of Canned Tuna Fish. *Food Chemistry.* **67**: 341-345.

Ybanez N., Cervera M.L. and Montoro R. (1992) Determination of arsenic in dry ash seafood products by hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta.* **258:** 61-7.

Morieras O., Cuadrado C., Kumpulainen J.T., Carbajal A. and Ruiz-Roso B. (1971 –1985) Intake of contaminants ,heavy metals nutrients with potential toxicity via total diet in four geographical areas of Spain .Department of Nutrition .Madrid .Spain.

Teherani D.K., Stehlik G., Tehrani and Schada (1999) Environmental Pollution. **18:** 241 – 249.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]

HEAVY METAL CONTAMINATION IN CANNED TUNA FISH

Emami-Khansari F.,[1] MSc; Ghazi-Khansari M.,[2] Ph.D.; Abdollahi M.,[3] Ph.D.

Heavy metal contamination of food products, especially seafood is a major concern because of the bioaccumulation and biomagnification of metal contaminants. Their detection in fish is an indicator of marine pollution. In this study heavy metal concentrations were measured in a sample of commercially obtained canned tuna; after digestion and preparation of 21 such samples, levels of mercury and arsenic were determined by the hydride generation technique, while those of lead and cadmium were measured by the graphite furnace system. Tin levels were determined by flame atomic absorption spectrophotometery. The mean contents of heavy metals expressed in ug/g of wet weight were 0.113±0.027 (range 0.082-0.16) for mercury, 0.129±0.082 (0.037-0.262) for arsenic, 0.029±0.019 (0.006-0.088) for cadmium, and 0.33±0.12 (0.016-0.049) for lead. No tin was detected any of the samples. The concentrations of toxic metals in this study were below the WHO/FAO-recommended levels, but further studies are needed to assess the risk associated other types of food.

Keywords: Mercury, Arsenic, Cadmium, Lead, Tin, Tuna fish.

[1]Department of Pharmacology, Faculty of Medicine, Tehran University of Medical Sciences. Department of Standard and Industrial Research of Tehran Province, Food and Agrculture Laboratory.

[2] Department Pharmacology Faculty of Medicine, Tehran University of Medical Sciences.

[3] Department of Toxicology, Faculty of Pharmacy , Tehran University of Medical Sciences.

[Downloaded from sjsph.tums.ac.ir on 2024-08-01]