# تقدير بعض العناصر الثقيلة في التونة المعلبة بالأسواق الليبية باستخدام أجهزة امتصاص الطيف الذري

* أ.التهامي حسن منصور عمار *أ.عبد الرحمن موسى ابوعدبة

**.جبريل عبد الكريم المهدي الصالحين **موسى عمر محمد شايا

***.عبد الناصر محمد مصطفى النفاتي

**المستخلص**: أجريت هذه الدراسة في مدينة سرت على ثمانية عينات من التونة المعلبة المحلية والمستوردة (جنزور، كامبوس، الجيد، سكيب جاك، الوفاء، الصياد، رايس البحار، امريكانا) تم جمعها من نقاط بيع مختلفة بالمدينة، وهدفت الدراسة الى تقدير نسب بعض ايونات العناصر الثقيلة ($Pb^{2+}$، $Cu^{2+}$، $Cd^{2+}$، $Hg^{2+}$، $Cr^{3+}$، $Mn^{2+}$، $Co^{2+}$) في لحوم التونة والوسط الحافظ وعلب الصفيح الحاوية لها باستخدام عملية الهضم الرطب. تم تقسيم العينات لمجموعتين، المجموعة الأولى وتشمل (جنزور، كامبوس، الجيد، سكيب جاك) والثانية تشمل (الوفاء، الصياد، رايس البحار، امريكانا)، تم الكشف عن ايونات العناصر ($Pb^{2+}$، $Cu^{2+}$، $Cd^{2+}$، $Hg^{2+}$) بمعامل الخاصة بشركة راس الانوف لإنتاج النفط والغاز بواسطة أجهزة المطياف الذري (AAS). أظهرت النتائج تواجد عنصر الزئبق بتراكيز عالية في العينات بمعدل عام (0.0515ppm) في لحم التونة المستخدمة و (0.1107ppm) في الوسط الحافظ، وبنسبة (0.0037ppm) في علبة الصفيح لنوع صياد. كان تركيز النحاس في جميع العينات اقل من حساسية الجهاز المستخدم باستثناء عينات الصفيح حيث وصل تركيز النحاس بها الى معدل عالي (0.926ppm). بينما لم يتم التحقق من تواجد عنصري الرصاص والكادميوم وذلك لقلة حساسية الجهاز المستخدم.

**الكلمات المفتاحية: العناصر الثقيلة، أجهزة الامتصاص الطيفي الذري (AAS)، التركيز**

## Determination of heavy metals in canned tuna in Libyan markets by using Atomic Absorpance spectrophotometer (AAS)

**Attohami Hassan Mansour Ommar**
Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, University of Sirte
**Abdurrhman Moussa Abdurrhman Aboadba**
Analytical Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, University of Sirte
**Gabriel Abdul Karim Al-Mahdi Al-Salehin**
Bachelor's, Student, Chemistry, Department of Chemistry,
College of Science,
**Moussa Ommer Mohammed Shaya**
Bachelor, Student, Chemistry, Department of Chemistry,
College of Science, University of Sirte
**Abdulnasir Mohamed Mustafa Alnafati**
Bachelor's, Fifth Specialist, Chemistry, Department of Chemistry,
Oil Research Center Tripoli, University of Tripoli

**Abstract:** This study was conducted in the city of Sirte on 8 samples of local and imported canned tuna (Janzour, Campus, Al-Jaid, Skip Jack, Al-Wafaa, Al-Sayad, Ras Al-Bahar, Americana). Samples were collected from different markets. The study aimed to estimate the concentrations of some heavy metals ($Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$) in tuna meat, its preservative medium and tin cans, using the wet digestion process. Samples were divided into two groups. The first group contains Janzour, Campus, Al-Jaid, and Skip Jack samples, and the elements ($Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$) were analyzed at Ras Lanuf Oil and Gas Production Company

* محاضر، كيمياء تحليلية، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سرت Tohami.aldairy@su.edu.ly

*محاضر مساعد، كيمياء تحليلية، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سرت Abdalrahman.mousa@su.edu.ly

** طالب بكالوريوس، كيميا، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سرت

** طال طالب بكالوريوس، كيميا، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة سرت

*** بكالوريوس، اخصائي خامس، كيمياء، قسم الكيمياء، مركز بحوث النفط، جامعة طرابلس

laboratories using AAS-6800 and DMA-80 atomic spectrometers. Results showed that total amount of $Hg^{2+}$ present in high concentrations (0.0515ppm) in meat samples, 0.1107ppm in the preservative medium, and 0.0037ppm in the tin can of the Sayyad type. The concentration of copper in samples was found less (0.926ppm) than the sensitivity of the instrument, except for tin samples with high concentrations. Lead and cadmium, were also found less than the sensitivity of the device.

**Keywords: heavy metals ،(AAS) concentration ،Pollution**

**المقدمة:**

نتيجة للأنشطة البشرية مثل التعدين والتخلص الغير سليم من النفايات واحتراق الوقود أصبحت بيئتنا ملوثة أكثر فأكثر بالمعادن الثقيلة السامة، وتتلقى البيئة المائية هذه النفايات وقد تكون المستودع النهائي للعديد من المعادن الثقيلة المعاد تعبئتها من صنع الإنسان. ونظرا لارتفاع مستوى سمية العناصر الثقيلة التي تصنف من المعادن ذات الأولوية والأهمية الصحية الكبيرة حيث ينظر اليها كمواد سامة حتى عند مستويات قليلة جدا، وذلك ممل لها من تأثير على الخلايا والإنزيمات المختلفة المشاركة في عملية التمثيل الغذائي وإزالة السموم وإصلاح الأضرار (الطائي، 1987). كما انها تتلف جزيء الحمض النووي والبروتينات النووية التي قد تؤدي إلى السرطنة أو موت الخلايا. توجد المعادن الثقيلة بيئيا في كل مكان، وتذوب بسهولة في الماء وهي العنصر الرئيسي الثابت في النظام البيئي المائي، والمكون الرئيسي لمعظم العوائل المائية هو الأسماك، وتعتبر مؤشرا حيويا لمستويات المعادن الثقيلة في البيئة المائية.

تواجه البلدان النامية مشكلة تلوث المياه بسبب الانتشار السريع للتصنيع، حيث تنتج هذه الصناعات كميات كبيرة من المنتجات الملوثة وخاصة المعادن الثقيلة التي يتم تصريفها باستمرار دون معالجة في البحار القريبة، لقد تبين ممن خلال الدراسات تأثير المعادن الثقيلة على النظام البيئي للمياه وأصبحت مصدر قلق عالمي، تعتبر المعادن الثقيلة الأكثر انتقاما من بين ملوثات المياه السامة المحتملة وذلك بسبب قدرتها على التضخيم الأحيائي في السلاسل الغذائية المائية وبالتالي تسبب في تهديدات محتملة للحيوانات البحرية. وخلافا للملوثات المائية الأخرى التي يمكن تحللها بيولوجيا فإن هذه المعادن غير قابلة للتحلل البيولوجي، مما أدت الزيادة الهائلة في استخدام هذه المعادن في مختلف الصناعات البشرية إلى دخولها بكميات كبيرة إلى المسطحات المائية، مما زاد من التركيز على هذه المعادن والاهتمام بأثارها المتنوعة وتركيزاتها المختلفة التي يمكن أن تسبب أثارا ضارة على الحيوانات والنباتات المائية.

**التلوث**

يُعرَّف التلوث بأنّه ارتفاع كميّة المواد بأشكالها الغازيّة أو السائلة أو الصلبة، داخل البيئة مما يجعلها غير قادرة على تحليل هذه المواد أو إعادة تدويرها، كما تصبح غير قادرة عن تخزين المواد بأشكال غير ضارّة، ويُعرَف هذا التلوث باسم التلوث البيئي ويشمل هذا التلوث جميع المواد ذات التأثير السلبي على البيئة، أو الكائنات الحيّة التي تعيش فيها، (Jerry & Nathanson, 2019).

**التونة:**

تعتبر الاسماك من المواد الغذائية الأساسية والمهمة لنمو الإنسان نظرا لما تحتويه من بروتينات مهمة لبناء الجسم وأجهزته المختلفة لذلك حرصت جميع الدول في العالم المتطور على توفيرها لمواطنيها بمختلف الأنواع وبأسعار في متناول الجميع، سواء كانت بحرية أو من الأنهار، ومن المصادر الرئيسية للغذاء التي تعتمد عليها الدول. وجاءت هذه الأهمية من تواجد الأسماك بكميات كبيرة وبأسعار تناسب الجميع حيث وصل تعدادها الى أكثر من ألف نوع من مختلف الاشكال والطعم والمادة الغذائية وارتفاع كفاءتها في تحويل

العناصر الغذائية التي تصل أجسامها بأعلى مستوى من الطاقة والقيمة الحيوية المتميزة من حيث احتواء لحومها على المكونات الاساسية. (غزال، صباح، البهنساوي، و السعداوي، 2005).

**التعليب:**

هو وسيلة لحفظ الطعام أو المواد الغذائية التي يتم تجهيزها ومختومة في حاوية محكمة الغطاء، ويوفر التعليب مدة صلاحية تتراوح عادة بين سنة الى خمس سنوات على الرغم من انها قد تكون اطول بكثير في ظل ظروف معينة. (سالم ، 2010)

**مراحل إنتاج التونة المعلبة**

1. فك التجميد: عادة تأتي الاسماك مجمدة لذا وجب فك تجميدها كمرحلة أولى عن طريق تذويب الثلج ثم استخراج أحشاء السمك وتقطيع اللحم الى أجزاء.
2. الغسل وإعداده للطبخ: يتم طبخ الأسماك بالبخار في غلايات بخارية تم تصنيعها بالخصوص لتلك العملية، حيث يتم وضع السمك تحت ضغط ودرجة حرارة معينة لفترة زمنية محددة.
3. نزع الجلد وتنظيف السمك وفصل الشوك او الحسك عن اللحم.
4. فصل اللحم القاتم عن اللحم الفاتح.
5. تعبئة اللحم بعد التقطيع لقطع متساوية ووضعها في علب.
6. إضافة الملح والزيت.
7. تفريغ العلب من الهواء والاكسجين: وهي خطوة هامة حيث انها تمنع نمو الميكروبات.
8. إغلاق العلب وتعقيمها: يتم وضع العلب في درجة حرارة 121°م لمدة تصل الى 20 دقيقة لضما القضاء التام على الميكروبات. (محمد، 2018).

**استخدام المواد الكيميائية في صناعة وتعليب المواد الغذائية :**

تتعرض الأغذية المحفوظة للتلوث الكيميائي بواسطة المواد الحافظة التي تضاف إليها مثل النثرات، إضافة إلى بعض المعادن الثقيلة التي قد تحدث بفعل المواد الحافظة أو تحلل الأوعية الحافظة أو نتيجة انتقال مثل هذه المعادن من الهواء إلى الغذاء المكشوف، وعلى الرغم من إن هذه المواد تطيل عمر الغذاء إلا أنها تصبح سامه إذا تجاوزت الحد المطلوب كما ثبتت حديثا أن بعض المواد الحافظة مضرة حتى في التراكيز الضعيفة. (المزيدي، 2013).

**فساد المواد الغذائية المعلبة:**

المقصود بالفساد كما ذكره الباحث (المزيدي، 2013) على انه هو حدوث أي تغيرات غير مرغوبة في صفات المادة الغذائية سواء ظهر تأثير هذا الفساد على شكل العلبة من الخارج أو لم يظهر، حيث أن الشكل الطبيعي للعلبة هو أن تكون مقعرة من طرفيها نتيجة للتفريغ الذي يحدث إذا حدث تغير في داخلها بتأثير عملية التسخين الابتدائي او أي طرف من أطراف العلبة فإن هذا يدل على حدوث فساد، ويمكن تقسم الفساد الذي يحدث في المواد الغذائية المعلبة إلى نوعين :

**الفساد الناتج عن التفاعلات الكيميائية:** يحدث نتيجة لتفاعل معدن العلبة مع مكونات المادة الغذائية، فقد يؤدي تأكل معدن العلبة الى تغير لون المادة الغذائية أو تأثير على قيمتها الغذائية، وقد تحدث أيضا بعض التفاعلات بين مكونات المادة الغذائية نفسها مما يؤدي إلى حدوث أنواع معينه من الفساد الذي يوثر علي جودة المادة الغذائية المعلبة.

**الفساد الناتج عن النشاط الميكروبي:** ويحدث هذا النوع نتيجة نشاط البكتيريا الهوائية المقاومة للحرارة، الدرجة المثلى لنموها هي 55°م، ولهذا فإن ظروف التخزين تلعب دورا أساسيا في تحكم نشاط هذه الميكروبات، وعموما فإن الفساد الميكروبي يحدث عادة نتيجة عدم كفاية المعاملة الحرارية المستخدمة أو وصول هذه الميكروبات إلي داخل العلبة نتيجة لحدوث تنفس في العلبة، وفي الحالة الأخيرة فإن الفساد الميكروبي يمكن ان يحدث من الأحياء الدقيقة بكل الأنواع. (محمود، 2010).

**العناصر الثقيلة:**

مصطلح المعدن الثقيل يشير الى أي عنصر كيميائي معدني لديه كثافة عالية نسبيا وقد يكون ساما أو غير ذلك عند التراكيز المنخفضة او العالية، ومن امثله المعادن الثقيلة، الزئبق (Hg)، والكادميوم (Cd)، والزرنيخ (As)، والكروم (Cr)، والرصاص (Pb). والمعادن الثقيلة هي أحد العناصر الطبيعية في قشره الارض لا يمكن ان تتحلل او تتكسر بدرجة صغيره وتدخل الى اجسامنا إما عن طريق مياه الشرب أو الغذاء أو الهواء. بعض المعادن الثقيلة مثل النحاس والسيلينيوم والزنك ضرورية للحفاظ على عملية التمثيل الغذائي للجسم البشري عند تواجدها في تركيز منخفضة، ويمكن ان تؤدي الى التسمم عند تواجدها في تراكيز اعلى، حيث ينتقل هذا التسمم عبر السلسلة الغذائية، مما يزيد تراكمها وزيادة تركيزها في الجسم الحي البيولوجي مع مرور الوقت، وتسبب تلوثا للتربة والماء والهواء مما يؤدي الى حدوث اضرار فادحة بالإنسان والحيوان والنبات. (النعيمي، 1971)

**اهم مصادر العناصر الثقيلة:**

يحدث التلوث بالعناصر الثقيلة من مصادر عديده منها المصادر الطبيعية والمصادر الناتجة من النشاط البشري للإنسان وتسمى المصادر الصناعية لأن اغلبيتها ترجع الى النشاط الصناعي.

**المصادر الطبيعية:** تتواجد العناصر الثقيلة بكثرة في الطبيعة حيث تنطلق من خلال الدورات الجيوكيميائية إلي البيئة، وتتواجد ايضا من ضمن تركيب القشرة الأرضية بتراكيز متفاوتة بالرغم من ندرتها، وتؤدي التعرية الفيزيائية والكيميائية والحيوية لصخور القشرة الأرضية إلى انطلاق بعض هذه المكونات من الصخور المكونة لمادة الأصل حيث يحدث انحلال للعناصر الثقيلة بالماء خلال الدورة الطبيعية للماء عبر الصخور أو من خلال التربة التي تحوي كميات من هذه العناصر مثل الزئبق والرصاص والزنك والنيكل والكادميوم والكروم والنحاس والحديد وغيرها، وقد يحدث التلوث الطبيعي في باطن الأرض بسبب تفاعلات المعادن الكبريتية مع مواد مؤكسدة، ويمكن أن تنشط مثل هذه التفاعلات بوجود النترات التي يمكن أن تأتي من مصادر عديدة. (Flemming & trevors, 1989)

**المصادر الصناعية (النشاط البشري):**

1. استخراج المعادن من المناجم وما ينتج عنها من مخلفات تصبح مصدر للتلوث في الاراضي المحيطة.

2. مخلفات الصرف الصحي والصناعي: تحتوي جميع انواع المخلفات على تراكيز عالية من العناصر السامة، الا ان المخلفات الناتجة من الصرف الصناعي تحتوي على ملوثات غير عضوية بتركيزات اعلى بكثير من المخلفات الناتجة من الصرف الصحي، وتعتبر عناصر

الخارصين (Zn) والنيكل (Ni) والنحاس (Cu) والكادميوم (Cd) من اهم العناصر التي تسبب مشاكل في الانتاج الزراعي عند اضافتها الى التربة.

3. التخلص من المخلفات الصلبة والسامة: يمكن ان تؤدي مخلفات المنازل والمصانع الى تلوث التربة بالعناصر الثقيلة سواء بإلقائها او دفنها في التربة مما يؤدي الى تلوث التربة وانتقالها الى المياه الجوفية.

4. احتراق الوقود (الفحم – بترول): حيث ينتج عنه عدد كبير من العناصر الثقيلة والتي تترسب على الاراضي المحيطة بها، كما ان احتراق البترول الذي يحتوي على اضافات من الرصاص يعتبر من اهم مصادر التلوث.

5. الصناعات التعدينية ومنها عدة طرق للتلوث ومنها:

أ- انبعاث الايروسولات والغبار المحتوي على هذه العناصر حيث يترسب على التربة والنبات.

ب- المخلفات السائلة.

ت- تستخدم العديد من العناصر في صناعة السبائك والصلب والتي ينتج منها مخلفات تؤدي الى تلوث.

6. الاطعمة مثل الفاكهة والخضروات واللحوم والحبوب وقواقع البحر والمشروبات غير المسكرة تحتوي نسبه كبيرة من الرصاص.

7. السجائر التي يدخنها الانسان: تحتوي هي ايضا كميات صغيره من الرصاص.(Alomary & Belhadj, 2007)

**الدراسات السابقة:**

تم تحديد خمسة معادن ثقيلة في أسماك التونة المعلبة بعد هضمها من قبل جمعية الكيميائيين التحليليين الرسميين. تم تحديد مستويات الزئبق والزرنيخ في أسماك التونة المعلبة عن طريق القياس الطيفي للامتصاص الذري لتوليد الهيدريد بينما تم تحديد مستويات الكادميوم والرصاص بواسطة مطياف الامتصاص الذري لأنبوب الجرافيت وتم تحديد مستويات القصدير بواسطة مطياف الامتصاص الذري للهب. تراوحت محتويات المعدن، معبراً عنها بالميكروجرام بالوزن الرطب من 0.043 إلى 0.253 بمتوسط قيمة 0.117 للزئبق، من 0.0369 إلى 0.2618 بمتوسط قيمة 0.128 للزرنيخ، من 0.0046 إلى 0.0720 بمتوسط قيمة 0.0223 للكادميوم، من 0.0126 إلى. 0726 بمتوسط قيمة 0.0366 للرصاص وغير القابل للكشف عن القصدير. تم شد عدة عينات بكميات معروفة من المعادن. كانت عمليات استرداد المعادن في حدود 91.7 ± 2.89–99.3 ± 4.03٪. تشير نتائج هذه الدراسة إلى أن أسماك التونة من منطقة الخليج الفارسي في إيران لها تركيزات أقل بكثير من المستويات المسموح بها لمنظمة الأغذية والزراعة لمنظمة الصحة العالمية لهذه المعادن السامة. لذلك يمكن اعتبار مساهمتها في عبء الجسم ضئيلة ويبدو أن الأسماك آمنة للاستهلاك البشري. (البكوش و ابو القاسم ، 2019)

وفي هذه الدراسة تم تحديد محتوى الكوبالت والفضة والقصدير والأنتيمون والرصاص والزئبق والكادميوم والزرنيخ والفاناديوم والكروم والمنغنيز والنيكل واليورانيوم في اللحوم المعلبة والأسماك المعلبة عن طريق جهاز .ICP-MS ومحلل الزئبق. أيضا، تم تقدير تقييم المخاطر الاحتمالية (غير مسرطنة) من خلال النماذج بما في ذلك حاصل الخطر المستهدف .(THQ) وجد أن المنغنيز هو العنصر الذي يحتوي على أعلى تركيز في المنتجات التي تم تحليلها بمتوسط تركيز 0.216 مجم /كجم في اللحوم المعلبة و1.196 مجم / كجم في الأسماك المعلبة. كان متوسط محتويات العناصر الأخرى كما يلي (على التوالي ، للحوم والأسماك المعلبة 0.018 Co : ( و 0.028 مجم /كجم /كجم ، 0.0386 Agو 0.0053 مجم /كجم -1 ، 0.059 Sn و 0.200 مجم /كجم-1،

Sb 0.0268و 0.0377 مجم · كجم -1 ، Pb 0.202 و 0.068 مجم · كجم -1 ، Hg 0.00003 و 0.02676 مجم · كجم -1 ، Cd 0.00496 و 0.0202 مجم · كجم -1 ، مثل 0.002 و 0.857 مجم · كجم -1 ، V 0.0003و 0.095 مجم · كجم -1 ، Cr 0.244و 0.590 مجم · كجم -1 ، Mn 0.216 و 1.196 مجم · كجم -1 ، Ni 0.004و 0.088 مجم · كجم -1 ، U <LOQ و 0.047 مجم · كجم -1 . كان تركيز الـ As هو الأعلى بين العناصر السامة الأخرى في الأسماك المعلبة. لذلك، كشفت قيمة THQ لهذا العنصر عن أعلى مستوى يصل إليه. (Cohen, 1987)

**الجزء العملي**

**الأدوات والمواد المستخدمة:**

كؤوس، دوارق مخروطية، دوارق قياسية 50 مل، اقماع زجاجية، سيقان زجاجية، مخبار مدرج، ورق ترشيح، حمض النيتريك المركز $HNO_3$، حمض الهيدروكلوريك المركز HCl، حمض الخليك $CH_3COOH$.

**الأجهزة المستخدمة:**

ميزان حساس ADEM Model: AAA 250L، مسخن كهربائي، جهاز مطياف الامتصاص الذري AA-6800 ، جهاز تحليل الزئبق DMA-80، جهاز المطياف الانبعاث الذري بالبلازما الذري المقترن ICP-OES5110.

**خطوات العمل:**

**مرحلة اخذ العينات:**

تم أخذ 8 عينات من نقاط بيع مختلفة بمدينة سرت، حيث تم فصل العينة الصلبة عن الوسط الحافظ، تم وضعها وتجفيفها جيدا على ورق ترشيح (الشكل 1). والجدول التالي (الجدول 1) يبين أنواع العينات المستخدمة في هذه الدراسة.

**شكل 1: عملية التصفية من الوسط الحافظ**

**جدول 1: انواع التونة المعلبة التي شملتها الدراسة**

| اسم المعلب | طريقة التعليب | البلد المنتج | الوسط الحافظ | الوزن الصافي للعلبة |
|---|---|---|---|---|
| الجيد | علبة معدنية | تايلاند | زيت دوار الشمس ومحلول ملحي | 65 غ |
| سكيب جاك | علبة معدنية | تايلاند | زيت دوار الشمس ومحلول ملحي | 160 غ |
| كامبوس | علبة معدنية | اسبانيا | زيت زيتون ومحلول ملحي | 160 غ |
| جنزور | علبة معدنية | ليبيا | زيت زيتون وملح | 185 غ |
| الوفاء | علبة معدنية | ليبيا | زيت زيتون | 160 غ |
| رايس البحار | علبة معدنية | تونس | زيت نباتي وملح | 160 غ |
| امريكانا | علبة معدنية | تايلاند | زيت دوار الشمس وملح | 140 غ |
| الصياد | علبة معدنية | تايلاند | زيت دوار الشمس ومحلول ملحي | 160 غ |

**مرحلة الهضم:**

**المادة الصلبة:** يؤخذ 5 غرام من الوزن الرطب من كل عينة بعد تصفيتها من الوسط الحافظ، ووضعها في دورق مخروطي، أضف اليها 5 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز، وتترك لمدة 10 دقائق في جو الغرفة، ثم أضف اليها 10 مل من حمض النيتريك المركز، تم تسخن العينة مع التحريك المستمر على درجة حرارة ما بين 100 –200°م الى ان تتم عملية بالكامل (الشكل 2)، بعدها يترك المحلول حتى يبرد، تم يرشح باستخدام ورق ترشيح في دورق قياسي سعة 50 مل، ويكمل الى الحجم النهائي بالماء المقطر. (الأبيض و أحمد، 1987).

**الوسط الحافظ:** يؤخذ 5 مل من العينة وتطبق عليه جميع الخطوات السابقة بالنسبة للمادة الصلبة من حيث طريقة الهضم والترشيح والحجم النهائي.

**العبوات:** تم تطبيق طريقة فحص العلب المورنشة بطريقة القشط والمعاملة بحمض الخليك $CH_3COOH$ تركيزه 4% في درجة حرارة الغرفة كما جاء في (الأبيض و أحمد، 1987).

**شكل 2: عملية الهضم الرطب**

**النتائج:**

بعد الكشف وتقدير نسب العناصر المعدنية ($Pb^{2+}$، $Cu^{2+}$، $Cd^{2+}$، $Hg^{2+}$، $Cr^{3+}$، $Mn^{2+}$، $Co^{2+}$) في العينات المستخدمة في الدراسة تم تقسيم النتائج المتحصل عليها الى مجموعتين كما موضح في الجداول التالية:

**المجموعة الاولى:** وتشمل العينات التي تم تحليلها بالمعمل الخاص بشركة رأس الأنوف لتصنيع النفط والغاز، والعناصر هي النحاس والكادميوم والرصاص والزئبق (الجداول 2).

**المجموعة الثانية:** وتشمل العينات التي تم تحليلها بمركز البحوث النووية تاجوراء–طرابلس، والعناصر هي المنجنيز والرصاص والكوبالت والكادميوم والكروم والزئبق (الجدول 3).

ويبين الجدول (الجدول 4) بعض نسب العناصر الثقيلة المسموح بها في التونة الموجودة في الاسواق الليبية طبقا للمواصفات الليبية والعالمية.

**الجدول 2: تراكيز العناصر في العينات الصلبة والمادة الحافظة وعلب الصفيح الحاوية لعينة التونة (المجموعة الأولى)**

| العينة | | العنصر (mg/L) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| المادة الصلبة | الوفاء | النحاس | الكادميوم | الرصاص | الزئبق |
| | | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.0232 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | رايس البحار | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.0702 |
| | امريكانا | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.0583 |
| | صياد | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.0544 |
| **الوسط الحافظ** | الوفاء | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.1351 |
| | رايس البحار | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.0836 |
| | امريكانا | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.0892 |
| | صياد | <0.50 | <0.1 | <1.0 | 0.1351 |
| **العلبة** | الوفاء | ---- | ---- | ---- | ---- |
| | رايس البحار | 1.2 | <0.1 | <1.0 | <0.05 |
| | امريكانا | 0.99 | <0.1 | <1.0 | <0.05 |
| | صياد | 0.59 | <0.1 | <1.0 | 0.073 |

**الجدول 3: تراكيز العناصر في العينات الصلبة والمادة الحافظة وعلب الصفيح الحاوية لعينة التونة (المجموعة الثانية)**

| **العينة** | | **العنصر (mg/L)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **الكادميوم** | **كوبلت** | **كروم** | **منجنيز** | **رصاص** | **الزئبق** |
| **المادة الصلبة** | الجيد | 0.200 | <0.005 | <0.002 | 0.100 | 0.050 | 0.0008 |
| | سكيب جاك | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | 1.220 | 0.001 |
| | كامبوس | <0.002 | <0.005 | <0.002 | 0.100 | 0.128 | 0.001 |
| | جنزور | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.200 | <0.03 | 0.002 |
| **الوسط الحافظ** | الجيد | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | 0.170 | 0.0005 |
| | سكيب جاك | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | 0.069 | 0.00004 |
| | كامبوس | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | 0.085 | 0.0006 |
| | جنزور | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | 0.39 | 0.0006 |
| **العلبة** | الجيد | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | 0.79 | 0.0006 |
| | سكيب جاك | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | 0.453 | 0.0005 |
| | كامبوس | <0.002 | <0.005 | 0.1 | <0.0003 | <0.03 | 0.0006 |
| | جنزور | <0.002 | <0.005 | <0.002 | <0.0003 | <0.03 | 0.0007 |

**الجدول 4: نسبة العناصر الثقيلة المسموح بها طبقا للمواصفات الليبية**

| **العنصر** | **الحد الأقصى المسموح به mg/L** |
|---|---|
| الرصاص | 0.30 |
| النحاس | 0.2 |
| الزئبق | 0.05 |
| الكادميوم | 0.03 |
| المنجنيز | 0.06 |
| الكروم | 0.5 |
| الكوبلت | --- |

**المناقشة:**

**الرصاص:**

في المجموعة الأولى لم تظهر النتائج بالنسبة لعنصر الرصاص وذلك لأن تركيز عنصر الرصاص في العينات المستخدمة (الصلبة والوسط الحافظ وعلب الصفيح) أقل من حساسية الجهاز (1ppm)، لذلك لم يتمكن الجهاز من قراءتها، بينما كان اقل تركيز للرصاص في المجموعة الثانية وصل الى 0.03ppm، وكانت في عينات الجيد وسكيب جاك وكامبوس وجنزور) على التوالي هي:

في العينات الصلبة (0.05، 1.22، 0.128، 0.03>). وحيث سجل أعلى تركيز للرصاص في التونة نوع سكيب جاك (1.22ppm)، تليها في التونة نوع كامبوس (0.128ppm) والجيد (0.05ppm)، اما تركيزه في تونة نوع جنزور كان اقل من حساسية الجهاز (0.03ppm>) وكان اعلى تركيز للرصاص في الوسط الحافظ في التونة نوع جنزور (0.39ppm)، يليه نوع الجيد وكامبوس وسكيب جاك على التوالي 0.17 ppm، 0.085، 0.069. اما في نتائج علب الصفيح كان أعلى تركيز له في الجيد (0.79ppm) ومن ثم سكيب جاك (0.453ppm)، وكان تركيزه في العينات المتبقية اقل من حساسية الجهاز. وكانت نسبته في الحد المسموح به في جميع العينات عدا العينة الصلبة في نوع تونة سكيب جاك وكانت (1.22ppm) مقارنة بالحد المسموح به في العينة الصلبة طبقا للمواصفات الليبية والعالمية (0.30ppm) وهذ يدل على ان نسبة الرصاص تزيد عن الحد المسموح به بنسبة 400%. وهذه الزيادة تعتبر مرتفعة جدا ولها تأثيرات ضارة علي جسم الانسان و عينة الوسط الحافظ في نوع تونة جنزور وكانت تركيزها 0.39ppm بزيادة تقدر بنسبة 130% وعينة علبة الصفيح في تونة الجيد التي كانت تركيزها (0.79ppm) حيث نسبة الزيادة تقدر بـ 260% بينما علبة الصفيح في تونة سكيب جاك التي كانت تركيزها 0.453 ppm حيث نسبة الزيادة كانت 150%.

**الكادميوم:**

كما تم بيانه في عنصر الرصاص، لم تظهر النتائج بالنسبة لعنصر الكادميوم أيضا في المجموعة الأولى وذلك لأن حساسية الجهار المستخدم كانت اقل قيمة يمكن حسابها (0.1ppm)، حيث كان تركيز عنصر الكادميوم في العينات الصلبة والوسط الحافظ وعلب الصفيح أقل من حساسية الجهاز لذلك لم يتمكن الجهاز من قراءتها، بينما في المجموعة الثانية أظهرت نتائج التحليل لتركيز الكادميوم في عينتان من العينات الصلبة نوع الجيد وجنزور حيث كانت على التوالي (0.2ppm) و (0.1ppm). اما في باقي العينات (الصلبة، الوسط الحافظ، علب الصفيح) كانت اقل من حساسية الجهاز وهي 0.002 ppm. مما يدل على ان العينتان الجيد وجنزور تحتوي على تراكيز من عنصر الكادميوم اعلى من التراكيز المسموح بها (0.03).

**الزئبق:**

في المجموعة الأولى اظهرت نتائج العينات للأنواع التالية (الوفاء، رايس البحار، امريكانا، صياد) و التي كانت تراكيزها في العينات الصلبة ( 0.0232 ppm ، 0.0702 ppm ، 0.0583 ppm ، 0.0544 ppm ) علي التوالي وكانت تراكيزها في عينات الوسط الحافظ ( 0.1351 ppm ، 0.0836 ppm ، 0.0892 ppm ، 0.1351 ppm )، اما في عينات علب الصفيح كانت اقل من حساسية الجهاز باستثناء العينة نوع صياد وتركيزه 0.073ppm . بينما في المجموعة الثانية كانت قيمة نتائج العينات (الجيد، سكيب جاك، كامبوس، جنزور) كالأتي في العينات الصلبة (0.0008ppm، 0.001ppm، 0.001ppm، 0.002ppm) على التوالي. اما في عينات الوسط الحافظ كان تركيزه (0.0005ppm، 0.00004ppm ، 0.0006ppm ، 0.0006ppm ) وفي عينات علب الصفيح كان تركيزه ( 0.0006ppm ، 0.0005ppm ، 0.0006ppm ، 0.0007ppm ). في المجموعة الأولى كان تركيز الزئبق أعلى من الحد المسموح به في معظم العينات فيما عدا العينة الصلبة في نوع الوفاء، وعينتان من عينات علب الصفيح متمثلة في نوع رايس البحار وامريكانا. واما في المجموعة الثانية كانت جميع العينات أقل من الحد المسموح به.

**النحاس:**

تم قياس تركيز النحاس في العينات الخاصة بالمجموعة الأولى فقط. حيث لم تظهر نتائج في العينات الصلبة والو سط الحافظ وذلك لان تركيزها أقل من حساسية الجهاز (ppm0.5 ) باستثناء عينات علب الصفيح نوع رايس البحار وامريكانا وصياد، حيث كانت القيم كالاتي ( 1.2ppm ، 0.99ppm ، 0.59ppm ) علي التوالي مما يدل على انها أعلى من الحد المسموح به ( 0.2 ppm ) .

**المنجنيز :**

تم قياس تركيز المنجنيز في العينات الخاصة بالمجموعة الثانية فقط. حيث أظهرت النتائج في معظم العينات أقل من حساسية الجهاز (0.0003ppm) ماعدا في العينات الصلبة في نوع الجيد وكامبوس وجنزور حيث كانت القيم كالاتي (0.1ppm ، 0.1ppm ، 0.2ppm ) علي التوالي. وكانت قيم التراكيز أعلى من الحد المسموح به (0.06 ppm )

**الكروم والكوبلت:**

تم قياس تركيز الكروم والكوبلت في العينات الخاصة بالمجموعة الثانية فقط. حيث أظهرت النتائج في معظم العينات أقل من حساسية الجهاز للكروم (0.002ppm) والكوبلت (0.005ppm) . عدا في العينة الصلبة في عينة جنزور حيث كان تركيز الكروم في العينة 0.1ppm والكوبلت 0.1ppm ، وفي عينة علبة الصفيح لنوع كامبوس كان تركيز الكروم 0.1ppm .

**المراجع:**

**المراجع العربية: –**

أجلال عبد السلام سالم (**2010**). **المعادن الثقيلة في الغذاء وخطورتها وكيفية الوقاية منها**. القاهرة: الدار العربية للنشر والتوزيع.

السليمان، و جيب الله.(**2011**). **تقدير مستوى بعض العناصر الثقيلة في لحوم**.سبها: مجلة سبها _العلوم البحتة والتطبيقية.

المهدي، بهروز، بهلفانيو، والختاني (**1992**). **مقارنة احصائية لنتائج تحليل التونة للزئبق في اسماك المعلبة**. ليبيا: الندوة الليبية لمكافحة التلوث وحماية الثروة.

جلال عبد الفتاح غزال، عبد المحسن صباح، عادل البهنساوي، وعلي السعداوي (**2005**). **مسح كيميائي للتونة المعلبة المستوردة والمحلية في الجماهرية العظمى**. سبها: جامعة سبها.

حارث يعرب محمود (**2010**). **تقدير الرصاص في بعض المأكولات والمشروبات الشعبية الشائعة في مدينة البصرة**. البصرة: جامعة البصرة.

زهراء فهمي زماخ (**2019**). **تقدير نسب العناصر الثقيلة في بعض انواع التونة الأسماك المستوردة والمجمدة**. الديوانية: كلية العلوم جامعة القادسية.

سعد الله نجم النعيمي (**1971**) **تسمم الانسان بالعناصر الثقيلة**. بيروت: دار الكتب العلمية.

عصام محمد عبد المنعم، واحمد بن ابراهيم التركي(**2012**).**العناصر الثقيلة مصادرها وأضرارها على البيئة**. القصيم: جامعة القصيم.

عماد فوزي العزومي. (**2014**) **تلوث المياه بالعناصر الثقيلة**. دمنهور: جامعة دمنهور.

محمد نعيم، سالم سعد، احمد امين، محمد صالح، محمد أمجد، يعقوب قمر الدين، وآخرون. (**2011**). **المعادن الثقيلة**. القاهرة: جامعة القاهرة.

مختار حسن البكوش، و أيمن مصطفي ابو القاسم. (**2019**). **تحديد نسب بعض العناصر الثقيلة في التونة المعلبة المحلية والمستوردة والوسط** . العجيلات: جامعة الزاوية – كلية الطب البيطري والعلوم الز ارعية.

منير عبود جاسم الطائي. (**1987**). **تكنولوجيا اللحوم والاسماك**. جامعة البصرة. البصرة: مطبعة دار الكتب.

هاني منصور المزيدي. (**2013**). **البيئة وتلوث المادة الغذائية**. الكويت: معهد الكويت للابحاث العلمية.

هناء محمد. (**31 10، 2018**). **طريقة صناعة التونة المعلبة**. تاريخ الاسترداد 15 8، 2022، من المرسال.

وناسة جدي. (**2008**). **الحماية القانونية للبيئة البحرية من التلوث في التشريع الجزائري**. الجزائر: جامعة محمد خيضر بسكرة.

يوسف عمرو الأبيض، و عاشور اجمد أحمد. (**1987**). **دليل مختبرات التغذية**. الشركة العامة للورق و الطباعة، الطبعة الأولى، صفحة الطبعة الأولى.

**المراجع الأجنبية:**

Alomary, A. A., & Belhadj, S. (2007). Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea Sediments after a five-stage sequential extraction procedure. Environmental Monitoring and Assessment,135, 265–280. Algeria.

Arndt, A., Borella, M., & Espósito, B. (2014). Toxicity of manganese. Brazil: Sociedade Brasileira de Ictiologia.

Berg, S. (2018). SOIL POLLUTION A HIDDEN REALITY. Retrieved from FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.

Choudhary, D. P., & Garg, V. (2020, 4 16). Causes, Consequences and Control of Air Pollution. Retrieved 4 16, 2020, from www.researchgate.net.

Cohen, A. (1987). Trace metals in fish and invertebrates of three Californian coastal

Couper, J. (2012, 12 5). effects du peroxide de manganèse. Journal de chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie.

Elinder , C., & Järup , L. (1996). Cadmium exposure and health risks. London: university of London.

Eugenio, N. R., McLaughlin, M., & Pennock, D. (2018, 12 8). Water Pollution. Retrieved 4 16, 2020, from www.niehs.nih.gov.

FAO /WHO. (1998). Paper on Cadmium. Agenda Item . Geneva.

FAO/WHO .(1998) .Draft maximum levels for Lead .geneva.

Flemming, c., & trevors, j. (1989). Copper toxicity and chemistry in the environment : review . water air and soil pollution.

Harper, E. M., Kavlak, G., & Graedel, T. E. (2012). Tracking the metal of the goblins: Cobalt's cycle of use. California: Environmental Science & Technology.

Jerry, A., & Nathanson. (2019, 12 17). Pollution ENVIRONMENT. p. 50.

Patlolla , A., Barnes , C., Yedjou , C., Velma , V., & Tchounwou , P. (2009). Oxidative stress, DNA damage and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague Dailey rats. London.

U.S. EPA ).(1992) .Integrated Risk Information System (IRIS Cincinnati: Environmental Criteria and Assessment Office. United States Environmental Protection Agency

WHO/IPCS . (1988). Environmental Health Criteria 61: Chromium. Geneva, Switzerland: World Health Organization.

Wilson, D. N. (1988). Cadmium - market trends and influences. London: Proceedings of the 6th International Cadmium .