تقدير تراكيز بعض المعادن الثقيلة في حليب الماشية التي ترعى في محمية الحسوة -عدن/ اليمن

عرفات ثابت عامر

قسم/ الأحياء الكيمياء

كلية التربية - ردفان/ جامعة لحج

الملخص

هدفت الدراسة إلى معرفة تقدير المعادن الثقيلة (Cd Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) في حليب الماشية (الأبقار، والماعز، والضان، والجمال) التي ترعى بمحمية الحسوة عدن، ومقارنه نتائج الدراسة بالحدود المسموحة محليًا ودوليًا لتراكيز المعادن الثقيلة في الحليب الخام، فعندما تمت مقارنة النتائج مع المعايير اليمنية للأغذية YS والاتحاد الدولي للألبان IDF؛ اتضح أن جميع العينات المدروسة تجاوزت الحد المسموح فيه لعنصر الرصاص والكادميوم. ومن جهة أخرى لم تتعدى مستويات تركيز النحاس الحد المسوح فيه، وعند مقارنة نتائج المنجنيز وجد ان تركيزه في حليب الأبقار والماعز والجمال أقل من الحد المسموح، ولكن في حليب الضأن مرتفع قليلًا عن الحد المسموح على وفق معايير اليمنية. أما تركيز الحديد في جميع عينات الدراسة كان أعلى بكثير من الحد المسموح على وفق معايير الاتحاد الدولي للألبان، وتراكيز الزنك ظهرت أقل في عينات حليب (الأبقار، والماعز، والضأن) باستثناء حليب الجمال الذي وجد مرتفع قليلًا عن معايير IDF.

الكلمات المفتاحية: (المعادن الثقيلة، وملوثات الحليب، ومحمية الحسوة).

Abstract

The subject of the study is the estimation of heavy metals (Cd Co ,Cu ,Fe, Mn, Pb, Zn) in the milk of livestock (cows, goats, sheep, camels) in AL-Hiswah protected, Aden, and comparing the results of the study with the permissible limits locally and internationally for the concentrations of heavy metals in raw milk. When the results were compared with the Yemeni food standards YS and the International Dairy Federation IDF; It turned out that all studied samples exceeded the permissible limit for lead and cadmium. On the other hand, copper concentration levels did not exceed the permitted limit, and when comparing the results of manganese, it was found that its concentration in cows, goats and camel milk is less than the permissible limit, but in sheep's milk it is slightly higher than the permissible limit according to Yemeni standards YS. The iron concentration in all study samples was much higher than the permissible limit according to the standards of the International Dairy Federation, while the zinc concentration appeared lower in milk samples (cows, goats, sheep) except for camels milk, which was found slightly higher than IDF standards.

Keywords: Heavy metals, Milk contaminants, AL-Hiswah protected area.

مقدمة الدراسة:

يُعد الحليب من الأغذية المهمة لتغذية الإنسان، حيث يحتوي على جميع العناصر الغذائية الكبرى كالبروتين والكربوهيدرات والدهون والفيتامينات (A,D,B) والعناصر النزرة مثل الكالسيوم والفوسفات والمغنيسيوم والزنك والسيلينيوم (Buldini et al., 2002) الحليب ومنتجات الألبان هي المكونات الرئيسية للنظام الغذائي اليومي، وخاصة للفئات الضعيفة، مثل الرضع والأطفال في سن المدرسة والشيخوخة (Li-Qiang et al., 2009). يُعرف الحليب كمصدر ممتاز للكالسيوم، ويمكنه أن يوفر كميات معتدلة من المغنيسيوم، وكمية أقل من الزنك ومحتويات صغيرة جدًا من الحديد والنحاس (شاكر،1993). نظرًا لتزايد التلوث البيئي؛ كان من الضروري تقدير مستويات المعادن في الحليب ومراقبتها، كونها تؤثر في صحة الإنسان والماشية، ويُعد مؤشرًا لدرجة تلوث البيئة التي تم فيها إنتاج الحليب (Licata et al.,2004; Steijns, 2001). المعادن الثقيلة هي عناصر كيميائية يتم إطلاقها طبيعيًا من خلال الدورات الجيوكيميائية إلي البيئة، ولكن التراكيز التي تتواجد فيها لا تؤثر على الكائنات الحية. إلا أن التراكيز العالية من المعادن الثقيلة، التي تمثل خطورة وتسبب سمية في الكائنات الحية؛ هي التي توجد في البيئة بفعل أنشطة الإنسان المرتبطة بالعمليات الصناعية (Radojevic& Bashkin,1996). وجود التراكيز العالية للمعادن الثقيلة في المياه او التربة التي يتم الزراعة فيها يؤدي إلى انتقال هذه المعادن إلى أنسجة الشجيرات والأشجار وعند تغذية الأبقار على الأعلاف المحتوية على تراكيز عالية من المعادن الثقيلة ينعكس ذلك على محتوى حليبها (Markert & Sharma, 1980) (Friese & Maas et, 2000: 2002 al). وجد أن مزارع الماشية الملوثة بالرصاص لقيت أهتمامًا كبير نتيجة تأثيراته الصحية من خلال ارتفاع معدن الرصاص في دم الأطفال الذين تم تغذيتهم بحليب تلك الماشية (Underwood & Suttle, 1999). وبما أن محمية الحسوة (منطقة الدراسة) تُعد من المحميات الصناعية التي تكونت؛ نتيجة لريها بالمياه العادمة المعالجة (الثعلبي، 2005). التي قد تحتوي على المعادن الثقيلة ومواد سامة أخرى (صقران،2002) (الكاف، 2004)، وهدفت الدراسة إلى تقدير تراكيز المعادن الثقيلة: الكادميوم، الكوبالت، النحاس، الحديد، المنجنيز، الرصاص، والزنك في حليب الماشية (الجمال، والابقار، والماعز، والضان) التي ترعى في محمية الحسوة.

منطقة الدراسة:

محمية الحسوة إحدى الأراضي الرطبة الواقعة في محافظة عدن وتتبع إداريًا مديرية المنصورة تقع محمية الحسوة البيئية بين خطي طول (2."32 '58 °44 - 4."37 '57 °44)، وخطي عرض (3."08 '51 °12 - 2."34 '49 °12). تبلغ مساحة المحمية نحو 185 هكتارًا (الثعلبي، 2005). تعد منطقة الدراسة من المناطق المهمة في محافظة عدن والجمهورية، حيث تحتوي على تنوع نباتي وحيواني كبير.

شكل (1)

يوضح موقع محمية الحسوة بالنسبة لمحافظة عدن

المواد وطرائق الدراسة:

حضرت القوارير البلاستيكية التي سيحلب إليها مباشرة، وذلك بوضعها داخل حوض زجاجي يحتوي على حمض الهيدروكلوريك المخفف لمدة (24) ساعة، بعد ذلك غسلت بالماء الخالي من الأيونات، وقبل عملية الحلب زود الحلاب قفازات معقمة ونظفت أثديه الماشية. تم الحلب مباشرة الى القوارير بلاستيكية، نقل الحليب إلى المختبر وجُمع الحليب من القوارير إلى كأس زجاجي كبير، وخلط الحليب جيدًا باستخدام قضيب زجاجي، أخذ 200 ملليتر من الحليب ونقل إلى دورق حجمي، حيث تم رج الحليب يدويًا لمدة عشر دقائق متواصلة، وتم السحب من عمق الدورق لتجنب سحب الدهون الطافية على سطح الحليب. أخذ 25 ملليتر لكل مكرر لعينة حليب الأبقار، والخطوات نفسها كررت لحليب الحيوانات الأخرى (Bruhn & franke, 1976).

طريقة الهضم وإعداد العينة للقياس:

وُضع الحليب المسحوب في جفن معقمه وادخل الفرن عند درجة 90 مئوية لمدة ساعة، ثم رفعت درجة الحرارة إلى 250 مئوية لمدة 24 ساعة، نقلت العينات إلى فرن الترميد عند درجة 425 مئوية لمدة 24 ساعة، أخرجت العينة من فرن الترميد وتركت لتبرد وتم إضافة 2 ملليتر من حمض النتريك المركز لجميع العيانات، ثم سخنت العينات على درجة حرارة 85 مئوية حتى جفت تمامًا، بعدها أطفئ السخان وتركت العينة تبرد ببطء، وأخيرًا تم إضافة 15 ملليتر من حمض الهيدروكلوريك HCl عيارية 2.4، وسخن المحلول لمدة 5 دقائق فقط، ثم رشح المحلول وأكمل بإضافة ماء منزوع الأيونات إلى 50 ملليتر. وقُرئت العينات بجهاز تحليل طيف الامتصاص الذري AAS (موديل Vario 6)

النتائج:

1. حليب الأبقار: يتضح من الجدول (1) أن التركيز الأعلى للزنك Zn (2.96 µg/g) والكوبالت Co أقل تركيز، وعليه فإن تراكيز المعادن الثقيلة المدروسة تتفاوت في تراكيزها على النحو الآتي: (من اليسار إلى اليمين): Zn > Fe > Pb > Cd > Cu > Mn > Co

2. حليب الماعز: يظهر الجدول (1) قراءة عنصر الزنك Zn مرتفعة (1.3 µg/g) غي حين الأقل تركيزًا كان (Co Mn)، حيث تركيز كل منهما 0.05 µg/g وعليه يقل تركيز المعادن الثقيلة المدروسة في حليب الماعز كالآتي: (من اليسار إلى اليمين): Zn > Fe > Pb > Cu > Cd > Co = Mn

3. حليب الضأن: يبين الجدول (1) أن عنصر الحديد Fe هو الأعلى تركيز (2.5µg/g) والكوبالت Co الأقل تركيزًا (0.07 µg/g)، وعلية فان تركيز المعادن الثقيلة التي درست في حليب الضأن تترتب على النحو الآتي: (من اليسار إلى اليمين): Fe > Zn > Pb > Mn= Cu > Cd > Co

4. حليب الجمال: أعلى تركيز للمعادن الثقيلة المقاسة في حليب الجمال على وفق للجدول (1) (3.32µg/g) كان للزنك Zn، وأقل تركيزًا ظهر (Co, Cd)، حيث تركيز كل منهما 0.063 µg/g، وعليه تترتب تراكيز المعادن الثقيلة في حليب الجمال كالاتي (من اليسار إلى اليمين): Zn > Fe > Pb > Cu > Mn > Co=Cd.

جدول (1)

يوضح مدى ومتوسط تركيز المعادن الثقيلة (µg/g) في حليب الخام للأبقار، والجمال، والماعز، والضأن

Milk	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Cow	0.07 - 0.09 0.08±0.01	0.05 - 0.4 0.043±0.01	0.06- 0.07 0.07±0.01	0.12–0.24 0.2 ± 0.06	0.03 - 0.07 0.05±0.02	0.1- 0.09 0.1±0.01	2.75-3.07 2.96±0.2
Goat	0.05-0.06 0.06±0.01	0.05- 0.06 0.05±0.01	0.09-0.1 0.09±0.01	0.34-0.61 0.5±0.2	0.04-0.05 0.05±0.01	0.2- 0.23 0.22±0.02	1.16-135 1.3±0.1
Sheep	0.08 - 0.083 0.082±0.002	0.06- 0.07 0.07±0.01	0.11- 0.13 0.12±0.01	2.4 - 2.54 2.5 ± 0.1	0.12- 0.13 0.12±0.01	0.15- 0.16 0.2±0.01	1.12- 1.13 1.13±0.01
Camals	0.06 – 0.07 0.063±0.01	0.06 – 0.07 0.063±0.01	0.08- 0.12 0.1±0.03	0.96 - 1.13 0.91±0.3	0.06- 0.09 0.073±0.02	0.14- 0.19 0.16±0.03	3.23-343 3.32±0.1
Y.S	0.05	-	0.88	-	0.075	0.02	-
IDF	0.0062	-	0.05	0.037	0.493	0.02	3.28
WHO	0.007	-	0.06	-	0.02-0.49	0.02	3.8

Y.S المعايير اليمنية، IDF الاتحاد الدولي لمنجات لألبان، WHO منظمة الصحة العالمية

مناقشة:

أظهرت النتائج المبينة في الجدول (1) والأشكال (2-7)، للمعادن الثقيلة في حليب (الأبقار، والماعز، والضأن، والجمال) أن جميع العينات المدروسة تجاوزت الحد المسموح فيه بشكل طفيف لعنصر الكادميوم وفقًا المعايير اليمنية للأغذية (2003) ومرتفع بشكل ملحوظ على وفق (IDF,1979; WHO,1992). وكان تركيز الكادميوم في حليب الأبقار والضان في الدراسة أعلى من النتائج الذي توصل اليها كل من Baranowska et al., 2005; Lokeshwari & Chandrappa,2006; Aniello et al., 2006 ; Patra et al.,2008 والموضحة في الجدول (2) ، ومن جهة أخرى لم تتعد مستويات النحاس في عينات الدراسة التركيز المسموح في المعايير اليمنية (Y.S,2003) الموضحة في الجدول (1) أو معايير الاتحاد الأوربي E.C (0.4 µg/g) وفقاً (Park et al.,2007)، وعند مقارنة تركيز النحاس في حليب (الأبقار، والضان، والماعز) وجد أنه أقل مما توصل إليه (Solis et al., 2009; Licata., et al,2012) الموضح في الجدول (2).

أما تركيز الزنك في الدراسة الحالية فقد تراوحت بين (1.13–3.32 µg/g)، وهذه التراكيز أقل من المعايير في منظمة الصحة العالمية (WHO, 2001)، وكان تركيز الزنك في حليب الأبقار الذي وجده ; 2009 Solis et al., Baranowska et al., 2005) في بولندا والمكسيك عاليًا مقارنة بنتائج الدراسة الحالية ، وكذلك كانت نتائج حليب الماعز والضأن في إيطاليا (Licata., et al, 2012). تركيز الحديد في حليب الضان وجد مرتفعًا ويليه حليب الجمال والماعز والابقار مقارنة بالحد المسوح (0.037 µg/g) على وفق (IDF,1979)، وكانت تراكيز الدراسة الحالية أقل من التراكيز الذي تم إيجاده في الهند، ومصر، وإيطاليا الموضح بالجدول (2)من قبل (Patra et al., 2008; EI Sayed et al .,2011; Licata., et al,2012) .

تراكيز الرصـــاص في عينات الدراســـة ظهر مرتفعًا حســـب المعايير اليمنية والدولية وأعلى من نتائج الدراسات في إيطاليا والمكسيك لحليب الأبقار، والماعز، والضـأن التي قام بها كلٌ من Licata., et al, 2009 ; (Solis et al., 2012).

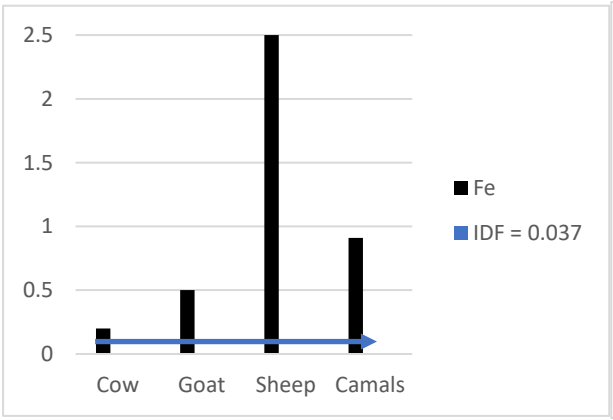
عنصـــر المنجنيز في حليب الأبقار والماعز والجمال اقل من الحد المســـموح به على وفق المعايير اليمنية، ولكن تركيزه في حليب الضـأن مرتفع قليلًا عن الحد المسموح به، وعند مقارنة تركيز المنجنيز مع معايير منظمة الصـحة العالمية اتضـح أن كل عينات الحليب المدروسـة أقل من الحد الأعلى المسـموح 0.49 µg/g - 0.02 (WHO, 2004)، نتائج تحليل الكادميوم والرصـــاص في حليب الضـــأن تقارب النتائج التي توصـــل إليها (Aniello et al., 2006) في جنوب إيطاليا.

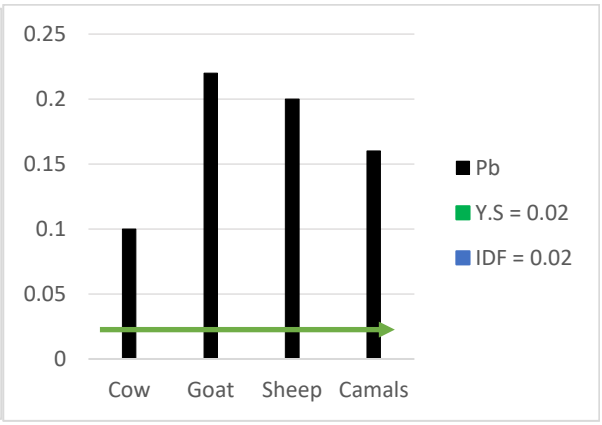
جدول (2)

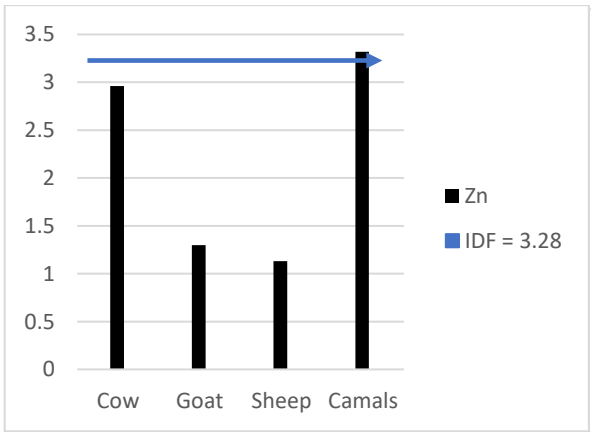
يوضح محتوى المعادن الثقيلة (µg/g) في حليب (الأبقار، والجمال، والماعز، والضأن) من مناطق مختلفة

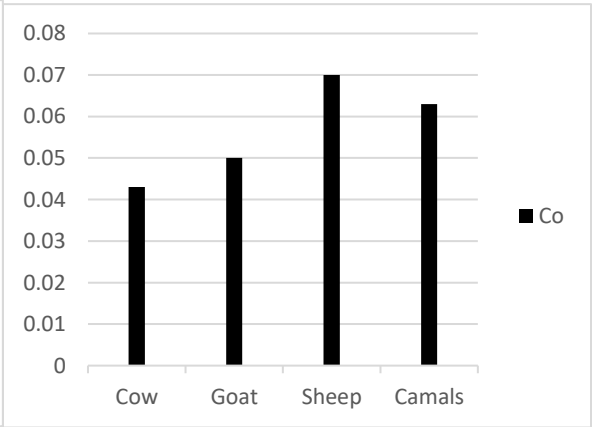
الباحث	Zn	Pb	Mn	Fe	Cu	Co	Cd	العينات المدروسة	البلد
EI Sayed et al ., 2011	1.21	0.327	-	3.86	0.945	-	0.007	حليب أبقار	مصر
Lokeshwari& Chandrappa,2006	1.83	BDL	-	0.33	BDL	-	0.02	حليب أبقار	الهند
Baranowska et al., 2005	20	1.76	-	-	-	-	0.01938	حليب أبقار	بولندا
Aniello et al., 2006	-	0.18	-	-	-	-	0.07	حليب الضأن	إيطاليا
Patra et al., 2008	3.95	0.25	-	5.10	-	0.101	0.033	حليب أبقار	الهند
Ataro et al, 2008	-	0.008- 0.0197	0.109- 0.299	-	-	-	BDL	حليب أبقار	جنوب أفريقيا
Dobrzañski et al, 2005	3.16	-	0.102	-	0.089	0.0083	-	حليب أبقار	بولندا
Licata., et al,2012	11.31	0.06	0.34	2.82	0.71	-	BDL	حليب ماعز	إيطاليا

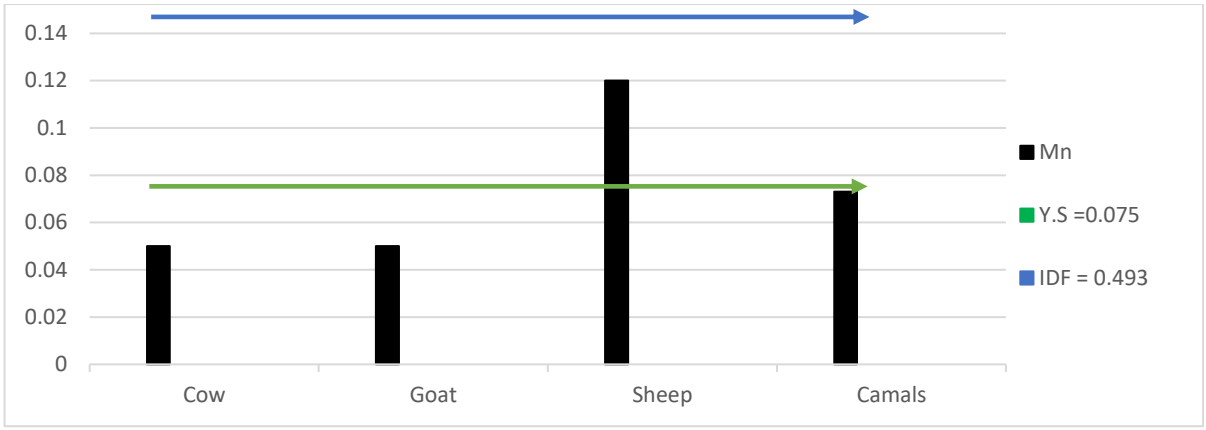
ايطاليا	حليب الضأن	BDL	-	0.34	3.29	0.10	0.06	16.23	Licata., et al,2012
المكسيك	حليب ابقار	-	-	0.2	2.3	-	0.05	26	et 2009 Solis al.,
مصر	حليب	0.051		0.095	8.99		0.214	6.29	Meshref et al ., 2014











اشكال (7-2)

يوضح تركيز المعادن الثقيلة في حليب (الأبقار، والماعز، والضأن، الجمال) ومقارنتها بالمعايير اليمنية Y.S ومعايير IDF الاتحاد الدولي لمنتجات الألبان

المراجع:

1. الثعلبي، فيصل صالح عبيد (2005م). **الدراسة الاقتصادية والاجتماعية لمحميات الأراضي الرطبة لمحافظة عدن (بحيرات المملاح كالتكس الحسوة).** برنامج الإدارة المستدامة للموارد الطبيعية (SNRMP)، عدن اليمن.
2. الكاف، حسن عبد الرحمن وأنيس، أحمد علي وعبد الرحمن، علوي بن يحيى (2004م). **الصفات الفيزيائية والكيميائية لمياه الصرف الصحي بعد المعالجة والحماه في محافظة عدن**. مركز دراسات وعلوم البيئة، جامعة عدن، الورشة العلمية حول الاستخدام الأمن لمياه الصرف الصحي المعالجة، جامعة عدن، الجمهورية اليمنية، ص1 - 13.
3. الهيئة اليمنية للمواصفات والمقاييس وضبط الجودة (2003). **المواصفات القياسية للأغذية الحليبية**. رقم 442.
4. شاكر، محمد علي (1993). **الألبان إنتاجها ومنتجاتها**. دار الفكر العربي، مدينة نصر- القاهرة ص (9-26).
5. صقران، عبد الحميد سالم (2002م). واقع الموارد المائية وإمكانية استعمال المياه العادمة المعالجة للري الزراعي في اليمن. **المجلة اليمنية للبحوث الزراعية**، العدد الخامس عشر يونيو، ص 105 - 107.

6. Aniello. Anastasio, Rosa. Caggiano, Maria. Macchiato, Catellani. Paolo, Maria. Ragosta, Salvatore Paino, and M.L. Cortes; (2006). **Heavy Metal Concentrations in Dairy Products from Sheep Milk Collected in Two Regions of Southern Italy**, Acta Vet Scand., 47(1): 69–74.
7. Ataro,A., R.I. McCrindle,, B.M. Botha., C.M.E. McCrindle., P.P. Ndibewu (2008). **Quantification of trace elements in raw cow's milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)** .Food Chemistry, Vol.111(1) 243 – 248.
8. Baranowska,Irena., Hanna, Barchanska & Anna Pyrsz (2005). **Distribution of pesticides and heavy metals in trophic chain**, hemosphere.,Vol. 60 (11):1590-1599.

9. Bruhn, J. C and. Franke, A.A (1976). **Lead and Cadmium in California Raw Milk**. Journal of Dairy Science., Vol. 59 (10): 1711 – 1717.
10. Buldini, P. L., Cavalli, S & Sharma, J. L. (2002). **Matrix removal for the ion chromatographic determination of some trace elements in milk**. Microchem Journal.,pp 72-284.
11. Dobrzanski. Z., R . Kolacz., H . Górecka., K. Chojnacka., A , Bartkowiak (2005). **The Content of Microelements and Trace Elements in Raw Milk from Cows in the The Silesian Region. Polish Journal of Environmental Studies**. Vol.14(5): 685-689.
12. El Sayed, Elham M., Ahmed M. Hamed., Sanna M. Badran &Amr A. Mostafa (2011). **A survey of selected essential and heavy metals in milk from different regions of Egypt using ICP-AES. Food Additives and Contaminants**. Part B Vol. (4): 294–298.
13. IDF Standard (1979). **Metal contamination in milk and milk products. International Dairy Federation Bulletin**. Document no. A. Doe 37.
14. Licata, P., D.Trombetta., M.Cristani., FGiofre., D.Martino., M.Calo., F. Naccari (2004). **Levels of "toxic" and "essential" metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy**. J. Environment International., Vol.30 (1):1-6.
15. Licata, P., G. Di Bella., A.G. Potortì., V. Lo Turco., A. Salvo & G.mo. Dugo (2012). **Determination of trace elements in goat and ovine milk from Calabria (Italy) by ICP-AES.** Food Additives & Contaminants: Part B ., Vol.5 (4): 71- 268.
16. Li-Qiang, Qin., Xiao-Ping, Wang., Wei Li, Xing Tong and Wei-Jun Tong (2009). **The Minerals and Heavy Metals in Cow's Milk from China and Japan**. Journal of Health Science., Vol. 55(2): 300 –305.
17. Lokeshwari, H & Chandrappa, G.T. (2006). **Impact of heavy metal contamination of Bellandur Lake on soil and cultivated vegetation**. Current Science, Vol. 91 (5):627- 622.
18. Maas, J.A., S.N. McCutcheon., G.F. Wilson., G.A. Lynch., M.E. Hunt & L.A. Crompton (2002). **The effect of monensin sodium on lactational performance of autumn and spring calving cows**. Journal of Dairy Research., Vol. 69(2): 317-323.
19. Markert, B., Friese, K (2000). **Trace Elements – Their Distribution and Effects in the Environment (1st Ed.)**. Elsevier, Oxford.
20. Meshref, A.M.S., Moselhy, W.A., and Hassan, N.E (2014**). Heavy metals and trace elements levels in milk and milk products.** Journal of Food Measurement and Characterization ., Vol. 8(4):381-388.
21. Park, Y.W., Juarez, M., Romos, M., Haenlein, G.F. (2007). **Physcio- chemical characteristies of goat and sheep milk**. Small Ruminant Research., Vol. 68 pp88 -113.
22. Patra,R.C., Swarup, D., Kumar, P., Nandi, D., Naresh, R., Ali, S.L(2008). **Milk trace elements in lactating cows environmentally exposed to higher level of**

lead and cadmium around different industrial units. Science of the total environment, Vol.404. PP 36 – 43.
23. Radojevic, M & V. N. Bashkin (1996). **Practical Environmental Analysis, Second edition,UK.** pp66 -345.
24. Sharma, R. P. (1980). **Soil-plant-animal distribution of cadmium in the environment**. In"Cadmium in the Environment" (J. O. Nriagu, Ed.), pp 587-605. Wiley, New York.
25. Solis,C.,Isaac-Olive,K.,Mireles,A.,Vidal-Hernandez,M (2009). **Determination of trace trace metals in cow's milk from waste water irrigated areas in Central Mexico by chemical treatment coupled to PIXE. Microchemical Journal**., Vol. 91, pp 9 –12.
26. Steijns, J., (2001). **Milk ingredients as nutraceuticals**. International Journal of Dairy Technology., Vol. 54 (3):81 – 88.
27. Underwood, E.J. Suttle, N.F. (1999). **Essentially toxic elements. The mineral nutrition of livestock. 3rd Edition**. Oxon, UK: CABI Publication., pp 252–67.
28. WHO (1992). **food additives series 46: Cadmium**. World Health Organization. Geneva.
29. WHO (2001). **Environmental Health Criteria 221 : Zinc**. World Health Organization, Geneva.
30. WHO (2004). **Manganese, Background document for development of Guidelines for Drinking-water Quality**. World Health Organization, Geneva.