تعيين عنصر الزئبق السام بتراكيز نزرة في نماذج غذائية ومائية مختلفة باستخدام منظومة بخار الزئبق البارد المرتبطة مع جهاز الامتصاص الذري اللهبي

جنان حسين محمد ، سهيلة كاظم صيهود ، سلمى سهام جميل ، منى محمود ، عبد الله سامي مطلك
وزارة العلوم والتكنولوجيا

الخلاصة

يتضمن البحث تعيين عنصر الزئبق السام بتراكيزنزرة عالية الدقة (نانوغرام) باستخدام منظومة بخار الزئبق البارد لنماذج غذائية (لحوم حمراء ، لحوم بيضاء) مختلفة ونماذج مائية (ماء النهر، مياه صناعية ، ماء الشرب) وربط المنظومة بتقنية الامتصاص الذري اللهبي.

ان عنصر الزئبق من اشد العناصر سمية وان التراكيز المسموح بها عالميا لايتعدى جزء واحد بالمليون (ppm) وقياس هذا التركيز الواطىء يتطلب تقنية عالية الدقة في حين ان الاجهزة التحليلية المتوفرة لدينا لايتعدى حد الكشف لها(٥ppm) . تم في هذا البحث تثبيت ظروف استخدام منظومة الزئبق البارد في تحديد تركيز عنصر الزئبق في المياه والنماذج الغذائية المختلفة مع استخدام عنصر الذهب لتصحيح الممتصية الخلفية لعنصر الزئبق وقد تم الحصول على منحني معايرة بين المدى التركيزي(٥٠-١) نانوغرام/مل وكان الانحراف القياسي النسبي n=٣ هو ٠,٢ % وكانت استعادية النماذج المصنعة ٩٩,٩ لنماذج المياه و١٠٠,٧٥ لنماذج اللحوم . ان استخدام المنظومة مع عنصر الذهب تغني عن طريقة الاضافات القياسية (Standard Addition) التي تحتاج الى اجهزة ووقت طويل وكميات من النماذج والمواد القياسية اضافة الى الخطا الشخصي في تحضير النماذج العديدة .

المقدمة

الزئبق واحد من اكثرالمعادن السامة في المحيط وهو لايملك وظيفة بايولوجية لكن ولزمن طويل قاومت البكتريا تراكيز الزئبق Hg^{+2} السامة ، اعتبرالزئبق مادة ملوثة عالميا كعنصر وكذلك العديد من مركباته هي ذات سمية عالية ، وبسبب تطايرة العالي فهو يتبخر بالمحيط بسرعة ، يمتلك الزئبق ثلاث حالات من الاكسدة المستقرة هي (٠ , +١ , +٢) يتواجد الزئبق بثلاث اشكال هي الزئبق المعدني Hg° (الذي يكون بهيئة سائل) واللاعضوي Hg^{+2} ، Hg^{+1} (الذي بكون بهيئة املاح) والعضوي (يكون بهيئة مركبات عضوية مثل(CH_3Hg) [1].

Hg(I) يظهر مركبات زئبقية غير شائعة في المحيط اما Hg(II) يظهر املاح زئبقية توجد بشكل شائع بالمحيط . عنصر الزئبق Hg له قابلية عالية على التطاير لكنه بطيء الذوبان في الماء والمشكلة في هذا الشكل هو استطاعته الانتقال بسهولة في الجو واستطاعته التاكسد الى Hg(I) وترسبه في التراب(الطين) ،g(II) غير العضوي يمكن تحويلة الى مثيلة الشكل العضوي اي الى احادي مثيل الزئبق ومعظم انواعه سامة وهو ايضا الشكل الذي يكون الزئبق فيه شديد التراكمات البايولوجية في سلاسل الغذاء [٢] .

مخاطر التعرض للزئبق عرفت منذ وقت مبكر، تكمن المخاطر السمية للزئبق على البشر والاحياء البرية، وحديثا الزئبق ايضا يشك بانه يحطم جوهر العدة [٣] .

التجمع المادي للزئبق في البشر غالبا سببه الحمية والملغم السني . محليا تراكم الزئبق نتج من مركبات الزئبق العضوية مثل المثيل ، ثنائي المثيل ، والاثيل واملاح الزئبق الفينولية ، هذه المركبات عالية السمية منذ ذلك الحين وهي سهلة الامتصاص والتراكم في خلايا الدم الحمراء والجهاز العصبي المركزي [٤] ، فالزئبق العضوي اكثر خطر من ا لزئبق االلاعضوي وغالبا مايرتبط مع فعالية الزئبق اللاعضوي . فالتعرض للزئبق العضوي كمثيل الزئبق يحدث تاثيرات على الجهاز العصبي المركزي بشكل سائد وتاثيرات حادة تتضمن الغيبوبة والموت .[٢]

وعلى الرغم من منع هذه المركبات ذات السمية القوية للزئبق في المجتمع الاوربي فانها مازالت تستعمل في بعض الاقطار كمبيدات للبكتريا ، مبيدات للفطور، مبيدات للحشرات كما وان الوانها المتالقة ادت الى استعمال الزئبق في الرسم بالالوان وكذلك كمادة حافظة ممتازة ومادة مطهرة وكذلك يفسر ظهوره في العديد من الكواشف الكيميائية والتطبيقات الاخرى في الاشكال مثل مكروكروم وThimerosal وهو مركب عضوي محتوي على زئبق ethyl mercury thiosalicylate اضيف Thimerosal الى بعض اللقاحات والمنتجات الاخرى لانه عامل مضاد للبكتريا .[٢] ومن اهم مركبات الزئبق المعروفة هي :- الكالوميل Hg_2Cl_2 Calomel والمتسامي Sublimate $HgCl_2$ وسنبار HgS Cinnbar والمترسب $Hg(NH_2)Cl$ Precipitate .

من وجهة نظر الكيمياء الحياتية هنالك صفة مهمة لمختلف مركبات الزئبق وهي اختلاف الذوبانية في المذيبات القطبية واللاقطبية كذلك لها الف مختلفة تجاه مجموعة (SH)(Sulf hydryl) في مكونات الخلية الحية وهذان العاملان يوضحان بشكل كبير درجة الاختلاف في السمية للمركبات المختلفة . [٥]

ان استنشاق عنصر الزئبق المعدني ليس له تاثير مهم بسبب ضغط بخاره الواطيء وكذلك ايون الزئبق Hg(II) له سمية معتدلة (Moderately) في حين الزئبق العضوي مثل (CH_3Hg) يكون سام جدا .[٦]

ان العامل الاولي الذي يحدد هذه الاختلافات في السمية هو الامتصاص المعوي . فالزئبق المعدني يصورة واسعة يكون غير ممتص نسبة الى طبيعة سائله اللزج اما اللاعضوي فهو جزئي الامتصاص حتى انه يكون غير مهم اما الاشكال العضوية فانها تمتص بصورة سريعة بوساطة الانتشار(Passive diffusion) [٧] ، ان عمليات التعدين والصهر والاستخلاص كما في استخلاص الذهب تساهم في عمليات التلوث البيئي نتيجة لتحرير كميات كبيرة من ابخرة الزئبق [٨]والتطبيقات التجارية لمنتوجات هذه العمليات تضم (ادوات علمية ، معدات كهربائية ، حشوات الاسنان ، انتاج مطهرات ودسكات البطاريات) والتي تسبب تلوث البيئة وكذلك تسمم العاملين بها [٩]ويمكن ان تتطور اعراض الاصابة في العمال الذين يقومون بتصليح هذه الاجهزة (على سبيل المثال اجهزة قياس الضغط).[١٠]

كما يمكن ان يحدث التلوث البيئي من خلال عمليات الشحن والتفريغ التجاري المباشر ، حيث يستقر معظم الزئبق في اعماق البحار وتتناوله الحيوانات في السلسلة الغذائية ويكون بتركيز عالي في الحيوانات المفترسة مثل الفقمات وسمك ابو سيف وكذلك الحيتان[١١] لذلك فان الذين بتناولون هذه الاسماك الملوثة يتعرضون لتسمم مزمن بالزئبق العضوي كما في خليج مينماتا حيث يسبب مرض عصبي يعرف بمرض مينماتا (Minimata Disease)).[١٢]

ان محلول ثنائي كلوريد الزئبق الذي يستخدم منذ (٤٣) سنة في المملكة المتحدة في عملية غسل المعدة لقتل الخلايا السرطانية [١٣]واستخدام المكروكروم المعقم للاطفال [١٤]يؤدي الى حالات التسمم بالزئبق.

قد يحصل تسمما نتيجة للاستنشاق الحاد لبخار الزئبق المعدني والذي يسبب اولا امراض الدماغ .

ومن الاعراض السريرية للتسمم بالزئيق تضم الحمى القشعريرية (Chills fever)، صعوبة التنفس (dyspnea)، الصداع (head ache) بعد ساعات قليلةمن التعرض وهناك اعراض اضافية مثل :الاسهال(Diarrhorn) وضعف الرؤيا (decreased

(Vision) [١٥]والتقيؤ(Vomiting) ،والحالات الحادة تؤدي الى ادمة الرئة (putmonary edema) مع عسر التنفس ،الازرقاق(Cyanosis) .
كذلك تخرش الرئة (التهاب الرئة الكيماوية) ، التهاب القناة الهضمية الشديد ، التهاب الجلد (الاكزيما) كما ان التعقيدات تضم انتفاخ تحت الجلد ، الاسترواح الصدري والموت [١٦].

ان التعرض لجرعات عالية اكثر من المسموح بها سيؤدي الى ظهور الاعراض العصبية كالرعشة والاعراض الجلدية واحتمالية ظهور اعراض الجهاز الهضمي التي تشمل التهاب المعدة والاسهال وتدهور الحالة الصحية للمصاب كفقدان الشهية والنحول العام . كما يحدث التعرض المزمن في مكان العمل وبخاصة في عيادات طب الاسنان [١٧]. اما اعراض وعلامات التسمم بالزئبق المثيلي تكون ناتجة عن الضرر الذي يحصل للجهاز العصبي والذي يتعين بفقدان الاحساسات العصبية لاصابع اليدين والقدمين ،وفي المناطق القريبة من الفم (احساس بالخدراو الدمل paresthasia) ، الترنح اثناء المشي ، التفوه بكلام غير واضح (Slurred Speech) ، ضعف البصر وفقدان السمع ويؤدي التسمم الشديد الى العمى ، الغيبوبة (Comma) ومن ثم الموت وبشكل طبيعي يكون تحمل الجسم من الزئبق في الانسان غالبا مايكون سببه الطعام [١٨]، الملغم السني(Tooth amalgam) [١٩]والمصادر الاخرى مثل الهواء وماء الشرب ، كلها تساهم بشكل فعلي بالحمل الاجمالي فقط في حالة ملوثات الزئبق الموضعية وفي معظم الخضروات والمواد الغذائية من الحيوانات البرية فان تراكيز الزئبق تكون واطئة جدا حتى اقل من حد الكشف (detection limit) للطريقة التحليلية المتبعة (على سبيل المثال ، اقل من (٠,٠٢ ملغم/كغم من الوزن الصافي) [٢٠] وعلى النقيض ، فان بامكان السمك ومنتجاته ان تكون محملة بالزئبق وخاصة بالزئبق المثيلي ، حيث يكون تركيز الزئبق في الاجزاء الصالحة للاكل من هذه الاسماك هو حوالي (١ملغم / كغم) [٢١]. وبذلك يكون الملغم الستي هو الرئيسي لحمل الزئبق ، وان اكثر من (١٠) اسنان محشاة بالملغم قد يرفع تركيز الزئبق اللاعضوي في قشرة الكلية والكبد والدماغ . [١٩]

المواد وطرق العمل

١-المواد الكيمياوية المستخدمة

ا- محلول الزئبق القياسي (١٠٠٠) جزء من المليون جزء .

تـم تحضـيره بتفريـغ محتويـات حاويـة مصـنعة مـن شـركة Fixanal فـي قنينـة حجميـة سـعة ١٠٠٠ مل واكمل الحجم الى العلامة بالماء اللايوني .

واسـتخدم هـذا المحلـول فـي تحضـير المحاليـل المخففـة (١,٢,٥,٥,١٠,٢٠,٣٠,٤٠,٥٠) نانوغرام/مل (ppb) .

ب- كلوريد القصديرH٢O٢. Sncl٢ مزود من شركة BDH

حضر محلول % ٢٠ من محلول Sncl٢ باذابـة ٢٠ غـم مـن مـادة Sncl٢ فـي ٤٠ مل حامض الهيدروكلوريك واكمل الحجم الى ٢٠٠ مل باستعمال الماء اللايوني .

ج-حامض H٢SO٤ المركز من شركة Fluka

تـم اضـافة ٠,٢٥ مـل مـن الحـامض المركـز الـى كـل مـن النمـاذج والمحاليـل القياسـية للحصـول على (١M) للمحلول قيد الدراسة .

د- تم اجراء جميع التحضيرات باستخدام الماء اللايوني Deionized Water

ه-عنصر الذهب عيار (٢٤) بشكل مسحوق من الاسواق المحلية .

٢- الاجهزة المستعملة

ا- جهاز الامتصاص الذري اللهبي نوع

Shimadzu AA-٦٧٠ Spectrophotmeter

ب- منظومة بخار الزئبق البارد نوع Shimadzu –Could Vapour

ج-- جهاز هضم النماذج الغذائية (تصميم مختبري) باستخدام زجاجيات مختلفة .

د- ميزان حساس نوع (Sarturious)

ه- مسخن حراري

٣ – طرق العمل

١-النماذج الغذائية

- تـم اخـذ وزن(٢-١)غـم تقريبـا مـن كـل مـن المـواد الغذائيـة (اللحـوم) ووضـعت فـي قنينـة زجاجيـة(Round Bottom Flask)سـعة ٢٥٠ مـل واضـيف اليـه حجـم ٥ مـل مـن حـامض HNO٣ وتـم تسـخينه لمـدة سـاعة ثـم تبريـده لمـدة ربـع سـاعة ، بعـد ذلـك تـم اضـافة ١,٥ مـل مـن حـامض H٢SO٤ وثـم تسـخينة لمـدة نصـف سـاعة ثـم تبريـده لمـدة ربـع سـاعة ثـم اضـافة ٣مـل حـامض HNO٣ وثـم تسـخين لمـدة نصـف سـاعة ثـم تبريـده ثـم اضافة ٢مل من H٢O٢ وثم تسخين لمدة نصف ساعة ثم يبرد يرشح لغرض القياس .

٢- نماذج المياه –

تـم ترشـيح الميـاه الصـناعية وميـاه النهـر والشـرب باسـتخدام ورق ترشـيح نـوع (٤٢ Batman)وتخفيـف النمـاذج باسـتخدام ١ حـامض النتريـك لعـدم حصـول النمـو البكتيري للنماذج اثناء عملية الخزن .

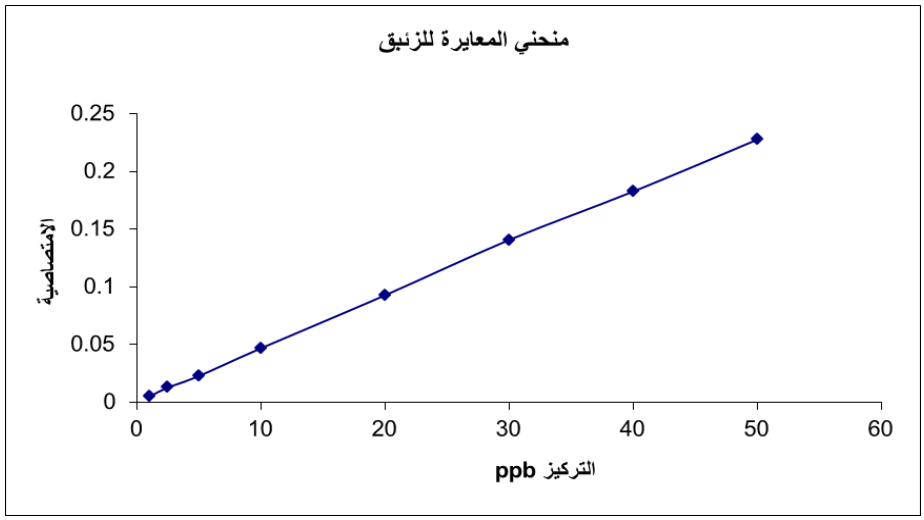
النتائج والمناقشة

تـم اسـتخدام الظـروف العمليـة المدرجـة فـي الجـدول رقـم (١) فـي تعيـين تركيـز عنصـر الزئبـق فـي النمـاذج قيد الدراسـة ومـن خـلال تحضـير منحنـي المعـايرة الشـكل رقـم (١) تـم الحصـول علـى المعطيـات التحليليـة المبينـة فـي الجـدول رقـم (٢) تـم اسـتثمار خـط المعـايرة قـي ايجـاد تراكيـز المـواد قيـد الدراسـة وكانـت كمـا مبينـة فـي الجـدول رقـم (٣).

ومـن خـلال مـا سـبق تبـين امكانيـة وافضـلية اسـتخدام منظومـة بخـار الزئيـق البـارد وحسـب الظـروف التـي وردت فـي الجـدول رقـم (١) فـي تعيـين عنصـر الزئبـق فـي النماذج الغذائية ونماذج المياه وبدقة عالية .

جدول رقم (١) الظروف التي وردت في تعيين عنصر الزئبق في النماذج

الظروف الالية	الوحدة
Wavelength	253.7nm
Silit	0.7 nm
Light Source	Hallow Cathode Lamp
Conc. Of $Sncl_2$	20%
Conc. Of H_2SO_4	1M
End Volum	25ml
Time	5 min



الشكل(١) منحني المعايرة لعنصر الزئبق

جدول رقم (٢)

المعطيات	القيمة
الحساسية Sensivity	(5ng/ml)
حد الكشف Detection Limit	1ppb
مدى منحني المعايرة	(١-٥٠)ng
الانحراف القياسي	٠,٢%
معامل الارتباط	٠,٩٩٩٨

جدول رقم (٣)

النموذج	معدل التركيز (ppb) لثلاث قراءات قبل وضع شبكة الممتصية	معدل التركيز (ppb) لثلاث قراءات بعد وضع شبكة الممتصية
لحم سمك	6.46	5.95
لحم دجاج	7.00	6.46
لحم بقر	4.44	3.94
مياه صناعية حامضية	٢,٢٩	2.06
مياه صناعية متعادلة	2.15	1.55
مياه صناعية قاعدية	1.72	1.50
ماء صدرالقناة	2.79	2.47
ماء شرب محافظة كربلاء	1.93	1.72
ماء شرب منطقة الثورة	1.72	1.50
ماء شرب محافظة الحلة	1.93	1.72

المصادر

1-Braz.arech.biol.technol,vol.46 no.4 Curitiba Dec.2003.

2-Viorica Alexiu,[a]Elena Chirtop,[b]Luminita Vladeseu,[c]and Mihai Simion[d], Acta Chim.Slov.2004,51,361-372.

3-Mitsutoshi TAKAYA[1*],Jee Yee Yenn JOENG[2],Nobuo ISHIHARA[3**], Fumio SERITA[1] and Norihiko KOHYAMA[1]***,Indusral Health 2006, 44, 287-290.

4-Pilar Vinas,Mercedes Pardo-Martinez,Ignaeio Lopez-Garcia and Manuel Hernandez- Cordoba*,J.Anal,At,Spectrom,2001,16,633-637.

5-World Health Organization,Environmental Health Criteria(1991) :" Inorganic Mercury",118Geneva,.

6-Watanabe C,Saoh H,(1996)"Evolution of our understandir of methyl mercury as health",Environ Health perspect,104(Suppl 2):367.

7-Mottet NK,Vanter ME,Charleston JS,et al.(1997)"Metabollam of Metabollam of methyl mercury in the brain and its toxic significance."Met Ions Biol Syst.,34:371.

8-Snodgrass W,Sullivan JB Jr and Rumack BH.:(1981)JAMA.,246:1929-1931.

9-Key MM,Henscel Af and Butler J.(1977):Occupational Diseases." A Guide to Their Recognition.Washington DC,US Department of Health Education and Welfare,.,pp370-73.

10-Wide C(1986)Br Med J.,293:1409-1410.

11-Hammond AL(1971)Science.,171:788-789.

12-McAlpine D,Araki S(1958)Lancet.,2:629-631.

13-Laundy T,Adam A and Kershaw JB.(1984)Br Med J.,289:96-98.

14-Yeh T-F, Pildes RS and firor RS,(1978)Lancet.,1:210.

15-Jung. RC.Aaronson J:(1980)West,J Med.,132:539-543.

16-Moutinho,ME,Tompkins AL and Rowiand TW,(1981)Am J Dis Child., 135:42-44.

17-Stopfora W,(1983)JAMA.,250:822.

18-World Health Organization,Environmental Health Criteria: (1990)" Methyl mercury,"101 Geneva,.

19-G.Drasch,I.Schupp,and G.Riedl,Dtsch.(1992)Zahnard.,Z.,47,490.

20-Zentrale Erfassungs-und Bewertungsstelle fur Umweltehemikalien des Bundessgesundheitsamtes ,(1991)"Bundesgesundhbl".,34,226.

21-M.Berlin"In Toxicology of Metals "Vol.3(U.S.Environmental protection Agency ,ed.),Cmcinnau. Ohio,pp.208-324.