

بررسی میزان سرب و قلع در عسل‌های تصفیه شده، تصفیه نشده و موم‌دار استان زنجان

سمیرا نبی‌لو^۱، عباسعلی مطلبی^۲، حسین شیخ‌لویی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، مراغه، ایران

۲. استاد گروه بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

۳. استادیار گروه شیمی و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، مراغه، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: Samiranabilou@gmail.com

(دریافت مقاله: ۹۵/۹/۲۲ پذیرش نهایی: ۹۶/۳/۳۱)

چکیده

در میان آلاینده‌های زیست‌محیطی، فلزات سنگین از جمله خطرناک‌ترین آلاینده‌ها هستند که دارای اثرات زیست‌محیطی عمده‌ای می‌باشند. پژوهش حاضر با هدف تعیین فلزات سنگین سرب و قلع در عسل‌های تصفیه شده، تصفیه نشده و موم‌دار استان زنجان در سال ۱۳۹۴ انجام گرفت. در این پژوهش، تعداد ۳۰ نمونه عسل از استان زنجان به صورت تصادفی از عسل‌های عرضه شده در بازار جمع‌آوری گردید. به منظور تشخیص آلودگی به سرب در نمونه‌های عسل از دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی و به منظور تشخیص آلودگی به قلع از دستگاه جذب اتمی با شعله بر مبنای روش خاکسترسازی استفاده شد. نتایج نشان داد، بیشینه میانگین سرب و قلع به ترتیب ۱۱۶ ppb و ۲۲۱/۲۷ ppm مربوط به عسل موم‌دار بود. مهم‌ترین دلیل آلودگی این عسل‌ها به سرب، وجود کارخانه سرب و روی در استان زنجان و وجود قلع در عسل موم‌دار به دلیل شکل نگهداری آن که در قوطی‌های حلبی (قلع اندود) می‌باشد. همچنین مقایسه میانگین میزان فلزات سنگین عسل با استانداردهای سازمان جهانی بهداشت نیز بیانگر آن بود که میزان فلزات سنگین سرب در سه نوع عسل، کمتر از حد استاندارد (۲۲۰ ppb) و میزان فلز قلع در عسل‌های تصفیه نشده و تصفیه شده، کمتر از حد استاندارد و در عسل موم‌دار نزدیک به میزان استاندارد (۲۵۰ ppm) بود. بنابراین موم‌دار بودن عسل روی میزان سرب و قلع آن تأثیر داشته است. نتایج به دست آمده نشان داد مصرف عسل‌های مورد آزمون استان زنجان برای سلامت عمومی خطری ندارد.

واژه‌های کلیدی: سرب، قلع، عسل

مقدمه

غلظت فلز سرب از حداستاندارد بیشتر بوده است (Mbiri *et al.*, 2011). یافته‌های مطالعه‌ای دیگری نیز نشان داد، سرب، کادمیوم، آرسنیک و کبالت در عسل‌های استان تهران، در وضعیت زیر حد تشخیص دستگاه قرار داشتند (Bahrini *et al.*, 2005). سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر سلامتی انسان دارد (Mozafarzogh, 2016)؛ اختلال بیوستتر هموگلوبین و کم‌خونی، افزایش فشارخون و آسیب‌های کلیوی از جمله عوارض منفی افزایش غلظت سرب در بدن می‌باشند (Mozafarzogh, 2016) و تداخل و جذب طولانی‌مدت قلع، باعث بروز عوارضی هم‌چون کم‌خونی، کندی‌رشد و اختلال در عملکرد کبد می‌گردد (Jelinek, 1982). بنابراین افزایش راندمان کمی و کیفی عسل و سایر تولیدات کندو و نزدیک ساختن مشخصات و خصوصیات آن‌ها به استانداردهای جهانی، علاوه بر تأمین بهداشت عمومی سبب افزایش مصرف داخلی نیز خواهد شد. لذا با توجه به اهمیت این موضوع، مطالعه حاضر به تعیین میزان فلزات سنگین سرب و قلع در سه نوع عسل تصفیه‌شده، تصفیه‌نشده و موم‌دار استان زنجان در سال ۱۳۹۴ پرداخته است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، از سه نوع عسل مختلف استان زنجان شامل ۱۰ نمونه عسل تصفیه‌شده، ۱۰ نمونه عسل تصفیه‌نشده و ۱۰ نمونه عسل موم‌دار از تیرماه تا شهریور ۱۳۹۴ به‌صورت تصادفی و در شرایط یکسان نمونه‌برداری شده است. عسل‌های تصفیه‌نشده و عسل‌های موم‌دار به‌صورت تصادفی از بازار و

عسل ماده شیرین طبیعی تولیدشده به‌وسیله زنبورهای عسل می‌باشد که در حقیقت حاوی شهد گل‌ها و مواد دفعی ناشی از مکیدن بخش زنده گیاهان توسط حشرات است (Piran *et al.*, 2015) ترکیب شیمیایی عسل تقریباً ۸۰ درصد کربوهیدرات (۳۵ درصد گلوکز، ۴۰ درصد فروکتوز، ۵ درصد ساکارز) و ۲۰ درصد آب می‌باشد (saadatmand, 2011; Garcia *et al.*, 2003) از آنجایی که زنبور عسل پیوسته در محدوده‌ای به وسعت ۷ کیلومتر مربع در معرض آلوده کننده‌های محیطی قرار می‌گیرد لذا احتمال آلودگی آن با فلزات سنگین بسیار بالاست. این عناصر ممکن است از منابع خارجی مانند مراکز ذوب فلزات، ضایعات پخش شده در محیط، عملیات متالورژی و استخراج فلزات، سرب ناشی از سوختن بنزین، اقدامات نادرست تولیدکنندگان عسل در حین تولید، استفاده از کودهای حاوی کادمیوم و جیوه و در نهایت حشره‌کش‌های حاوی آرسنیک، باشند که به عسل راه پیدا می‌کند (Bilandzic *et al.*, 2011). بنابراین فرآورده‌های زنبور عسل به‌عنوان موادی طبیعی، سالم و پاک، در محیط‌های آلوده به مواد مختلف تولید می‌شوند (Garcia *et al.*, 2003) و در این میان، تعیین محتوای فلزات سنگین در عسل برای کنترل کیفیت عسل به عنوان یک ماده غذایی با ترکیب پیچیده، حائز اهمیت است (Pohl, 2009). یافته‌های مطالعه‌ای در ترکیه نشان داد، نمونه‌های عسل عاری از مس و کادمیوم، منگنز، آهن، منیزیم و نیکل نبودند، اما مقدار آنها زیر سطح مجاز یافت شد (Erbilir *et al.*, 2005). یافته‌های مطالعه‌ای در مورد عسل‌های کنیا نشان داد، میزان

- هضم نمونه اولیه و تهیه محلول برای جداسازی قلع - حدود ۲۰ گرم از نمونه با استفاده از ترازوی آزمایشگاهی در ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری توزین و به منظور خشک شدن داخل آون ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. مقدار ۳۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ، داخل ارلن مایر محتوی نمونه اضافه شد و به منظور هضم اولیه، ارلن مایر روی هیتز به آرامی و بدون این که نمونه بیش از حد کف کند، در زیر هود به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده شد تا حجم باقی مانده به حدود ۳ الی ۶ میلی لیتر برسد. بعد از برداشتن نمونه از روی هیتز، ۲۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ اضافه شد و حدود ۱۵ دقیقه به آرامی حرارت داده شد تا ضربه زدن یا تکان های ناشی از خروج گاز کلر متوقف گردد و حجم باقی مانده به حدود ۱۰ الی ۱۵ میلی لیتر برسد، سپس به آن حدود ۴۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر بدون یون اضافه و محتویات به داخل بالن حجمی با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر انتقال داده شد. مقدار ۱ میلی لیتر محلول کلرید پتاسیم به محتویات داخل بالن اضافه شد تا خنک شود. محتویات داخل بالن با مقداری آب دوبار تقطیر بدون یون رقیق گردید و با استفاده از کاغذ صافی معمولی داخل بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری دیگری، صاف شد و در پایان بالن با آب دو بار تقطیر بدون یون به حجم رسانده و همگن گردید (ISIRI, 9265/2008).

برای رسم منحنی کالیبراسیون از محلول های با غلظت مشخص استفاده شد و میزان جذب نوری نمونه های عسل، اندازه گرفته شد و براساس منحنی کالیبراسیون، غلظت عناصر سرب و قلع در محلول

عسل های تصفیه شده با برندهای مختلف از سوپرمارکت های داخل شهر خریداری شد و بعد از آماده سازی نمونه ها، اندازه گیری سرب و قلع با دستگاه جذب اتمی، انجام گرفت. آماده سازی و اندازه گیری سرب و قلع بر مبنای استاندارد ملی ایران صورت گرفت (ISIRI, 9266/2008; ISIRI, 9265/2008). در پایان نتایج داده های سه نوع عسل با استفاده از روش آماری ANOVA با یکدیگر مقایسه شد.

- هضم نمونه اولیه و تهیه محلول برای جداسازی سرب ابتدا مقدار ۲۰ گرم از هر کدام از نمونه های عسل داخل یک بوته چینی با ترازوی آزمایشگاهی وزن و به منظور خشک کردن، بوته در داخل آون، روی هیتز در محدوده دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. برای خاکسترسازی، بوته داخل کوره با دمای اولیه ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. به تدریج دمای کوره با تغییر دمای ۵۰ درجه سلسیوس در هر ساعت تا دمای حداکثر 500 ± 50 درجه سلسیوس افزایش یافت و بوته ها حداقل به مدت ۸ ساعت در این دما قرار داده شد. بعد از تبدیل کامل نمونه به خاکستر، مقدار ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۶ مولار داخل بوته اضافه شد، به طوری که تمام محتویات خاکستر داخل بوته به اسید آغشته گردید. با قرار دادن بوته روی هیتز، اسید اضافه شده، تبخیر و به منظور حل نمودن محتویات باقی مانده داخل بوته، مقدار ۱۰ الی ۳۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۱ مولار به آن اضافه شد، به طوری که تمام محتویات به اسید آغشته گشتند. سپس با وسیله ای نظیر میله شیشه ای، محلول داخل بوته مخلوط شد تا محتویات داخل بوته کاملاً در اسید حل گردند. محلول به دست آمده در یک بالن ژوژه به حجم رسانده شد (ISIRI, 9266/2008).

نمونه تعیین شد (ISIRI, 9265, 9266/2008). غلظت هر عنصر، طبق فرمول زیر محاسبه گردید:

$$\text{مقدار غلظت عنصر} = \frac{\text{مقدار حجم محل نمونه} \times \text{مقدار متوسط غلظت عنصر} - \text{مقدار غلظت عنصر}}{\text{مقدار نمونه برحسب گرم}}$$

یافته‌ها

دیگر است. با توجه به مقدار t به دست آمده می‌توان بیان نمود، بین میزان سرب موجود در نمونه غسل‌های مورد مطالعه با مقدار استاندارد تعریف شده سرب در محصول غسل، تفاوت معنی‌داری وجود دارد. بنابراین میزان فلز سرب در انواع غسل‌های مورد مطالعه در استان زنجان از حد استاندارد مجاز پایین‌تر است.

جدول (۱) نتایج مربوط به توزیع سرب در نمونه‌های مختلف غسل را نشان می‌دهد. مقایسه میانگین میزان سرب در نمونه‌های مختلف غسل تصفیه نشده، موم‌دار و تصفیه شده نشان می‌دهد که میزان سرب در غسل‌های موم‌دار بیش از نمونه غسل‌های

جدول (۱) - مقایسه میزان سرب در نمونه‌های مختلف غسل با میزان استاندارد سرب

نوع غسل	تعداد	میانگین	انحراف معیار	t	Sig	میزان استاندارد
تصفیه نشده	۱۰	۹۴/۱	۶۵/۳۷	۵/۱۲	۰/۰۰۱	
موم‌دار	۱۰	۱۱۶	۱۱۲/۲۵	۲/۳۷	۰/۰۴۲	۲۰۰ ppb
تصفیه شده	۱۰	۸۵/۹۵	۹۹/۹۳	۳/۶۱	۰/۰۰۶	

غسل‌های تصفیه نشده و تصفیه شده با مقدار استاندارد تعریف شده قلع در محصول غسل، تفاوت معنی‌داری وجود دارد. بنابراین میزان فلز قلع در غسل‌های تصفیه نشده و تصفیه شده، از حد استاندارد بسیار پایین‌تر و در مورد غسل موم‌دار، نزدیک به میزان استاندارد است.

جدول (۲) نتایج توزیع قلع در نمونه‌های مختلف غسل را نشان می‌دهد. میانگین میزان قلع در نمونه‌های مختلف غسل تصفیه نشده، موم‌دار و تصفیه شده نشان می‌دهد که میزان قلع در غسل‌های موم‌دار بیش از نمونه غسل‌های دیگر است. با توجه به مقدار t به دست آمده، می‌توان بیان نمود، بین میزان قلع موجود در نمونه

جدول (۲) - مقایسه میزان قلع در نمونه‌های مختلف غسل و مقایسه آن با میزان استاندارد قلع

نوع غسل	تعداد	میانگین	انحراف معیار	t	sig	میزان استاندارد
تصفیه نشده	۱۰	۱۸/۶۲	۱۲/۳۹	۵۹/۰۵	۰/۰۰۰	
موم‌دار	۱۰	۲۲۱/۲۷	۵۸/۸۸	۱/۵۴	۰/۱۵۷	۲۵۰ ppm
تصفیه شده	۱۰	۲۱/۴۶	۸/۶۰	۸۳/۹۹	۰/۰۰۰	

بحث و نتیجه‌گیری

عسل می‌تواند توسط توسط فلزات سنگین آلوده شود (Mahmodi et al., 2015). به دلیل برخورداری از خاصیت تجمع‌پذیری، عدم تجزیه‌پذیری و نیز مقاومت در برابر تغییرات بیولوژیک، پس از ورود به محیط قادرند در چرخه حیات به حرکت خود ادامه دهند و به تدریج در بافت‌های چربی ذخیره شده و از این راه موجب بروز بیماری و ایجاد اثرات ژنتیکی در موجودات زنده شوند (Wang, 2006).

بر اساس قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، میزان دریافت قابل تحمل و روزانه موقتی (PTDI) برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن بدن برای سرب $0/0036$ (Mahmodi et al., 2015) و مقدار مجاز قلع وارد شده به بدن از طریق مواد غذایی و نوشیدنی‌ها $0/2$ میلی‌گرم در روز می‌باشد (Jelinek, 1982). اگر غلظت سرب و قلع به ترتیب بیش از 200 ppb و 250 ppm باشد، می‌توان عسل را آلوده به سرب و قلع دانست. پژوهش انجام گرفته بر روی نمونه عسل‌های ارومیه نشان داد، عسل‌های جمع‌آوری شده با کیفیت خوبی از نظر محتویات فلز بودند (Saghaei et al., 2012). یافته‌های مطالعه‌ای نشان داد، میزان سرب در عسل‌های استان چهارمحال بختیاری کمتر از محدوده مجاز استانداردهای WHO می‌باشد (Moshtagi and Vakilzadeh, 2009). هم‌چنین تعیین فلزات سنگین عسل در ترکیه نشان داد، در نمونه‌های عسل این منطقه، مقدار فلزات سنگین زیر

سطح مجاز است (Erbilir and Ozlem, 2005)، از ایت حیث یافته‌های تحقیق حاضر با نتایج بررسی‌های دیگر هم‌خوانی دارد.

طبق نتایج مطالعه، عسل‌های موم‌دار بیش از نمونه‌های دیگر حاوی سرب بودند که می‌توان آن را ناشی از نگهداری عسل در ظروف فلزی و ترکیبات شیمیایی موم دانست (Bonyadian et al., 2012). اما مهم‌ترین دلیل آلودگی این عسل‌ها به فلز سرب، وجود کارخانه سرب و روی زنجان می‌باشد. هم‌چنین نشان داده شد، میزان قلع در عسل‌های موم‌دار نزدیک به استاندارد است که می‌تواند به دلیل نوع بسته‌بندی و نگهداری آن در قوطی‌حلبی (قلع اندود) باشد. چون عسل دارای میانگین pH اسیدی ($pH=3/9$) است، در نتیجه به مرور زمان، باعث خوردگی فلز قوطی می‌شود و قلع موجود در آن وارد عسل می‌گردد (Bonyadian et al., 2012). هرچند با استناد به نتایج، مصرف عسل‌های مورد آزمون استان زنجان، برای سلامت عمومی خطری ندارد، پیشنهاد می‌شود با استفاده از پوشش‌های مناسب در قوطی‌های نگهداری عسل با استفاده از قوطی‌های فاقد لحیم، می‌توان مقادیر فلزاتی مثل سرب و قلع را تا حدی کاهش داد.

تعارض منافع

نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

منابع

- Bahraïni, R., Mirhadi, A., Javaheri, D. and Talebi, M. (2006). The study of heavy metals in honey, bee pollen and adult bees body of Tehran province. *Journal of Agricultural Knowledge*, 60: 247. [In Persian]
- Bilandzic, N., Dokic, M. and Sedak, M. (2011). Determination of trace elements in Croatian. *Food Chemistry*, (128): 1160–1164.
- Bonyadian, M., Moshtaghi, H., Nematollahi, A. and Naghavi, Z. (2012). Check the amount of lead, tin, copper and cadmium in canned fish produced in Iran. *Journal of Food Science*, 8(29): 27-32. [In Persian]
- Eby, G.N. (2004). Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers: An interdisciplinary approach. *Research & Management*, 9: (1), 25–40.
- Erbilir, F. and Özlem, E. (2005). Determination of heavy metals in honey in Kahramanmaraş City, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 109(1-3): 181-187.
- Fakhimzadeh, K. and Lodenius, M. (2000). Heavy metals in Finnish honey, pollen and honey bees. *Apiacta*, 35 (2): 85-95.
- Garcia, W.J.C.W., Blessin, G., Inglett, E. and Kwolek, W.F. (2003). Metal accumulation and crop yield for a variety of edible crops grown in diverse soil media amended with sewage sludge. *Environmental Science and Technology*, 15(7): 793-804.
- ISIRI (Institute of Standards and Industrial Research of Iran), (2008). Determination of lead, cadmium, copper, Iron, and zinc - Atomic absorption spectrophotometry. 1st edition, ISIRI No. 9266. [In Persian]
- ISIRI (Institute of Standards and Industrial Research of Iran), (2008). Canned foods- Determination of tin- Using flame atomic absorption spectrophotometric method. 1st edition, ISIRI No. 9265. [In Persian]
- Jelinek, C.F. (1982). Levels of Tin in the United States food supply. *Association of Annals Chemists*, 65(4): 942-964.
- Mahmoudi, R., Gajarbeygi, P. and Emami, J. (2015). Honey contamination with heavy metals in Iran. *Qazvin Journal of Medical Sciences*, 18 (5): 67-70. [In Persian]
- Mbiri, A. Onditi, A. Oyaro, N. and Murago, E. (2011). Determination of essential and heavy metals in Kenyan honey by atomic absorption and emission spectroscopy, *Journal of Agriculture and Technology*, 13(1): 107-113.
- Moshtaghi, H., Vakilzadeh, A. (2009). Levels of some heavy metals in honey produced by Chaharmahal and Bakhtiari province. *Food Chemistry and Toxicology heading the panel. Iranian Veterinary Congress*, COI: THVC15-694. [In Persian]
- Mozafarzogh, M. (2016). Investigation of heavy metals (Hg, Pb) in honey East Azerbaijan and Ardebil states. Professional Ph.D. Thesis, Faculty of Veterinary Medicine, Science and Research Branch, Islamic Azad University. [In Persian]
- Piran, F., Emamifar, A. and Nazemirafee, J. (2015). Investigate the relationship between the accumulation of heavy metals orientation arsenic, lead and selenium in honey Kurdistan province with the amount of these elements in the soil. *National Conference on Advances in Science and Engineering Base, Tehran, Zmynkavy Research Center*. [In Persian]
- Pohl, P. (2009). Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(1): 117-128.
- Saadatmand, J. (2011). *The healing properties of honey*. (1th Edition), Publishing and Printing Institute Parto Vaghee, pp. 46-53. [In Persian]
- Saghaei, S., Ekici, H., Demirbas, M., Yarsan, E. and Tumer, L. (2012). Determination of the metal contents of honey samples from Urmia in Iran. *Faculty of Veterinary Medicine*, 18 (2): 281-284.

- Tarley, C.R.T., Coltro, W.K.T., Matsushita, M. and Souza, N.E. (2001). Characteristic levels of some heavy metals from Brazilian canned sardines (*Sardinella brasiliensis*). Journal of Food Composition and Analysis, (14): 611-617.
- Velayatzadeh Sari, M. and Abdullahi, S. (2011). Review and compare accumulation of mercury, cadmium and lead in muscle and liver Shlj the Karun River. Journal of Animal Ecology. 2(4): 65-72. [In Persian]
- Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. Biotechnology Advances, 24: 427- 451.
- Yang, Y.G., Jin, Z., Bi, X., Li, F., Sun, L., Liu, J. and Fu, Z. (2009). Atmospheric deposition- carried Pb, Zn, and Cd from a Zinc smelter and their effect on soil microorganisms. Pedospher, 19, 422-42.

Determination of lead and tin contents in refined, unrefined and beeswax honey in Zanzan Province

Nabilou, S.^{1*}, Motallebi, A.A.², Sheikhloie, H.³

1. M.Sc Graduate of Food Engineering, Maragheh Branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran
2. Professor of Food Hygiene, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Professor of Food Chemistry and Engineering, Maragheh Branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran

samiranabilou@gmail.com

*Corresponding author' e.mail: samiranabilou@gmail.com

(Received: 2016/12/12 Accepted: 2017/6/21)

Abstract

Among environmental contaminants, heavy metals are the most dangerous pollutants. heavy metals are a major environmental impact. The purpose of present study was to identify Lead and Tin heavy metals in refined, unrefined and beeswax honey in Zanzan Province. In this study, 30 samples of honey were randomly collected from the honey supply at retails of Zanzan province. Determination of Lead and Tin concentrations were applied by graphite furnace atomic absorption spectrometry and flame atomic absorption spectrometry, respectively. According to the results, the highest concentrations of lead and tin were found (116 ppb and 221.27 ppm) in beeswax honey. The reason for the high levels of tin in honey wax is storage of honey in tinned cans. Moreover, the reason for the high contamination of lead in honey samples could be environmental contaminants caused by nearby factories in the region. Comparison of the average heavy metals honey by the standards of the WHO also indicates that lead and tin in all types of tested honey were less than the approved limit (220 ppb). Tin concentration in unrefined and refined honey was less than the standard limit; however, in beeswax honey, it was close to the standard (250 ppm). Besides, beeswax and tin had a remarkable effect on the amount of lead. It was concluded, honey at Zanzan province was wholesome based on Lead and Tin contaminants.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Lead, tin, honey