

دراسة تراكيز العناصر المعدنية في أنواع التونة المعلبة المتوفرة بأسواق

مدينة براك الشاطي ليبيا

فاطمة محمد أبو حليقة¹، جمال إبراهيم الزوي²، سالم عبدالسلام دابي³، الهادي امحمد قتيبيج⁴¹ قسم علوم وتقنية الأغذية، ^{2,3} قسم الغذاء والتغذية كلية علوم الأغذية، جامعة وادي الشاطئ، ليبيا، ⁴ المركز الليبي

لدراسات وابحاث الغذاء والتغذية

elhadi.gunbaej@sabu.edu.ly؛ j.elzwai@wau.edu.ly؛ s.dabi@wau.edu.ly؛ f.abohlega@wau.edu.ly

المخلص (Abstract):

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم مستويات العناصر المعدنية (الكبرى والصغرى والثقيلة) في 15 علامة تجارية من التونة المعلبة المتوفرة في الأسواق المحلية لمدينة براك الشاطي/ ليبيا وهي: (أمريكانا، الجيد، الخمس، الريحان، الصياد، القبطان، المرج، الوفاء، جنزور، حلق الوادي، عافية، غالية، طرابلس، لاكارزا، ومور). تم قياس تركيز بعض العناصر المعدنية الأساسية والثقيلة باستخدام تقنيتي مطيافية الامتصاص الذري ومطياف اللهب، وتم تحليل البيانات إحصائياً عند مستوى معنوية ($P < 0.01$). تراوحت نسبة الرماد الكلي للعينات بين (0.61% - 2.12%) لعينات الريحان والجيد على التوالي، مع وجود فروق معنوية في نسبة الرماد الكلي بين العينات المدروسة. تم تقدير عنصر الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) بواسطة جهاز مطياف اللهب (Flame Photometry)، سجل عنصر الصوديوم (Na) اعلي تركيز (1709 ملجم/كجم) علي أساس الوزن الجاف في عينة الصياد وسجلت عينة حلق الوادي اقل تركيز للصوديوم (314 ملجم/كجم)، بينما تراوح تركيز البوتاسيوم (K) في العينات المدروسة بين (1562 - 2570 ملجم/كجم) علي أساس الوزن الجاف لعينة مور وعينة لاكارزا على التوالي، وتبين من التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية بين العينات في تركيز الصوديوم والبوتاسيوم. وتم تقدير العناصر المعدنية مثل: الحديد (Fe)، الرصاص (Pb)، الزنك (Zn)، الكاديوم (Cd)، الكوبلت (Co)، النحاس (Cu)، بواسطة جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer – AAS) وتم حساب التراكيز للعناصر علي أساس الوزن الجاف، سجل الرصاص (Pb) تركيز تراوح ما بين الأعلى في عينة أمريكانا 0.091 ملجم/كجم والاقل في عينة غالية 0.031 ملجم/كجم، وسجل النحاس (Cu) التركيز الأعلى في عينة الخمس 0.117 ملجم/كجم والأدنى في عينة جنزور 0.01 ملجم/كجم، وتراوح تركيز الزنك (Zn) ما بين 0.041-0.316 ملجم/كجم في عينة أمريكانا وحلق الوادي علي التوالي، وسجل الحديد

(Fe) تركيز بين 7.5 - 37.31 ملجم/كجم التركيز الأعلى في عينة لأكازا والاقل في عينة الجيد، وتراوح تركيز الكوبلت (Co) ما بين (0.032 - 0.123 ملجم/كجم) في عينة غالية وعينة الخمس علي التوالي. سجل عنصر الكاديوم (Cd) تراكيز تراوحت بين 0.052 - 0.158 ملجم/كجم في عينة تن طرابلس وعينة الريحان على التوالي، اظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية عند مستوى معنوية 0.01 بين العينات المدروسة لكل العناصر المذكورة.

الكلمات المفتاحية (Keywords): تونة معلبة، المعادن الثقيلة، الامتصاص الذري، المواصفة القياسية الليبية، السلامة الغذائية.

A Study on Mineral Element Concentrations in Canned Tuna Varieties Available in the Markets of Brak Al-Shati, Libya

Fatima Mohamed Abu Haliqa ¹,

Jamal Ibrahim Al-Zawi ²,

Salem Abdulsalam Dabi ³,

Al-Hadi M'hammed Qanbij ⁴

¹Department of Food Science and Technology; ^{2, 3} Department of Food and Nutrition, Faculty of Food Sciences, Wadi Al-Shati University, Libya; ⁴ Libyan Center for Food and Nutrition Studies and Research.

Abstract:

This study aimed to evaluate the levels of essential minerals (macro, micro, and heavy) in 15 brands of canned tuna available in the local markets of Brak Al-Shati, Libya: (Americana, Al-Jaied, Tuna Al-Khoms, Rayhan, Al-Sayyad, Qubtan, Tuna Al-Marj, Al-Wafa Tuna, Janzour, Halq Al-Wadi, Afia, Ghalia, Tuna Tripoli, Lacasa, and More). The concentration of some essential and heavy minerals was measured using atomic absorption spectrometry and flame spectrometry, and the data were statistically analyzed at a significance level of $P < 0.01$.

The total ash percentage for the studied samples ranged between (0.610% - 2.127%) for Al-Rayhan and Al-Jaied samples, respectively, with significant differences in the total ash percentage among the studied samples.

Sodium (Na) and potassium (K) were determined using flame photometry. Sodium (Na) recorded the highest concentration (1709 mg/kg) on a dry weight basis in the Al-Sayyad sample, while the Halq Al-Wadi sample recorded the lowest sodium concentration (314 mg/kg). Potassium (K) concentrations in the studied samples ranged between (1562–2570 mg/kg) on a dry weight basis for the More and Lacase samples, respectively. Statistical analysis revealed significant differences in sodium and potassium concentrations between the samples.

The concentrations of metallic elements such as iron (Fe), lead (Pb), zinc (Zn), cadmium (Cd), cobalt (Co), and copper (Cu) were also estimated using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The concentrations were calculated based on dry weight. Lead (Pb) concentrations ranged from a high of 0.091 mg/kg in the Americana sample to a low of 0.031 mg/kg in the Ghalia sample. Copper (Cu) concentrations ranged from a high of 0.117 mg/kg in the Al- Khums sample to a low of 0.01 mg/kg in the Janzour sample. Zinc (Zn) concentrations ranged from 0.041 to 0.316 mg/kg in the Americana and Halq al-Wadi samples, respectively. Iron (Fe) concentrations ranged from 7.5 to 37.31 mg/kg, with the highest concentration in the Lacasa sample and the lowest in the Al-Jaied sample. Cobalt (Co) concentrations ranged between (0.032-0.123 mg/kg) in the Ghalia and Al-Khums samples, respectively. Cadmium (Cd) concentrations ranged from 0.052 to 0.158 mg/kg in the Tuna Tripoli and Al-Rayhan samples, respectively. Statistical analysis showed significant differences at the 0.01 level between the studied samples for all the aforementioned elements.

Keywords: Canned tuna, heavy metals, atomic absorption, Libyan standard specification, food safety.

1. المقدمة (Introduction)

تُعد التونة المعلبة من أكثر أصناف الأغذية المعلبة انتشارًا واستهلاكًا حول العالم، إذ يعتمد عليها الناس كمصدر غذائي أساسي في وجباتهم اليومية، لما تتمتع به من سهولة التحضير وتنوع طرق التقديم، الأمر الذي جعلها خيارًا غذائيًا مفضلًا لدى العديد من المستهلكين. وتزداد أهمية هذا المنتج في المناطق التي تعاني من نقص في مصادر البروتين الحيواني وارتفاع في أسعار اللحوم، مما يجعل التونة المعلبة خيارًا اقتصاديًا مناسبًا مقارنةً بالفوائد الغذائية التي تقدمها للمستهلك (FAO, 2016)، كما ساهم التوسع في مصانع تعبئة التونة وزيادة الإنتاج السمكي في توفير هذا المنتج بأسعار معقولة، الأمر الذي عزز من انتشارها الواسع في الأسواق المحلية والعالمية، ودعم جهود الأمن الغذائي المستدام (FAO, 2020a; FAO, 2020b)، وأيضًا زاد الاستهلاك العالمي للأسماك بالتزامن مع تزايد الاهتمام بفوائدها الغذائية والعلاجية (Rajeshkumar & Li, 2018). تُصنف لحوم الأسماك من المصادر الغذائية ذات القيمة البيولوجية العالية، وتتنبأ التونة (*Thunnus spp*) مكانة ريادية كأحد أهم المصادر البروتينية والرافد الاستراتيجي للأمن الغذائي العالمي، حيث توفر

أحماضاً أمينية أساسية ضرورية لبناء الأنسجة ودعم الوظائف الفسيولوجية (FAO, 2022). ويسهم إدراج التونة في النظام الغذائي في تعزيز قيمته التغذوية نظراً لتشابه بروتيناتها مع البروتينات الحيوانية الأخرى من حيث الجودة وسهولة الامتصاص (Gomez-Guillén *et al.*, 2011). تُعرف التونة بقيمتها الغذائية العالية وغناها بالبروتين والدهون الصحية، وتُستخدم في تحضير منتجات متنوعة مثل التونة المعلبة. تواجه صناعة التونة تحديات صحية كبيرة تشمل تسمم الهستامين، التلوث بالزئبق، والسموم السيفغائية. لذلك تُستخدم تقنيات المعالجة الحرارية وغير الحرارية الحديثة للحفاظ على جودة التونة الغذائية وضمان سلامة المستهلك في ظل التحديات البيئية والصحية. (Tan *et al.*, 2025). إن التلوث بالمعادن الثقيلة من أهم تحديات السلامة الغذائية، ورغم أن تعريف المعادن الثقيلة ليس محدداً بدقة، فإنها تُعرف بأنها عناصر ذات كثافة تزيد عن 5 جم/سم³، وتضم الفلزات الانتقالية وبعض أشباه الفلزات (اللانثانيدات والاكثينيدات)، وغالباً ما يُطلق عليها المعادن السامة (Alloway, 2013)، وتنقسم هذه العناصر إلى معادن أساسية كالزنك والنحاس والحديد والبوتاسيوم والصوديوم، والتي تدخل في بناء الإنزيمات (Ali *et al.*, 2021)، ومعادن غير أساسية شديدة السمية مثل الرصاص والكاديوم والكوبلت (Kabata-Pendias, 2011). وتعود التباينات في تراكيز هذه المعادن إلى عوامل بيئية تشمل درجة تلوث المياه والرواسب، والأنشطة الصناعية المتزايدة (Ali *et al.*, 2019; Alloway, 2013). وتكمن خطورة هذه المعادن في قدرتها على التراكم الحيوي في الأنسجة مسببة اضطرابات فسيولوجية خطيرة نتيجة ارتباطها بالأحماض النووية (Jaishankar *et al.*, 2014). ويؤدي استهلاكها بتركيزات تتجاوز الحدود المسموح بها إلى آثار وخيمة تشمل تلف الجهاز العصبي المركزي واعتلال وظائف الكبد والكلية (Balali *et al.*, 2021; Tchounwou *et al.*, 2012; Kabata-Pendias, 2011).

لذلك تهدف هذه الدراسة إلى الاتي: -

- تقدير نسبة الرماد الكلي في عينات التونة المعلبة.
- تقدير نسبة عنصر الصوديوم والبوتاسيوم في عينات التونة المعلبة.
- تقدير تركيز المعادن الثقيلة الموجودة في بعض أنواع التونة المعلبة.
- مقارنة نتائج الدراسة بما تنص عليه المواصفات الليبية القياسية للتونة المعلبة.

2. المواد والطرق (Materials & Methods)

1.2. المواد (Materials)

تم جمع (15) علامة تجارية من التونة المعلبة تحمل أسماء تجارية مختلفة والتي تم الحصول عليها بطريقة عشوائية من أسواق مدينة براك بواقع ثلاث مكررات بثلاث تواريخ مختلفة لكل علامة تجارية وكان مجموع العينات (45) علب، خلال الفترة من منتصف نوفمبر/2024م الي نهاية يناير/2025م، والعينات موضحة بالجدول الاتي: -

2.2. الأدوات المستخدمة: -أولا: الأدوات والمواد اللازمة لاختبار الرماد (Ash Content)

1. موقد حرق (Muffle Furnace) قادر على الوصول لدرجات حرارة عالية (550 - 600 درجة مئوية).
2. أجناف خزفية (Porcelain Crucibles) تتحمل الحرارة العالية جداً.

جدول (1) يبين بيانات العلامات التجارية لعينات التونة المعلبة وبلد الإنتاج: -

ت	العلامة التجارية	محلل التعبئة	البلد المنتج
1.	أمريكانا	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
2.	جنزور	زيت الذرة	ليبيا
3.	الجيد	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
4.	حلق الوادي	زيت زيتون	تونس
5.	الخميس	زيت دوار الشمس	تونس
6.	الريحان	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
7.	الصياد	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
8.	طرابلس	زيت دوار الشمس	تونس
9.	عافية	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
10.	غالية	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
11.	القبطان	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
12.	لاكازا	زيت زيتون	البرتغال
13.	المرج	زيت دوار الشمس	تونس
14.	مور	زيت عباد شمس + محلل ملح	تايلاند
15.	الوفاء	زيت زيتون + محلل ملح	ليبيا

3. سخان كهربائي (Hot Plate) لعملية الحرق الأولي (Pre-ashing) حتى يتوقف الدخان قبل إدخالها الفرن.

4. مجفف (Desiccator) لتبريد الأجناف بعد الحرق.

5. ملقط أجناف طويل (Crucible Tongs).

1.2.2. المواد اللازمة لقياس البوتاسيوم والصوديوم (Flame Photometry):

- جهاز مطياف اللهب (Flame Photometer).
- غاز الوقود (Fuel Gas) مثل غاز البروبان أو البيوتان، مع ضاغط هواء (Air Compressor).

• محاليل قياسية (Standard Solutions) محاليل مركزة لكل من الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) لتحضير المنحنى القياسي.

• دوارق حجمية (Volumetric Flasks) لتحضير التخفيفات بدقة.

• ماء منزوع الأيونات (Deionized Water) أساسي جداً لتجنب أي تداخل في القراءات.

2.2.2. المواد اللازمة لقياس العناصر المعدنية (Atomic Absorption – AAS)

• جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer).

• لمبات الكاثود المجوف (Hollow Cathode Lamps) لمبة خاصة بكل عنصر مراد قياسه (رصاص، كاديوم، إلخ).

• أحماض مركزة (Concentrated Acids) مثل حمض النترك (Nitric Acid) وحمض الهيدروكلوريك لعملية "هضم العينة".

• غازات التشغيل: مثل غاز الأسيتيلين (Acetylene) والهواء المضغوط، أو أكسيد النيتروز.

• محاليل قياسية معتمدة (Certified Reference Standards) لكل عنصر معدني.

• أنابيب هضم (Digestion Tubes) تتحمل الحرارة والأحماض.

3.2. الطرق (Methods)

1.3.2. التحاليل الكيميائية: -

1.1.3.2. تقدير الرماد الكلي: Determination of Total Ash

استخدام طريقة الحرق لتحديد محتوى الرماد الكلي في العينات. حيث تحرق العينة في فرن الترميد

عند درجة حرارة 550°م وفقاً للمواصفات القياسية مثل AOAC 923.03 و ISO 936.1998

حتى تتحول المادة العضوية إلى رماد. وتم تقدير نسبة الرماد حسب الخطوات الآتية:

2.1.3.2. تحضير العينة:

أخذ عينات ممثلة من التونة المعلبة حوالي (5 جم) لكل نوع بعد تصفيتها جيداً من السوائل. تجفيف

العينات أولاً في فرن التجفيف عند درجة حرارة 550°م لمدة 4 ساعات حتى أُزيلت الرطوبة الزائدة.

3.1.3.2. تحضير البوتقة:

وزن البواتق الفارغة بعد تنظيفها وتجفيفها جيداً ورُمز لها بالرمز (A₁). وضعت العينات الجافة في

البواتق المخصصة لها ووُزنت مجدداً ورُمز لها بالرمز (A₂).

4.1.3.2. الحرق (الترميد):

إجراء عملية حرق أولي للعينات بوضعها على سخان كهربائي (Hot Plate) لحين توقف الدخان المنبعث من العينات. وُضعت البواتق في الفرن عند 550°م لمدة 6 ساعات وهذه عملية الحرق النهائي للحصول على رماد.

بعد انتهاء الحرق، أُخرجت البواتق بحذر باستخدام الملقط وتركزت لتبرد في المجفف الهوائي.

5.1.3.2. الوزن النهائي:

وُزنت كل بوتقة مع الرماد الناتج وسُجّلت القراءة ورُمز لها بالرمز (A₃)

6.1.3.2. حساب نسبة الرماد:

حُسبت نسبة الرماد باستخدام المعادلة:

$$\% \text{ للرماد الكلي} = \text{وزن الرماد الكلي} / \text{وزن العينة} \times 100$$

حيث:

$$A_1 = \text{وزن البوتقة الفارغة.}$$

$$A_2 = \text{وزن البوتقة} + \text{العينة قبل الحرق.}$$

$$A_3 = \text{وزن البوتقة} + \text{الرماد بعد الحرق.}$$

4.2. تقدير عنصري الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) بواسطة جهاز مطياف اللهب (Flame

Photometry): تعتمد هذه الطريقة على الانبعاث الذري (Atomic Emission) عندما تم

إدخال عينة تونة مهضومة (في صورة سائل) إلى لهب درجة حرارته عالية، حسب الطريقة المشار

إليها في (AOAC, 2005).

5.2. تقدير العناصر المعدنية بواسطة جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption

Spectroscopy – AAS): تعتمد هذه الطريقة على مبدأ امتصاص الذرات الحرة للعنصر في

حالته المستقرة لإشعاع ضوئي ذو طول موجي محدد ناتج عن مصباح الكاثود المجوف (HCL)

الخاص بكل عنصر، وفق الطريقة المشار إليها في (AOAC, 2005).

6.2. التحليل الإحصائي: -

خُللت البيانات إحصائياً باستخدام نظام التحليل الإحصائي SPSS لتقييم الفروق بين تراكيز

العناصر المعدنية في العلامات التجارية المختلفة للتونة المعلبة. طُبّق تحليل التباين أحادي الاتجاه

(One-Way ANOVA)، واستخدم اختبار دنكن (Duncan's Multiple Range Test) للمقارنات المتعددة لتحديد الدلالة الإحصائية بين المتوسطات عند مستوى معنوية ($p < 0.01$)، وغُبر عن النتائج في الجداول كمتوسط حسابي $\pm$ الانحراف المعياري ($\text{Mean} \pm \text{SD}$).

7.2. طريقة العمل: -

1.7.2. أولاً: طريقة تحضير العينة للاختبار:

قبل تحضير العينة تم تعريضها لعملية تجفيف تمت بطريقة وضعها في فرن التجفيف عند درجة حرارة 105°C ولمدة 6 ساعات حتى الوصول إلى وزن ثابت وثُركت العينات لتبرد في مجفف هوائي (Desiccator) لمدة 30 دقيقة لمنع امتصاص الرطوبة من الجو من ثم أُجري لها عملية طحن دقيق وناعم للحصول على مسحوق ناعم من التونة الجافة، ثم أُجريت عليها سلسلة الخطوات التالية لتصبح مهضومة وجاهزة لقياس تركيز العناصر المعدنية بها بكلتا الجهازين كلا وفق طريقة عمله وكانت خطوات التحضير كالتالي: -

1. تم وزن ما يقارب 1.0 جرام من مسحوق التونة المجففة مسبقاً والمطحونة بدقة باستخدام ميزان تحليلي حساس.
2. تم نقل العينة الموزونة إلى دورق هضم زجاجي نظيف وجاف.
3. تمت إضافة 10-20 مل من حمض النيتريك المركز (HNO_3) بتركيز عالي النقاء إلى العينة.
4. تم التسخين بجهاز السخان الكهربائي لمدة 10 دقائق، ومن ثم ترك العينة لتبرد.
5. تم إضافة 10-15 مل حامض كبريتيك مركز تم تسخين المزيج باستمرار حتى توقف انبعاث الأبخرة البنية تماماً ثم تم التبريد.
6. تم إضافة 5-10 مل حامض نيتريك مركز وتم الاستمرار في عملية الهضم حتى استقرار لون المحلول وتحوله إلى سائل شفاف رائق، مما يشير إلى اكتمال هضم المادة العضوية.
7. تم ترك المحلول ليبرد تماماً في درجة حرارة الغرفة.
8. تم نقل المحلول المهضوم كمياً إلى دورق حجمي سعة 50 مل بإضافة الماء المقطر (Deionized Water) حتى الوصول إلى العلامة المحددة على الدورق.
9. تم ترشيح المحلول باستخدام ورق ترشيح عديم الرماد للتخلص من أي رواسب غير مهضومة قد تسد جهاز مطياف اللهب.

10. تم تحضير عينة فراغ (Blank samples) بوضع نفس الحجم من الأحماض المستخدمة وتطبيق نفس الخطوات من تسخين وترشيح دون إضافة مسحوق العينة وذلك بغرض تصفير جهاز الامتصاص الذري وضمان دقة النتائج.

2.7.2. ثانياً: تقدير عنصري الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) بواسطة جهاز مطياف اللهب: تم التقدير بواسطة جهاز مطياف اللهب (Flame Photometer 410) طراز Corning، تعتمد هذه الطريقة على الانبعاث الذري (Atomic Emission) عندما تم إدخال عينة تونة مهضومة (في صورة سائل) إلى لهب درجة حرارته عالية، حسب الطريقة المشار إليها في (A.O.A.C, 2005). العينة المهضومة تم الحصول عليها بعملية الهضم الرطب (Wet Digestion) باستخدام أحماض قوية مثل حمض النيتريك لتحويل المادة العضوية في التونة إلى محلول مائي صاف يحتوي على الأيونات المعدنية، ثم إجراء تحليل كمي حسب قانون بير - لامبرت في تطبيقات الانبعاث، بعد ذلك إجراء معايرة، تستند هذه الطريقة على المواصفات القياسية مثل طريقة رقم AOAC 969.23 و ISO 8070.

• خطوات الاختبار

- تم تشغيل جهاز مطياف اللهب وضبط تدفق غاز الوقود والهواء للحصول على لهب أزرق مستقر.
- تمت معايرة الجهاز باستخدام سلسلة من المحاليل القياسية (Standard Solutions) بتركيزات معلومة للصوديوم والبوتاسيوم لرسم منحنى المعايرة.
- تم تصفير الجهاز باستخدام الماء المقطر (Blank) لضمان دقة القراءات.
- تم حقن عينة التونة المهضومة في الجهاز، حيث تم قياس شدة الضوء المنبعث (Emission Intensity) عند الطول الموجي الخاص بالصوديوم (الأصفر) والبوتاسيوم (البنفسجي).

• الحسابات (Calculations)

تُحسب نسبة العناصر في عينة التونة بناءً على قراءة الجهاز (Intensity) وتحويلها إلى تركيز (ppm) باستخدام منحنى المعايرة، مع مراعاة أوزان العينة وأحجام التخفيف: يتم حساب تركيز عنصري الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) في العينة الأصلية وفقاً للقانون التالي المعتمد على شدة الانبعاث الضوئي:

$$C(ppm) = \frac{R_{\text{flame}} \times V \times DF}{W}$$

- C : تركيز الصوديوم أو البوتاسيوم في العينة مقدراً بوحدة (مجم/كجم).
- $R_{\text{(Flame)}}$: تركيز العنصر في المحلول (مجم/لتر) المستخرج من المنحنى القياسي للجهاز بناءً على شدة الانبعاث.
- V : الحجم النهائي للمحلول المرشح وهو (0.05 لتر).
- DF : معامل التخفيف المستخدم لضبط شدة اللهب ضمن نطاق الجهاز.
- W : الوزن الأصلي للعينة المطحونة وهو (0.001 كجم).

3.7.2. ثالثاً: تقدير العناصر المعدنية:

تم التقدير بواسطة جهاز مطياف الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer – AAS) طراز (2380)، تعتمد هذه الطريقة على مبدأ امتصاص الذرات الحرة للعنصر في حالته المستقرة لإشعاع ضوئي ذو طول موجي محدد ناتج عن مصباح الكاثود المجوف (HCL) الخاص بكل عنصر، وفق الطريقة المشار إليها في (A.O.A.C, 2005). بعد عملية الهضم الرطب (Wet Digestion) باستخدام أحماض قوية مثل حمض النيتريك لتحويل المادة العضوية في التونة إلى محلول مائي صاف يحتوي على الأيونات المعدنية، تستند هذه الطريقة على المواصفات القياسية رقم **AOAC 969.23** وبالإسترشاد ببروتوكول الجهاز المعتمد في مواصفة **ISO 8070** للقياس باستخدام مطيافية الامتصاص الذري (AAS).

1.3.7.2. خطوات الاختبار

1.1.3.7.2. التحضير المسبق للجهاز:

- تم اختيار وتركيب مصباح الكاثود المجوف (Hollow Cathode Lamp) الخاص بالعنصر المراد تقديره (مثل: مصباح الحديد للحديد، ومصباح الزنك للزنك وهكذا).
- تم ضبط الطول الموجي (Wavelength) وقوة تيار المصباح وفقاً للمواصفات المذكورة في كتيب التشغيل الخاص بالجهاز.
- تم إشعال اللهب باستخدام خليط من غاز الأسيتيلين والهواء (Air-Acetylene Flame)، وتم ضبط معدل تدفق الغازات لضمان أعلى حساسية للامتصاص.

2.1.3.7.2. المعايرة والتقييس (Standardization)

- تم تحضير محلول قياسي أم (Stock Solution) بتركيز 1000 جزء في المليون (ppm)، ومنه تم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية بتركيزات منخفضة متسلسلة.
- تم قياس المحاليل القياسية وتم رسم منحنى المعايرة (Standard Calibration Curve) الذي يوضح العلاقة بين قيمة الامتصاص (Absorbance) والتركيز.
- تم استخدام محلول البياض (Blank) لتصفير الجهاز وضبط خط الأساس.

3.1.3.7.2. تحليل عينة التونة المهضومة:

- تم سحب العينة السائلة (التي تم هضمها مسبقاً بحمض النيتريك) عبر وحدة التذير (Nebulizer) لتحويلها إلى رذاذ داخل اللهب.
- تم تسجيل قيمة الامتصاص الناتج عن مرور الضوء عبر سحابة الذرات الحرة في اللهب.
- تمت إضافة مواد كابحة للتداخل (Interference Suppressants) عند الضرورة (مثل إضافة كلوريد اللانثانوم عند قياس الكالسيوم) لمنع التداخلات الكيميائية، وذلك حسب توصيات ISO 8070.

4.1.3.7.2. الحسابات (Calculations)

- تم استخراج تركيز المعدن في المحلول من منحنى المعايرة.
- تم حساب التركيز النهائي في العينة الأصلية (بواحد مجم/كجم) باستخدام معادلة التخفيف ووزن العينة الجافة.

تُحسب تراكيز المعادن الثقيلة في عينة التونة الصلبة باستخدام المعادلة التالية:

$$C\left(\frac{MG}{KG}\right) = \frac{R_{AAS} \times V \times DF}{W}$$

- C: تركيز المعدن في عينة التونة مقدراً بوحدة (مجم/كجم) أو (ppm)
- R_{AAS} : القراءة المباشرة من جهاز الامتصاص الذري للمحلول المهضوم (مجم/لتر).
- V: الحجم النهائي للمحلول المهضوم وهو (0.05 لتر).
- DF: معامل التخفيف الإضافي في حال إجراء تخفيف للمحلول بعد عملية الهضم.
- W: وزن عينة التونة الجافة المستخدمة وهو (0.001 كجم).

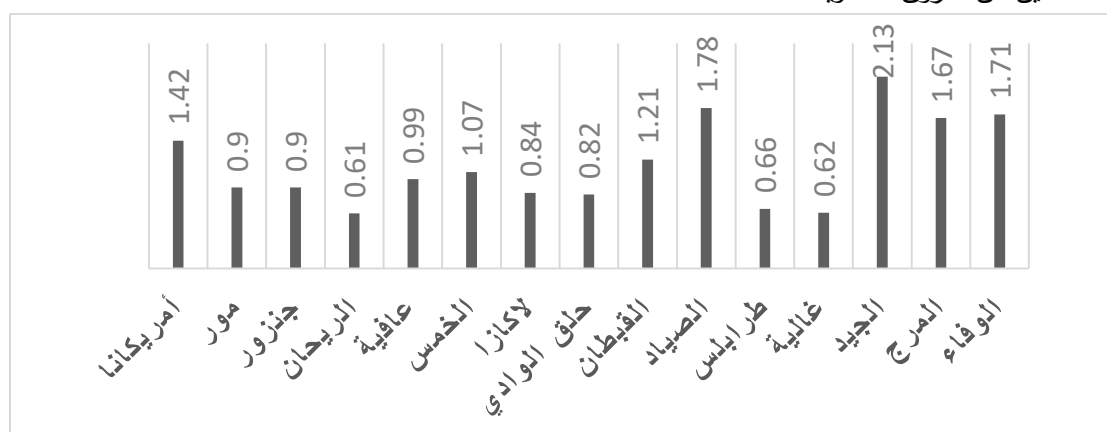
3. النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

يُعد تقدير مستويات العناصر المعدنية في التونة المعلبة خطوة جوهرية لضمان الامتثال للمعايير الصحية الوطنية والدولية. ومن خلال الفحص المخبري للعينات المدروسة، تم التوصل إلى الاستنتاجات التالية:

جدول رقم (2) يوضح النسبة المئوية للرماد %.

ر.م	العينة	المتوسط الحسابي (%)	(±) الانحراف المعياري
1.	أمريكا	1.42 ^d	0.14
2.	جنزور	0.90 ^h	0.02
3.	الجيد	2.13 ^a	0.02
4.	حلق الوادي	0.82 ⁱ	0.04
5.	الخمس	1.07 ^f	0.06
6.	الريحان	0.61 ^k	0.05
7.	الصياد	1.78 ^b	0.16
8.	تن طرابلس	0.66 ^j	0.07
9.	عافية	0.99 ^g	0.01
10.	غالية	0.62 ^k	0.12
11.	القبطان	1.21 ^e	0.17
12.	لاكازا	0.84 ⁱ	0.06
13.	المرج	1.67 ^c	0.14
14.	مور	0.90 ^h	0.05
15.	الوفاء	1.71 ^{bc}	0.15

الرقم على يمين العلامة (±) يعبر عن المتوسط الحسابي، والرقم على اليسار يعبر عن الانحراف المعياري، كما تدل الأحرف (a,b,c,...) على الفروق المعنوية بين العينات، كما تدل العلامة (المزدوجة مثل: bc) على وجود العينة بين منطقتين من الفروق المعنوية.



شكل رقم (1) يوضح النسبة المئوية للرماد (%).

تشير النتائج الإحصائية الموضحة في الجدول رقم (2) والشكل رقم (1) إلى وجود فروق ذات دلالة معنوية ($P < 0.01$) في متوسطات النسبة المئوية للرماد بين عينات التونة المعلبة الخاضعة للدراسة.

وتصدرت عينة 'الجيد' بأعلى متوسط حسابي للرماد بلغ (2.13%) منتمية للمجموعة الإحصائية (a)، تليها عينة 'الصيد' (1.78%) وعينة 'الوفاء' (1.71%). وفي المقابل، انخفضت نسب الرماد معنوياً لتصل إلى أدنى مستوياتها في عينات المجموعة (k) والمتمثلة في عينة 'الريحان' (0.61%) وعينة 'غالية' (62.0%). ويعكس محتوى الرماد (Ash Content) في الأغذية إجمالي كمية العناصر المعدنية غير العضوية الموجودة في المادة الغذائية. وعند مقارنة هذه النتائج بالدراسات السابقة، نجد أن هذه القيم تقع ضمن الحدود الطبيعية لأسماك التونة المعلبة وتتوافق بشكل مباشر مع نتائج الدراسة المحلية للباحثين (Abduali *et al.*, 2024) المنشورة في مجلة درنة للعلوم الزراعية، والتي سجلت متوسطات نسبة رماد لعينات التونة التجارية في الأسواق تراوحت بين (0.91% إلى 1.96%). ويُعزى التباين والفروق المعنوية بين العينات في دراستنا الحالية إلى عدة عوامل تصنيفية وبيئية؛ أبرزها كمية الملح (كلوريد الصوديوم) المضاف كعامل نكهة وحفظ أثناء عملية التعليب، حيث تؤدي زيادة الملح المضاف إلى رفع نسبة الرماد الكلية في العبوة بشكل ملحوظ. كما يلعب نوع وسط التعبئة (محلول ملحي أو زيتي) ونوع لحم التونة المستخدم (لحم أبيض كامل أو لحم خفيف مفتت) دوراً في التباين؛ إذ تميل اللحوم المفتتة والخلطات التجارية إلى الاحتفاظ بتركيزات أعلى من المواد المعدنية المضافة. وبالرجوع إلى المواصفة القياسية الليبية رقم (5) لسنة 2020م والتشريعات الدولية (Codex Stan 234-1999)، يُلاحظ عدم وضع حد أقصى لنسبة الرماد الكلية في التونة المعلبة، بل تُترك كدليل استرشادي يعكس جودة ونقاط ضبط المكونات المضافة أثناء التصنيع، وتؤكد النتائج الحالية بقاء كافة العينات ضمن الحدود الآمنة والمقبولة تكنولوجياً.

1.3. تقدير تراكيز العناصر المعدنية في عينات التونة المعلبة:

يُعد تقدير مستويات العناصر المعدنية في التونة المعلبة خطوة جوهرية لضمان الامتثال للمعايير الصحية الوطنية والدولية. ومن خلال الفحص المخبري للعينات المدروسة، تم التوصل إلى النتائج التالية:

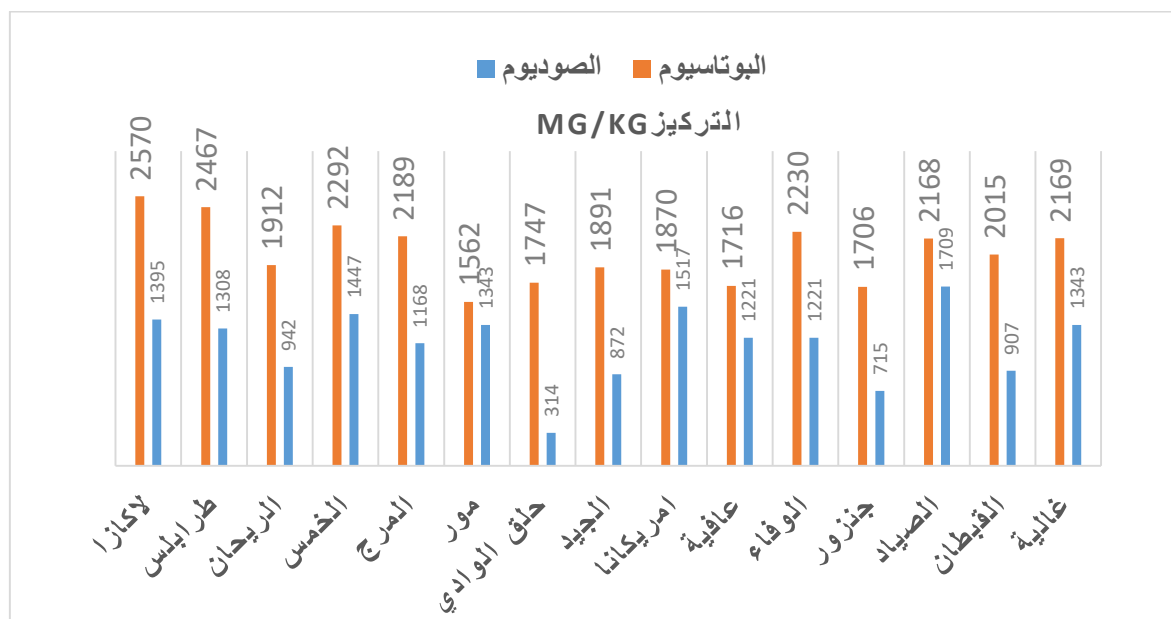
تم تقدير المحتوى المعدني لعينات التونة المدروسة، حيث يعد الرماد مؤشراً أولياً على إجمالي المعادن الموجودة في العينة. وشملت الدراسة تقدير كل من: عنصر (الصوديوم، والبوتاسيوم) بجهاز مطياف اللهب؛ وعنصر (الحديد، الرصاص، الزنك، الكاديوم، الكوبلت، والنحاس) بجهاز الامتصاص الذري، وأظهرت نتائج التقدير الكمي للعناصر المعدنية وجود تباين معنوي للعينات ذو دلالة إحصائية ($P < 0.01$) بين العلامات التجارية المدروسة، حيث أمكن تصنيف النتائج إلى مجموعات متباينة وفقاً لاختبار المعنوية

أظهرت نتائج التقدير الكمي لعنصر الصوديوم في العينات المدروسة الموضحة في الجدول رقم (3) والشكل رقم (2) تفاوتاً بين أعلى وأدنى قيمة، حيث تصدرت عينة (الصيد) المجموعة الإحصائية (a) بأعلى تركيز مسجل بلغ (1709 ملجم/كجم)، في حين تدرجت بقية العينات في مجموعات أدنى وصولاً إلى عينة (حلق الوادي) التي استقرت منفردة في المجموعة (m) بأقل محتوى صوديوم (314 ملجم/كجم). ويتسق هذا التوزيع الإحصائي بشكل مباشر مع نتائج الرماد الكلي المسجل في هذه الدراسة؛ حيث لوحظ أن العينات التي سجلت أعلى قيم للرماد (مثل عينة الصيد بنسبة 1.78%) هي ذاتها التي احتوت على أعلى تراكيز للصوديوم، مما يؤكد كيميائياً أن أملاح الصوديوم المضافة (كلوريد الصوديوم) هي المكون المعدني الرئيسي المسؤول عن رفع نسبة الرماد في تلك المنتجات، بالمقارنة مع بيانات وزارة الزراعة الأمريكية (USDA, 2019) الموثقة في قاعدة بيانات المغذيات الرسمية (Food Data Central)، فإن لحوم التونة الخفيفة المعلبة بالماء (محلول ملحي) ترتبط بقيم مرجعية من الصوديوم تختلف وتتباين في الأسواق التجارية بناءً على التركيب البيولوجي الطبيعي لأنسجة الأسماك.

جدول رقم (3) يوضح نتائج تراكيز العناصر المعدنية الكبرى (mg/Kg):

ر.م	العينة	الصوديوم (Na)		البوتاسيوم (K)		الحديد (Fe)	
		المتوسط الحسابي mg/Kg	(±) الانحراف المعياري	المتوسط الحسابي mg/Kg	(±) الانحراف المعياري	المتوسط الحسابي mg/Kg	(±) الانحراف المعياري
1.	امريكانا	1517 ^b	28	1870 ^f	28	21.7 ^g	1.25
2.	جنزور	715 ^l	25	1706 ^g	44	30 ^c	1.62
3.	الجيد	872 ^k	23	1891 ^f	45	7.5 ⁱ	0.84
4.	حلق الوادي	314 ^m	15	1747 ^g	34	7.6 ⁱ	0.65
5.	الخمس	1447 ^c	26	2292 ^c	36	29 ^{cd}	1.34
6.	الريحان	942 ⁱ	24	1912 ^f	32	30.4 ^{bc}	1.28
7.	الصيد	1709 ^a	17	2168 ^d	25	23 ^{ef}	1.47
8.	تن طرابلس	1308 ^f	19	2467 ^b	26	22 ^g	1.65
9.	عافية	1221 ^g	16	1716 ^g	32	31.3 ^b	1.20
10.	غالية	1343 ^e	21	2169 ^d	35	22.5 ^{fg}	1.31
11.	القبطان	907 ^j	30	2015 ^e	33	15 ^h	0.82
12.	لاكازا	1395 ^d	32	2570 ^a	33	37.3 ^a	1.38
13.	المرج	1168 ^h	31	2189 ^d	30	14.8 ^h	0.73
14.	مور	1343 ^e	24	1562 ^h	27	15.2 ^h	1.24
15.	الوفاء	1221 ^g	18	2230 ^d	41	23.5 ^e	0.96

الرقم على يمين العلامة (±) يعبر عن المتوسط الحسابي، والرقم على اليسار يعبر عن الانحراف المعياري، كما تدل الأحرف (a,b,c,...) على الفروق المعنوية بين العينات، كما تدل العلامة (المزدوجة مثل: bc) على وجود العينة بين منطقتين من الفروق المعنوية.

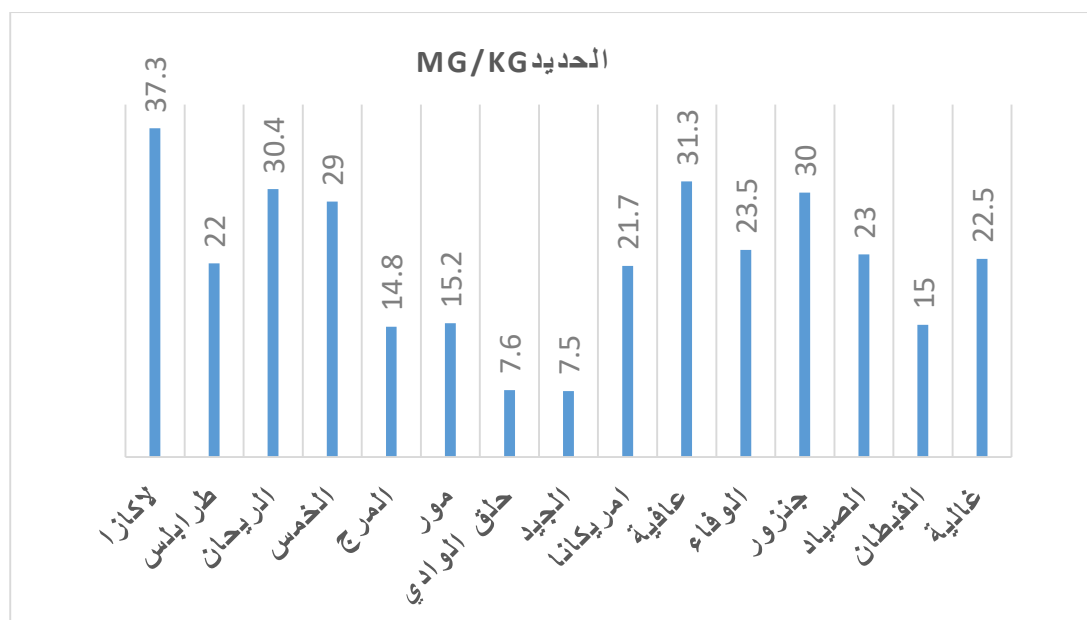


شكل رقم (2) يبين تركيز عنصر الصوديوم والبوتاسيوم (mg/Kg).

وعند مقارنة هذه النتائج مع المعايير المعتمدة في المواصفة القياسية الليبية رقم (5) لعام 2020، وتحديدًا البند (4-9) الذي يشترط عدم تجاوز نسبة ملح الطعام ($NaCl$) 2% من الوزن المصفي، تبين التزام جميع العينات بهذا القيد القانوني. ولغرض المقارنة الدقيقة، تم تحويل قيم الصوديوم المقاسة إلى مكافئ ملح الطعام باستخدام المعامل الحسابي العالمي ($2.54 Na \times$)، حيث وُجد أن أعلى نسبة ملح مسجلة بلغت تقريباً 0.43%، وهي نسبة تقل بكثير عن الحد الأقصى المسموح به (2%). هذا الانخفاض الملحوظ يعكس كفاءة عمليات التصنيع في ضبط كميات الملح المضافة، ويؤكد مطابقة المنتجات للاشتراطات القياسية الوطنية. وعند مطابقة النتائج ببحوث محلية سابقة، فقد أكد (Abduali *et al.*, 2024) في دراسته التقييمية لأسماك التونة في الأسواق أن التباينات المرصودة في تراكيز المعادن بين العلامات التجارية تعد طبيعية وراجعة لاختلاف بلد المنشأ ومصانع التعبئة، مع تأكيده على بقاء المنتجات في حدود الاستهلاك الآمن، وعند تقييم الأمان الصحي لهذه المستويات وأثر محتوى الصوديوم تحديداً على فئة مرضى ضغط الدم المرتفع (*Hypertension*)، فقد ذكرت منظمة الصحة العالمية (WHO, 2023) في إرشاداتها التقنية لتقليل مخاطر القلب والأوعية الدموية ضرورة تقييد المأخوذ اليومي من الصوديوم للبالغين بحيث لا يتجاوز 2000 ملجم

يوميًا، وبناءً عليه فإن تناول هذه المنتجات يعد آمناً في المجمل كونه يمد الجسم بنحو 273 ملجم من الصوديوم عند استهلاك علبه كاملة من العينات الأعلى تركيزاً كما في العينات المدروسة، إلا أن نتائج الدراسة الحالية تقدم عينة (حلق الوادي) كخيار غذائي نموذجي وعلاجي منخفض الصوديوم بامتياز لهؤلاء المرضى بمحتوى ضئيل لا يتعدى 50 ملجم للعبه كاملة، وحول الآلية السريرية لأثر الملح الوعائي، فقد أكد (Grillo *et al.*, 2019) في دراستهم المرجعية حول كمية الصوديوم وضغط الدم المنشورة في مجلة *Nutrients* أن التقييد الصارم للصوديوم يعد خط الدفاع الأول لحماية جدران الشرايين وتقليل العبء الوعائي لدى المرضى. أظهرت نتائج التقدير الكمي لعنصر البوتاسيوم في الجدول رقم (7) والشكل رقم (6) توزيع العينات في مجموعات إحصائية مختلفة. فقد احتلت عينة (لاكارزا) صدارة المجموعة (a) بأعلى تركيز للبوتاسيوم بلغ (2570 ملجم/كجم)، تليها عينة (طرابلس) في المجموعة (b) بتركيز (2467 ملجم/كجم)، بينما سجلت عينة (مور) أدنى مستوى للبوتاسيوم بوقوعها في المجموعة (h) بتركيز (1562 ملجم/كجم). ومن الناحية الكيميائية، يلاحظ وجود توافق جزئي بين تراكيز البوتاسيوم المذكورة ونسبة الرماد الكلي في بعض العينات؛ إذ يُعد البوتاسيوم عنصراً داخلياً (Endogenous) يتواجد بشكل طبيعي في الأنسجة العضلية للأسماك، وبالتالي فإن ارتفاع مستوياته في عينات مثل (لاكارزا) يعكس جودة المحتوى اللحمي والمادة الخام المستخدمة، ويساهم بشكل ملحوظ في تكوين الهيكل المعدني للرماد المتبقي بعد الحرق. وبالرجوع إلى نص المواصفة القياسية الليبية المعتمدة (م ق ل 5: 2020)، يُلاحظ أن المشرّع الليبي لم يضع حدوداً رقمية مقيدة (حد أقصى أو أدنى) لعنصر البوتاسيوم كعنصر طبيعي في أنسجة الأسماك، بل اكتفت المواصفة بالإشارة إلى إمكانية استخدامه ضمن الإضافات الغذائية (مثل أملاح البوتاسيوم في مغلطات القوام) وفقاً لممارسات التصنيع الجيد (GMP). وحول هذا المحتوى الطبيعي فقد أظهرت مقارنة النتائج ببيانات وزارة الزراعة الأمريكية (USDA, 2019) التي حددت قيمة قياسية مرجعية للبوتاسيوم في لحوم التونة الخفيفة المعلبة في محاليل ملحية تبلغ 1790 ملجم/كجم، يتضح تقارب وتفق معظم نتائج العينات المحلية المدروسة على المعدل المرجعي، مما يعطي دليلاً مخبرياً على جودة المادة الخام واحتفاظها بقيمتها التغذوية الطبيعية. إن القيمة التحليلية ومبدأ اعتماد النسبة التنازلية متبادلة التأثير بين العنصرين، فقد أشار (Abduali *et al.*, 2024) في مناقشته الكيميائية للأغذية البحرية

إلى أن القيمة الغذائية الحقيقية للمستهلك ترتبط بتحقيق نسبة صوديوم إلى بوتاسيوم منخفضة لحماية جدران الأوعية الدموية، وهو ما تؤكدته نتائج الدراسة الحالية، وحول الميكانيكية الفيزيولوجية لهذا التوازن، فقد أثبت (Grillo *et al.*, 2019) أن النسبة المنخفضة بين الصوديوم والبوتاسيوم (Na/K Ratio) والتي تقل عن الواحد الصحيح كما تحقق في معطيات الدراسة الحالية نتيجة تفوق البوتاسيوم الخلوي، تعمل كمضاد طبيعي لتأثير الملح عبر تحفيز الكلى على زيادة إفراز وطرده الأيونات الزائدة في البول (Natriuresis) وإرخاء جدران الشرايين الطرفية وخفض المقاومة الوعائية، مما يبرهن بشكل قاطع على أن جودة التوازن الأيوني في المنتجات الحالية توفر حماية طبيعية للمستهلك وتضمن قيمتها كغذاء وظيفي آمن وصحي.



شكل رقم (3) يبين تركيز عنصر الحديد (mg/Kg) .

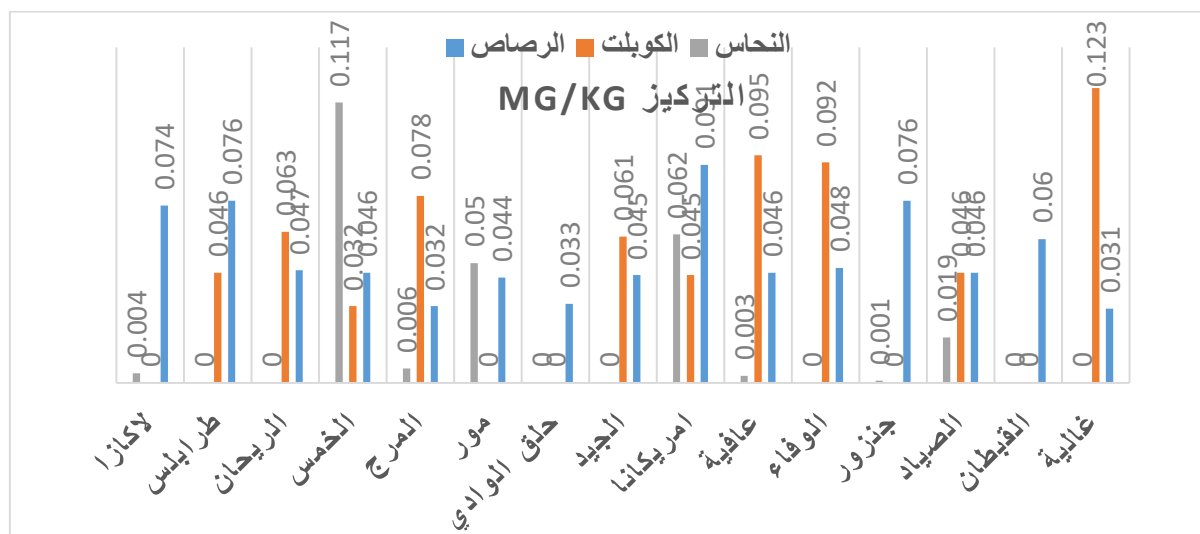
أما عن عنصر الحديد (Fe) الموضح في الجدول رقم (3) والشكل رقم (3) أظهرت نتائج التقدير الكمي لهذا العنصر تباين للعينات في مجموعات إحصائية متنوعة. فقد سجلت عينة (لاكازا) أعلى تركيز للحديد بوقوعها في المجموعة الإحصائية (a) بمتوسط بلغ (37.3 ملجم/كجم)، تليها عينة (عافية) في المجموعة (b) بتركيز (31.3 ملجم/كجم)، بينما سجلت عينة (الجيد) أدنى تركيز للحديد بوقوعها في المجموعة (i) بمتوسط (7.5 ملجم/كجم). ومن الناحية الكيميائية، فبينما يمثل الرماد

إجمالي المحتوى المعدني، فإن الحديد كعنصر "نادر" (Trace Element) يتأثر بمتغيرات إضافية بجانب طبيعة اللحم، مثل جودة العبوات المعدنية وظروف التخزين، حيث قد يؤدي حدوث تآكل طفيف في الطبقة الداخلية للعبوة إلى هجرة أيونات الحديد للمنتج، وهو ما يفسر ارتفاع مستوياته في بعض العينات رغم تقارب نسب الرماد فيها. تتطابق هذه التراكيز بصورة كبيرة مع ما سجلته دراسة (أحمد وآخرون، 2024)، حيث أشارت إلى أن معظم عينات التونة كانت تراكيز الحديد فيها ضمن حدود حساسية القياس أو سجلت عينة منفردة قيمة عالية بلغت 62.121 ملجم/كجم، وجميعها تقع ضمن الحد المسموح به عالمياً والبالغ 100 ملجم/كجم. كما يتطابق هذا المدى مع ما ورد في دراسة (Hanis *et al.*, 2024)، حيث تراوحت تراكيز الحديد لديهم بين 8.55 و35.94 ملجم/كجم، مما يؤكد تقارب مستويات هذا العنصر الأساسي ضمن المنتجات الغذائية المتداولة. إن المستويات المسجلة في عينات البحث تعكس جودة مقبولة من الناحية الصحية، مع الإشارة إلى أن التباين بين العلامات التجارية (مثل الفرق بين لاكازا والجيد) يعود لاختلاف المصادر الخام وكفاءة عمليات التصنيع، مما يوفر للمستهلك خيارات متنوعة تدعم الاحتياجات اليومية من هذا العنصر الأساسي دون تجاوز الحدود الآمنة.

الجدول رقم (4) يبين نتائج تراكيز بعض العناصر المعدنية الصغرى (mg/Kg):

ر.م	العينة	المتوسط الحسابي ± الانحراف المعياري لتركيز العنصر بـ mg/Kg				
		الرصاص (Pb)	النحاس (Cu)	الكوبلت (Co)	الزنك (Zn)	الكاديوم (Cd)
1.	أمريكانا	0.003 ± 0.091 ^a	0.003 ± 0.062 ^b	0.007 ± 0.045 ^e	0.034 ± 0.316 ^a	0.003 ± 0.052 ^e
2.	جنزور	0.004 ± 0.076 ^b	0.002 ± 0.001 ^g	LOD	0.016 ± 0.216 ^c	0.007 ± 0.104 ^c
3.	الجيد	0.005 ± 0.045 ^d	LOD	0.006 ± 0.061 ^d	0.016 ± 0.099 ^e	0.004 ± 0.054 ^e
4.	حلق الوادي	0.004 ± 0.033 ^e	LOD	LOD	0.005 ± 0.041 ^g	0.004 ± 0.053 ^e
5.	الخمس	0.003 ± 0.046 ^d	0.005 ± 0.117 ^a	0.007 ± 0.032 ^f	0.028 ± 0.328 ^a	LOD
6.	الريحان	0.004 ± 0.047 ^d	LOD	0.005 ± 0.063 ^d	0.025 ± 0.171 ^d	0.004 ± 0.158 ^a
7.	الصياد	0.003 ± 0.046 ^d	0.001 ± 0.019 ^d	0.005 ± 0.046 ^e	0.045 ± 0.120 ^e	LOD
8.	تن طرابلس	0.005 ± 0.076 ^b	LOD	0.006 ± 0.046 ^e	0.016 ± 0.103 ^e	0.004 ± 0.052 ^e
9.	عافية	0.005 ± 0.046 ^d	0.002 ± 0.003 ^f	0.005 ± 0.095 ^b	0.004 ± 0.075 ^f	0.007 ± 0.105 ^c
10.	غالية	0.003 ± 0.031 ^e	LOD	0.004 ± 0.123 ^a	0.030 ± 0.250 ^b	0.006 ± 0.131 ^b
11.	القبطان	0.004 ± 0.060 ^c	LOD	LOD	0.008 ± 0.098 ^e	0.004 ± 0.157 ^a
12.	لاكازا	0.005 ± 0.074 ^b	0.002 ± 0.004 ^f	LOD	0.024 ± 0.128 ^e	0.005 ± 0.055 ^e
13.	المرج	0.004 ± 0.032 ^e	0.003 ± 0.006 ^e	0.004 ± 0.078 ^c	0.037 ± 0.241 ^b	0.005 ± 0.133 ^b
14.	مور	0.005 ± 0.044 ^d	0.002 ± 0.050 ^c	LOD	0.023 ± 0.104 ^e	0.004 ± 0.079 ^d
15.	الوفاء	0.004 ± 0.048 ^d	LOD	0.006 ± 0.092 ^b	0.025 ± 0.162 ^d	0.005 ± 0.078 ^d

الرقم على يمين العلامة (±) يعبر عن المتوسط الحسابي، والرقم على اليسار يعبر عن الانحراف المعياري، تدل الأحرف (a,b,c,...) على الفروق المعنوية بين العينات، كما تدل العلامة (المزدوجة مثل: bc) على وجود العينة بين منطقتين من الفروق المعنوية، وأيضاً كلمة (LOD) تعني أن العنصر تحت حد الكشف.



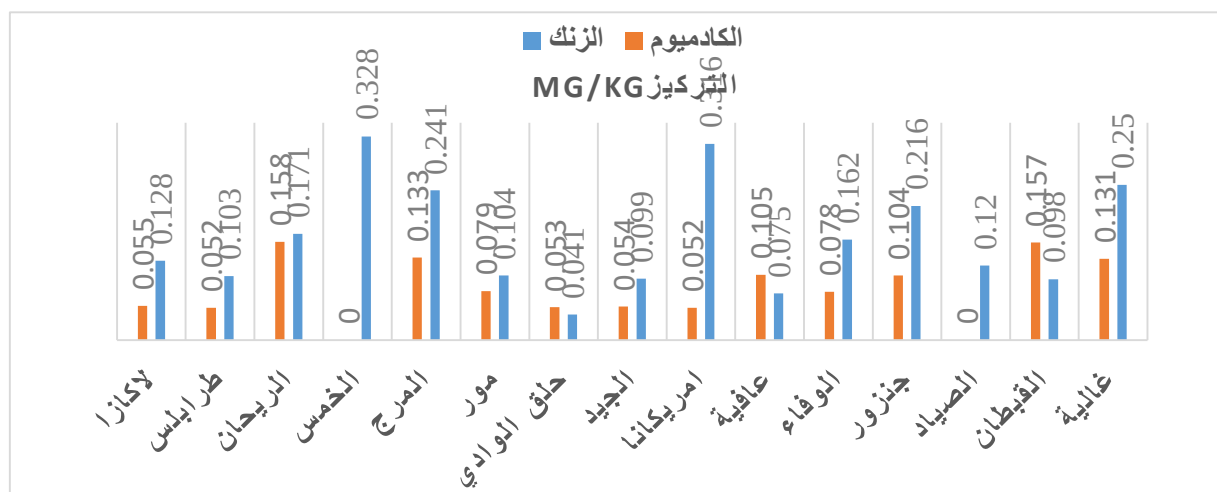
شكل رقم (4) يبين تركيز عنصر الرصاص، النحاس، والكوبلت (mg/Kg).

كشفت نتائج التقدير الكمي لعنصر الرصاص (Pb) المرفقة في الجدول رقم (4) والشكل رقم (4) تصنيف العينات إحصائياً إلى مجموعات متباينة، فقد سجلت عينة (أمريكانا) أعلى تركيز للرصاص بوقوعها في المجموعة (a) بمتوسط بلغ (0.091 ملجم/كجم) علي أساس الوزن الجاف، بينما استقرت عينات مثل (غالية، حلق الوادي، والمرج) في المجموعة (e) بأقل التراكيز المسجلة والتي تراوحت بين (0.031 - 0.033 ملجم/كجم). ويشير هذا الانخفاض العام في تركيز الرصاص إلى جودة المادة الخام التلوث بالرصاص، وسلامة العبوات المستخدمة من أي تسريب محتمل للمعادن الثقيلة السامة. بالمقارنة مع ما سجلته الدراسة المحلية (أحمد وآخرون، 2024) التي أعطت تراكيز أعلى في بعض العينات وصلت حتى 1.3 ملجم/كجم مع تجاوز نسب واسعة للحد المسموح به دولياً البالغ 0.3 ملجم/كجم، وأيضاً أشارت دراسة (Hanis *et al.*, 2024) إلى أن تراكيز الرصاص كانت في كثير من عيناتهم تحت حد الكشف (LOD)، أظهرت النتائج الحالية تباينات معيارية دقيقة لكل علامة تجارية على حدة مع بقاء القيم ضمن الحدود. وتتقارب هذه المعطيات مع ما سجله (عمار وآخرون، 2023) في دراستهم لعينات التونة بالأسواق الليبية، حيث تراوحت تراكيز الرصاص في بعض العينات المدروسة لديهم ضمن تراكيز تقاربت مع الحدود المقبولة محلياً، مع تسجيل تجاوزات في حالات معينة، مما يبرز تباين مستويات التلوث باختلاف المصادر والأنواع. وعند مقارنة النتائج المذكورة مع ما تنص عليه المواصفة القياسية الليبية رقم (5) لعام 2020م وُجد أن جميع النتائج كانت مطمئنة جداً، حيث أن جميع العلامات التجارية المذكورة تحت سقف الـ (0.30mg/Kg) الذي حددته المواصفة القياسية الليبية لعنصر الرصاص. إن

المستويات المسجلة في هذا البحث تعكس مؤشراً قوياً على سلامة التونة المعلبة المتوفرة في سوق مدينة براك الشاطئ وخلوها من المخاطر السمية المرتبطة بعنصر الرصاص، مما يعزز ثقة المستهلك في مطابقة هذه المنتجات للمعايير الصحية والقياسية الحديثة. كما أظهرت نتائج التحليل الإحصائي؛ تركيز عنصر النحاس في عينات التونة المعلبة استجابة للتقدير الكمي. ويلاحظ من الجدول رقم (4) والشكل رقم (4) أن سبع عينات (غالية، القبطان، الوفاء، الجيد، حلق الوادي، الريحان، وطرابلس) كانت تراكيز النحاس فيها تحت حدود الكشف (Below Detection Limit)، مما يشير إلى نقاء هذه الأصناف من ملوثات هذا العنصر. أما بالنسبة للعينات التي سجلت تراكيزاً قابلة للقياس، فقد تصدرت عينة (الخمس) المجموعة الإحصائية (a) بأعلى متوسط بلغ (0.117 ملجم/كجم) على أساس الوزن الجاف، تليها عينة (أمريكانا) في المجموعة (b) بمتوسط (0.062 ملجم/كجم)، بينما سجلت عينة (جنزور) أدنى تركيز معنوي بوقوعها في المجموعة (g) بمتوسط قدره (0.001 ملجم/كجم). من الناحية التغذوية والسمية، يُعد النحاس عنصراً معدنياً أساسياً للجسم عند مستوياته الطبيعية، وتعتبر تراكيز النحاس في جميع العينات المدروسة منخفضة جداً وآمنة تماماً للاستهلاك البشري، حيث لم يقترب أي منها من الحدود القصوى المسموح بها عالمياً.

تتوافق هذه النتائج كلياً مع ما أكدته دراسة (أحمد وآخرون، 2024) من أن تراكيز النحاس في كافة العينات المدروسة تظل منخفضة وضمن الحدود الآمنة بعيداً عن الحد الأقصى المسموح به عالمياً (30 ملجم/كجم)، وهو ما يتطابق أيضاً مع ما أوردته دراسة (Hanis et al., 2024) ودراسة (عمار وآخرون، 2023) من بقاء النحاس في لحوم التونة تحت حدود الكشف أو ضمن المستويات المقبولة، مع ملاحظة ارتفاعه نسبياً في علب الصفيح الحاوية نتيجة التفاعل بين العبوة والوسط الحافظ. وبالرجوع إلى المواصفة القياسية الليبية رقم (5) لعام 2020م، وُجد أن الحد الأقصى المسموح به لعنصر النحاس هو (10.0 ملجم/كجم)؛ وبناءً عليه، فإن النتائج المقاسة تعكس مطابقة كاملة للمواصفة الوطنية، حيث لم تتجاوز القيم المرصودة 1.2% من الحد المسموح به. بالنسبة لعنصر الكوبلت (Co)، فقد أظهرت نتائج التقدير الكمي لهذا العنصر الموضحة في الجدول رقم (4) والشكل رقم (4)، حيث كشف اختبار (Duncan) عن توزيعها في مجموعات إحصائية متباينة. فقد سجلت عينة (غالية) أعلى تركيز للكوبلت بوقوعها في المجموعة الإحصائية (a) بمتوسط بلغ (0.123 ملجم/كجم) على أساس الوزن الجاف، تليها عينة (الوفاء) بتركيز (0.092 ملجم/كجم)، بينما سجلت عينة (الخمس) أدنى مستوى بوقوعها في المجموعة

(f) بمتوسط قدره (0.032 ملجم/كجم). ويلاحظ من النتائج أن عدداً من العينات (مثل القبطان، جنزور، حلق الوادي، مور، ولاكارا) لم تظهر تراكيز قابلة للقياس، مما يشير إلى أن تواجد الكوبالت في هذه الأصناف يكاد يكون منعدماً. وعند مقارنة تراكيز عنصر الكوبالت (Co) المستخلصة في هذه الدراسة بالموصفات القياسية الدولية والمحلية، يُلاحظ عدم وجود حد أقصى أو قيود تشريعية لهذا العنصر في لحوم الأسماك والتونة المعلبة من قبل المنظمات الدولية الكبرى مثل هيئة الدستور الغذائي العالمي (Codex Alimentarius)، أو منظمة الصحة العالمية (WHO)، أو الاتحاد الأوروبي (EU) و المواصفة القياسية الليبية رقم (5) لعام 2020م؛ ويعود هذا الغياب التشريعي إلى تصنيف الكوبالت علمياً كعنصر دقيق أساسي (Essential Micronutrient) يدخل بشكل جوهري في البنية الهيكلية لفيتامين (B₁₂) الضروري للصحة البشرية، بالإضافة إلى تدني مستوياته الطبيعية وضآلتها في البيئة البحرية مقارنة بالمعادن الثقيلة السامة الأخرى. وبناءً على ذلك، فإن تقييم أمان هذا العنصر في العينات الحالية يركز على مقارنته بالمدخول اليومي الآمن ومستويات التراكم المسجلة في الدراسات العالمية؛ حيث صنفت دراسة (Balou et al., 2011) الكوبالت (Co) في التونة المعلبة كعنصر ضروري محتملاً، مؤكدة على ضرورة رصد مستوياته لتجنب التراكم الحيوي السام. وبذلك فإن نتائج الدراسة الحالية منخفضة جداً وضمن الحدود الطبيعية، وإن ذلك يعد مؤشراً قاطعاً على السلامة الحيوية للمنتج وخلوه من مخاطر التلوث بعنصر الكوبالت.



شكل رقم (5) يبين تركيز عنصر الزئبق والكاديوم (mg/Kg).

أظهرت نتائج التقدير الكمي لعنصر (الزئبق/الكارصين (Zn)) المبينة في الجدول رقم (4) والشكل رقم (5)، توزيع العينات في مجموعات إحصائية متباينة. فقد تصدرت عينة (أمريكانا) المجموعة

الإحصائية (a) بأعلى تركيز بلغ (0.316 ملجم/كجم) علي أساس الوزن الجاف، تليها عينة (الخمس) بذات المجموعة الإحصائية وتركيز (0.328 ملجم/كجم)، بينما سجلت عينة (حلق الوادي) أدنى مستوى للزنك بوقوعها في المجموعة (g) بمتوسط (0.041 ملجم/كجم). ومن الناحية الكيميائية، يلاحظ أن تواجد الزنك في التونة يعكس المحتوى المعدني الطبيعي لأنسجة الأسماك، حيث يرتبط وجوده غالباً بالبروتينات والأنزيمات داخل الخلية، مما يساهم في تكوين الهيكل المعدني، مع ملاحظة أن التباين بين العلامات التجارية قد يعود لاختلاف المناطق الجغرافية للصيد وتأثر السلسلة الغذائية البحرية بتلك العناصر. بالمقارنة مع دراسة سابقة، سجلت دراسة (أحمد وآخرون، 2024) متوسطات عامة للزنك بحدود 1.037 ملجم/كجم تقارب الحد الأدنى للنتائج المتحصل عليها. وعند مقارنة هذه النتائج بـ المواصفة القياسية الليبية رقم (5) لعام 2020م، وُجد أن جميع القيم المقاسة لتركيز الزنك تقع تحت الحد الأقصى المسموح به وطنياً وهو (40.0 ملجم/كجم)، مما يؤكد مطابقة العينات للمواصفة الليبية.

إن كافة النتائج المسجلة في عينات سوق مدينة براك الشاطئ تقع ضمن الحدود الآمنة والمسموح بها عالمياً، مما يجعل هذه المنتجات مصدراً جيداً للزنك اللازم للعمليات الحيوية وتقوية المناعة، مع ضمان خلوها من أي تراكمت قد تسبب مخاطر سمية. بالنسبة لعنصر الكاديوم (Cd)، أظهر جدول رقم (4) والشكل رقم (5) نتائج التقدير الكمي لعنصر الكاديوم، حيث كشفت النتائج عن توزيع العينات في مجموعات إحصائية مختلفة. فقد تصدرت عينة (الريحان) المجموعة الإحصائية (a) بأعلى تركيز بلغ (0.158 ملجم/كجم) علي أساس الوزن الجاف، تليها عينة (القبطان) بذات المجموعة الإحصائية وتركيز (0.157 ملجم/كجم)، بينما سجلت عينة (أمريكانا وطرابلس) أدنى مستويات الكاديوم بوقوعها في المجموعة (e) بمتوسط قدره (0.052 ملجم/كجم).

بناءً على التحليل الإحصائي تصدرت العينات التي تحمل الحرف (a) أعلى مستويات التركيز علي أساس الوزن الجاف وهي (الريحان والقبطان) بمتوسط تراوح بين 0.157 و 0.158 ملجم/كجم علي التوالي، تليها العينات في المجموعة (b) وهي (المرج وغالية) بمتوسطات بلغت 0.131 و 0.133 ملجم/كجم، ثم العينات المصنفة تحت مجموعة (c) وهي (عافية وجنزور) بمتوسطات بلغت 0.104 و 0.105 ملجم/كجم، تعتبر تراكيز جميع العينات لعنصر الكاديوم ضمن الحدود الآمنة، حيث تميزت المجموعتان (e) و (d) بكونها الأقل محتوى من الكاديوم ومطابقة للمواصفات القياسية. بالمقارنة مع دراسات سابقة، بينت دراسة (أحمد وآخرون، 2024) أن أغلب نتائج الكاديوم لديهم تحت حد الكشف

(LOD)، كانت نتائج دراسة (Hanis *et al.*, 2024) قد رصدت حدود واسعة للكادميوم تراوحت بين 0.0045 و 0.2598 ملجم/كجم، وأشارت دراسة (عمار وآخرون، 2023) إلى تقارب مستويات الكادميوم في بعض العينات المحلية بينما كانت تحت حساسية الجهاز في مجموعات أخرى.

4. الخلاصة والتوصيات (Conclusion & Recommendations)

1.4. الخلاصة (Conclusion)

1. أثبتت الدراسة وجود تباين إحصائي معنوي كبير ($P < 0.01$) بين الأصناف الخمسة عشر في محتواها من العناصر الكبرى والثقيلة، مما يعكس اختلاف مصادر التوريد وطرق التعبئة.
2. تميزت كافة عينات التونة المدروسة بمحتواها الغذائي العالي من البوتاسيوم كعنصر غذائي مفيد، مع مطابقتها للمواصفات القياسية الليبية رقم (5) لسنة 2020م من حيث محتوى ملح الطعام (أقل من 2%).
3. تعد مستويات الحديد، والزنك، والنحاس، والكوبلت، الكادميوم والرصاص في جميع الأصناف آمنة تماماً وضمن الحدود المسموح بها محلياً ودولياً للاستهلاك البشري.

2.4. التوصيات (Recommendations)

بناءً على النتائج المحققة، نوصي بالآتي:

- تفعيل ودعم البحوث العلمية المستقبلية لإجراء مسح دورية وشاملة لجميع الأغذية البحرية المعلبة والمصنعة في السوق المحلي، وتوفير الدعم المالي واللوجستي للباحثين لضمان استمرارية رصد متبقيات المعادن الثقيلة.
- إلزام الشركات المصنعة والمستوردة بتدوين نسب العناصر المعدنية بدقة على العبوات وتوضيح نسب الصوديوم بدقة لتوجيه المستهلكين (خاصة مرضى ضغط الدم)، مع ضرورة إجراء دراسات مستقبلية تتبعية حول أثر ظروف التخزين في البيئات الصحراوية على هجرة المعادن الثقيلة من العبوات إلى المنتج الغذائي.
- تسليط الضوء على أهمية قياس تركيز العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكادميوم في الأغذية المعلبة، وتوفير بيئة متكاملة داخل المعامل لدراساتها.
- تشديد الرقابة الصحية والفنية المستمرة والتحليل الدقيق لشحنات التونة المستوردة في الموانئ الليبية من قبل الجهات الرقابية الوطنية، وخاصة فحص عنصر الكادميوم قبل السماح بتداولها في الأسواق.
- تطوير جودة التعبئة وحث المصنعين على استخدام تقنيات تغليف تمنع انتقال أي عناصر معدنية من جدار العلبة إلى المنتج بمرور الوقت.
- توسيع النطاق بإجراء دراسات مستقبلية تشمل تقييم متبقيات الزئبق الكلي (*Total Mercury*) لكونه عنصراً حرجاً في الأسماك الكبيرة كالتونة.

5. المراجع (References)

1.5. المراجع العربية: -

1. أحمد، نوال عبد الرزاق؛ الجالي، سناء رمضان؛ شعبان، منيرة محمد؛ شعبان، هديل علي؛ علي، بشرى مسعود؛ دياب، هنادي صالح (2024). تقدير تراكيز بعض العناصر الثقيلة في أسماك التونة المعلبة المحلية والمستوردة في السوق الليبي. *مجلة شمال إفريقيا للنشر العلمي*، 2(2)، 89-95 (najsp.com).
2. عمار، التهامي حسن منصور، أبو عدبة، عبد الرحمن موسى، الصالحين، جبريل عبد الكريم المهدي، شاشي، موسى عمر محمد، والنفاتي، عبد الناصر محمد مصطفى. (2023). تقدير بعض العناصر الثقيلة في التونة المعلبة بالأسواق الليبية باستخدام أجهزة امتصاص الطيف الذري. *مجلة البيان العلمية المحكمة*، (14)، 35-48. Su.edu.ly.
3. المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية (2020). المواصفة القياسية الليبية رقم (5) - التونة المعلبة والبونيتو المقلب. وزارة التخطيط، دولة ليبيا.

2.5. المراجع الأجنبية: -

4. Abduali, N. M. (2024). Estimation of heavy metals content, microbiological and physico-chemical characteristics of canned tuna fish from some local markets in Derna city. *Derna Academy Journal for Applied Sciences*, 1(1), 24-31.
5. Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019.
6. Ali, M., El-Anwar, A. M., & El-Sawy, M. A. (2021). Assessment of essential and toxic elements in canned fish and their health risk appraisal. *Journal of Food Composition and Analysis*, 98, 103810.
7. Alloway, B. J. (2013). *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (Vol. 22). Springer Science & Business Media.
8. Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (2005). *Official Methods of Analysis OF AOAC INTERNATIONAL* (18th ed.). AOAC, Washington, DC, USA.
9. Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (2019). *Official Methods of Analysis of AOAC International* (21st ed.), Methods: 923.03, 950.46 & 969.23). AOAC International.

10. Balali-Mood M, Naseri K, Tahergorabi Z, Khazdair MR, Sadeghi M. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front Pharmacol*. 2021 Apr 13; 12:643972. Doi: 10.3389/fphar.2021.643972. PMID: 33927623; PMCID: PMC8078867.
11. Balu, S., Thomas, J., Sivalingam, P., & Ravichandran, M. (2011). Monitoring and risk assessment of essential and toxic trace elements (Cobalt, Chromium, and Lead) in commercial fish species. *Environmental Monitoring and Assessment*, 174(1), 415-427.
12. Codex Alimentarius Commission. (1999). Standard for Recommended Methods of Analysis and Sampling. Rome: FAO/WHO.1999.Codex Standard (CXS 234-1999). Available from: fao.org
13. Food and Agriculture Organization (FAO). (2016). The State of World Fisheries and Aquaculture 2016: Contributing to food security and nutrition for all. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
14. Food and Agriculture Organization (FAO). (2022). The State of World Fisheries and Aquaculture 2022. Towards Blue Transformation. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
15. Food and Agriculture Organization (FAOa). (2020). Global Tuna Production and Distribution. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Retrieved from www.fao.org
16. Food and Agriculture Organization (FAOb). (2020). [The State of World Fisheries and Aquaculture 2020: Sustainability in action. Food and Agriculture Organization of the United Nations.](#)
17. Gomez-Guillén, M. C., Giménez, B., López-Caballero, M. E., & Montero, M. P. (2011). Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food Hydrocolloids*, 25(8), 1813–1827.
18. Grillo, A., Salvi, L., Coruzzi, P., Volpe, M., & Tocci, G. (2019). Sodium intake and hypertension. *Nutrients*, 11(9), 1970.
19. Hanis F, Messaoudi M, Bouamra M, Abdelhadi SA, Ouanezar A, Malki A, Arbaoui F, Lamouri R, Brahimi A, Rebiai A, Zahnit W. Analysis and Risk Assessment of Essential and Toxic Elements in Algerian Canned Tuna Fish. *Biol Trace Elem Res*. 2024 Mar;202(3):1212-1223. Doi: 10.1007/s12011-023-03735-8. Epub 2023 Jul 1. PMID: 37393386.

20. International Organization for Standardization (ISO). (1998). ISO 936:1998 – Meat and meat products — Determination of total ash.
21. International Organization for Standardization (ISO). (2007) ISO 8070:2007: Milk and milk products- Determination of calcium, sodium, potassium and magnesium contents-Atomic absorption spectrometric method. ISO.
22. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60-72.
23. Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). CRC Press.
24. Rajeshkumar, S., & Li, X. (2018). Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Toxicology reports*, 5, 288-295.
25. Tan, Y.-L., Juhari, N. H., Jambari, N. N., Rozzamri, A., Nor-Khaizura, M. A. R., & Ismail-Fitry, M. R. (2025). Tuna and tuna products: a review of the nutrition, processing, safety, and future prospects. *Fisheries Science*, 91(4), 657–678.
26. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133-164. Doi.org
27. U.S. Department of Agriculture (USDA). (2019). Food Data Central: Fish, tuna, light, canned in water, drained solids. Food ID: 175158.
28. World Health Organization (WHO). (2023). Mass reduction of sodium intake: Fact sheet. WHO International Guidelines.