المجلة العربية للبحث العلمي
Arabian Journal of Scientific Research

https://doi.org/10.5339/ajsr.2020.12
المجلة العربية للبحث العلمي، 2020، 1 من 9

ورقة بحثية

تقدير تراكيز بعض المعادن الثقيلة في ألعاب الأطفال البلاستيكية المَبيعة في أسواق محافظة عدن – اليمن

عادل أحمد محمد سعيد[1]، أحمد محمد الحاج سعيدان[2]، سامي زيد محمد سعيد[3]

[1] قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة عدن / عدن - الجمهورية اليمنية
[2] قسم الكيمياء – كلية التربية – جامعة عدن / عدن - الجمهورية اليمنية
[3] قسم الكيمياء – كلية التربية– جامعة أبين / أبين - الجمهورية اليمنية
adel_saeed73@yahoo.com[1], amhsuedaan@hotmail.com[2], samyalkldy63@gmail.com[3]

المُلخص

يعد هذا البحث أول دراسة يمنية لتقدير تراكيز بعض المعادن الثقيلة في ألعاب الأطفال البلاستيكية المتوافرة في بعض أسواق محافظة عدن باليمن، ومعرفة التأثيرات السامة لهذه المعادن في حياة وصحة الأطفال. ولتحقيق ذلك، تم عشوائيًا اختيار عشر عينات مختلفة من الألعاب البلاستيكية، تم شراؤها وتجميعها من محلات وأكشاك بيع ألعاب الأطفال في محافظة عدن وتصنيفها على أساس نوع اللعبة، وتعدد الألوان وطريقة لعب الأطفال بها (اللعب بالفم فقط أو باليد فقط أو بكليهما معًا) والتي تعتبر طرقًا خاصة بالأطفال في أعمار تتراوح ما بين سنة إلى ست سنوات. جُهزت العينات ثم حُللت في المركز القومي للبحوث في جمهورية مصر العربية. استخدمت طريقة ارتشاح الملوثات السامة من العينات الصلبة (TCLP) لترشيح السموم من أسطح عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية ثم أجري التحليل الكمي باستخدام تقنية انبعاث البلازما (ICP-OES) لتقدير تراكيز المعادن الثقيلة: الزرنيخ (As)، الكادميوم (Cd)، الكروميوم (Cr)، النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، المنغنيز (Mn)، النيكل (Ni)، الرصاص (Pb)، والخارصين (Zn). أظهرت نتائج هذه الدراسة باستخدام طريقة (TCLP) أن جميع مستويات العناصر المدروسة كانت أقل من الدراسات السابقة وضمن، في حال وجودها، الحدود المسموح بها محليًا ودوليًا.

الكلمات المفتاحية: تحليل الألعاب البلاستيكية، طريقة ارتشاح السموم، المعادن الثقيلة، أسواق محافظة عدن-اليمن.

Title:

Assessment of some heavy metals in plastic toys sold in Aden governorate markets-Yemen

Adel A. M. Saeed[1], Ahmed M. H. Saeedan[2], Sami Z. M. Saeed[3]

[1] Faculty of Science, University of Aden, Yemen
[2] Faculty of Aden Education, University of Aden, Yemen
[3] Faculty of Abyan Education, University of Abyan, Yemen

Abstract:

This research is a first attempt to examine some heavy metals in plastic toys available in some of Aden Governorate markets-Yemen and to evaluate the toxicity effects on kids' health. To achieve this goal, we examined ten plastic toys as samples randomly. These toys were purchased from toy shops and stalls in Aden Governorate. The toys were assembled and classified by type, colour, and playing method: by mouth only, by hand only, or by both (which are the typical playing methods by children between 1-6 years old).
The samples were prepared then analyzed at the National Research Center-Egypt. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) was used for the samples and then followed by the ICP-OES technique to determine heavy metals concentration namely: arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), Iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), and zinc (Zn). Using TCLP in this study showed that all heavy metals levels

Received 20 January 2020; accepted 9 March 2020; published 15 November 2020.

© 2020 The Author(s), licensee HBKU Press. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Comments Attribution License CC BY 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cite this as: Saeed A. Assessment of some heavy metals in plastic toys sold in Aden governorate markets-Yemen. Arabian Journal of Scientific Research 2020:2.12. https://doi.org/10.5339/ajsr.2020.12

were less than previous studies and if available, they are within the local and international acceptable levels.

Keywords: Plastic toys analysis, TCLP, heavy metals, Aden governorate markets, Yemen.

1- المقدمة

إن الحديث عن تلوث ألعاب الأطفال كان، وما يزال، يمثل عنوانًا بارزًا ومزعجًا لدى مواطني الشعوب، خصوصًا التأثيرات السامة في صحة الأطفال. وتتكون ألعاب الأطفال جزئيًا أو كليًا من البلاستيك الذي يدخل في صناعته بعض المضافات الكيميائية لغرض تجاري أو صناعي.[1]

ومن المخاطر المحتملة لهذه المضافات الكيميائية قدرتها على تغيير وظائف حيوية في صحة الأطفال عند انتقالها أو ترشحها من سطح الألعاب البلاستيكية أثناء اللعب بها، عبر ابتلاعها أو مضغها بالفم بطريقة مقصودة أو غير مقصودة، أو عن طريق الجلد من خلال ملامسة أو قبض الألعاب، حيث يميل سلوك الأطفال بصورة عامة إلى قبض ولعق ومضغ وابتلاع الأشياء التي قد تحتوي على مضافات كيميائية، مما يترتب على ذلك تأثيرات صحية خطيرة قادرة على تغيير وظائف جسم الطفل الحيوية، مثل إعاقة التعلم، ومشاكل هرمونية تؤدي إلى القلق قد تظهر عاجلًا أو آجلًا مثل التأثير في الصحة الإنجابية مستقبلًا، حيث تتراكم في أجسام الأطفال وتكون قادرة على تشكيل مركبات تحتوي هذه المعادن أو تتفاعل مع الأحماض النووية في الجسم.[2-9]

توجد بعض العناصر بكميات نزرة (traces) في محيطنا وفي غذائنا وتعتبر ضرورية للصحة الجيدة، وتصبح المعادن الثقيلة سامة وخطرة عندما لا تُمثَّل غذائيًا بواسطة الجسم وتتراكم في الأنسجة الناعمة مثل الكبد والكلى.[10] وقد قامت وكالة سجل الأمراض والمواد السرطانية (ATSDR) المصدّقة من الحكومة الأمريكية، ووكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA) بوضع قائمة تفصيلية للعناصر الخطرة.[5,11]

تضاف المعادن الثقيلة مثل الزرنيخ (As)، والكادميوم (Cd)، والكروميوم (Cr)، والنحاس (Cu)، والحديد (Fe)، والمنغنيز (Mn)، والنيكل (Ni)، والرصاص (Pb)، والخارصين (Zn) إلى ألعاب الأطفال البلاستيكية وقت التصنيع، وغالبًا ما تستخدم باعتبارها مثبتات أو صبغات لتعطي الألعاب البلاستيكية بعض الصفات المهمة مثل الاستقرارية الضرورية، والنعومة، والسطوع، والمرونة، والألوان اللامعة، ومقاومة الحرارة، وغير ذلك من الصفات التي تجعل الألعاب البلاستيكية مغرية وأكثر جاذبية للأطفال.[12-15] كما تستخدم لزيادة سرعة جفاف الطلاء بعد التطبيق، ولتحسين متانة البلاستيك المستخدم ومقاومته للعفن والتآكل، والتخلص من الصفات غير المرغوبة، ولتحسين عملية الإنتاج أو لحماية آلات التصنيع من البلاستيك المصنع.[4]

يكون الأطفال أكثر عرضة وتأثرًا بالمحتويات السامة في الألعاب البلاستكية للأسباب التالية:

- كثيرًا ما يضع الأطفال الألعاب البلاستيكية في أفواههم وربما يمضغونها أو يبتلعونها.
- قابلية أجسامهم للنمو وحساسيتها الخاصة للتعرض لهذه الملوثات وامتصاصها والاحتفاظ بها في أجسامهم تكون أكثر من الكبار بسبب فسيولوجيتهم وصفاتهم التنموية والتطويرية.[15]
- التعرض للتلوث بجزيئات الغبار التي تحتوي معادن ثقيلة أثناء اللعب في الأرض أو استنشاق الدخان المتصاعد عند تسخينها.[16-19]
- قبض الألعاب باليد ومن ثم وضع أصابعهم في أفواههم.[14]

عندما تكون حالة الألعاب متدهورة أو متصدعة فإنه يسهل قشط طلائها المحتوي غالبًا على معادن ثقيلة، ومضغ هذه الألعاب وابتلاع رقائق منها، مما يشكل مخاطرَ صحيةً أكبر لتحلل البلاستيك بمرور الوقت وإصدار جزيئات صغيرة منه تحتوي هذه المعادن وبعض المركبات العضوية السامة، حيث تترشح هذه المحتويات من الألعاب البلاستيكية لتصل أجسام الأطفال الذين يلعبون بها.[19]

تختلف طرق وآليات تسمم الأطفال بالمعادن الثقيلة، كما تختلف طرق تعرض الأطفال لهذه السموم باختلاف أعمارهم، إذ إن الأطفال الذين تتراوح أعمارهم ما بين سنة إلى ثلاث سنوات يمسكون ويلعقون أو يمضغون ويبتلعون اللعبة بطريقة قد تختلف تمامًا عن الأطفال الذين تتراوح أعمارهم ما بين 3-6 سنوات.[12,21]

يتم صناعة ألعاب الأطفال البلاستيكية أحيانًا بواسطة عملية إعادة تدوير البلاستيك القديم والملوث بالمعادن السامة؛ كونه رخيصًا وغير مكلف مقارنة بصناعة الألعاب بالبلاستيك الجديد الذي يحتوي نسبة أقل من المعادن السامة. وبسبب نقص الإشراف الصناعي وانخفاض كفاءة تقنية التدوير أو تدوير النفايات بشكل غير رسمي، تمتلك هذه الألعاب نسبة عالية من المعادن الثقيلة السامة تنعكس سلبًا على صحة الأطفال والبيئة،[8] حيث تعد هذه المعادن مصدرًا من مصادر تلوث البيئة وترتبط بأمراض عديدة مزمنة.[3]

غالبًا ما تكون المضافات الكيميائية أثناء صناعة بلاستيك الألعاب، سواء أكانت إضافات إلزامية أم غير إلزامية ذات خصائص سمّية تتموضع على سطح اللعبة بشكل حر، مما يسهّل تسرب وترشح هذه المضافات من سطح الألعاب الخارجي عند اللعب بها[12,13] وتعرض الأطفال لهذه الملوثات.

لا يزال تعرض الأطفال للمعادن الثقيلة الموجودة في ألعابهم البلاستيكية يمثّل قلقًا صحيًا عاليًا، وهناك تأثيرات مزمنة بعيدة المدى وحالات عديدة ناتجة من تسمم الأطفال بهذه المعادن الثقيلة سُجلت على نطاق واسع حول العالم.[9, 13] لذا كان من الأهمية بمكان إعلام وتثقيف أنفسنا وأطفالنا بخطورة هذه المعادن لأخذ الحيطة من التعرض المستمر لها، واتخاذ الإجراءات اللازمة حولها قبل فوات الأوان.

تهدف هذه الدراسة إلى تقدير تراكيز بعض المعادن الثقيلة في ألعاب الأطفال البلاستيكية، وذلك باتباع طريقة ارتشاح الملوثات السامة من العينات الصلبة (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)[5,22-25] وقياس معدل هجرة المعادن الثقيلة المحررة أو المنطلقة من أسطح ألعاب الأطفال البلاستيكية[13] بطريقة مماثلة للعب الأطفال بها، كون هذه الطريقة تعطي نتائج دقيقة وصحيحة وغير مكلفة مقارنة بطرق التحليل الأخرى، مما يجعلها الخيار الأمثل لدراسة وتحليل عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية.

2- الجانب العملي

جميع الكيمياويات المستخدمة كانت ضمن النقاوة العالية وبحسب مواصفات الشركات المصنعة ومن دون معالجة إضافية لها.

2-1 اختيار العينات وجمعها وإعدادها

تم اختيار الألعاب البلاستيكية المحببة لدى الأطفال (الصافرة، والسيارة، والمسدس، والدمية)، بألوان محددة (أزرق، وأحمر، وبرتقالي، وأخضر، وأصفر، وأسود، وبني محمر) بعد إجراء استبيان بهذا الخصوص. وللحصول على

عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية، تم النزول إلى محلات وأكشاك بيع ألعاب الأطفال في بعض أسواق محافظة عدن الخاصة بالأطفال في أعمار تتراوح ما بين سنة إلى ست سنوات، وتم اختيار 30 عينة عشوائيًا وبمعدل 3 عينات ابتدائية لكل لعبة، مع مراعاة تعدد الألوان ونوع البلاستيك وطريقة لعب الأطفال بها (اللعب بالفم فقط أو باليد فقط أو احتمال كليهما معًا)، لتصبح عينة ممثلة لهذه اللعبة واللون، فأصبح بذلك مجموع العينات التي خضعت للفحص عشر عينات. غُسلت العينات ثلاث مرات بماء الحنفية للتخلص من الأتربة والشوائب العالقة، ثم بالماء المنزوع الأيونات (deionized water). تم تسجيل البيانات على كل عينة وإرسالها إلى التحليل في المركز القومي للبحوث في مصر.

استخدمت ارتشاح الملوثات السامة من العينات الصلبة (TCLP)،[22,23] لاستخلاص العناصر الثقيلة من سطح البلاستيك المصنع منها الألعاب كما يلي: تم إعداد ثلاثة مكررات من كل عينة صلبة، وبأخذ خمسة غرامات لكل مكرر ونقلها عبر دورق زجاجي إلى جهاز الرج. تم الترشيح مع كمية من سائل الاستخلاص مساوية 20 مرة من وزن العينة الصلبة، حيث تم أخذ 5.7 مل من هيدروبيروكسيد الإيثيل ($C_2H_6O_2$) (وزنه الجزيئي 62.07) وتخفيفه إلى لتر واحد باستخدام ماء ثلاثي التقطير. تم قياس درجة الحموضة لهذا السائل (pH 2.88±0.05). ببطء، ثم تم وضع سائل الترشيح المحضر مسبقًا في وعاء الاستخلاص وإغلاقه بإحكام باستخدام شريط تيفلون ونقله إلى جهاز الرج لرجه أفقيًا مدة 18 ساعة وبسرعة 30 ± 2 دورة لكل دقيقة في درجة حرارة المحيط. ثبتت درجة الحموضة خلال التجارب لتبقى ضمن (pH ± 0.2) من القيمة المطلوبة. بعد اكتمال الرج، تم الترشيح خلال مرشح غير نفاذ وبحجم مسام (0.6-0.8 µm).

2-2- قياس المعادن الثقيلة

استخدمت تقنية انبعاث البلازما (ICP-OES) من شركة (Agilent) (موديل SVDV 5100) لتقدير تراكيز المعادن الثقيلة: الزرنيخ (As)، والكادميوم (Cd)، والكروميوم (Cr)، والنحاس (Cu)، والحديد (Fe)، والمنغنيز (Mn)، والنيكل (Ni)، والرصاص (Pb)، والخارصين(Zn) وفقًا للطريقة المذكورة في الجمعية الأمريكية للصحة العامة (APHA)[26] وتحت ظروف تشغيل الجهاز لجميع أيونات العناصر المدروسة كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول 1. شروط تشغيل جهاز (ICP-OES).

المتغير	الشرط
قوة مصباح البلازما بتردد الراديو	1.2 Kw
معدل تدفق البخاخ	0.7 L/min
معدل تدفق البلازما	12 L/min
وضع الرؤية للبلازما	محوري
تصحيح الإشارة في الخلفية	مثبت
معامل الارتباط	0.98

3-2 التحليل الإحصائي

تم إجراء التحليل الإحصائي باستخدام برنامج (OriginPro) إصدار (32 bit- 9.6.5.169) 2019، وكانت القياسات عند مستوى ثقة 0.05 > P.

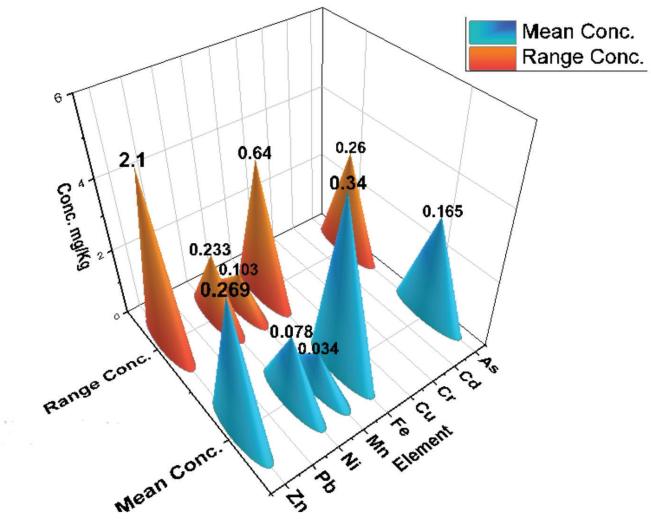
الجدول 2. المدى ومتوسط التراكيز (± الانحراف المعياري SD) بوحدات جزء لكل مليون (ppm) wt/wt للمعادن الثقيلة المدروسة في عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية.

العينة / العنصر*	الزرنيخ (As)	الحديد (Fe)	المنغنيز (Mn)	النيكل (Ni)	الخارصين (Zn)
السيارة الزرقاء (PCb)	0.031±0.253	0.034±0.273	**ND	0.013±0.053	0.012±0.043
المسدس الأزرق (PGb)	0.025±0.173	0.026±0.193	ND	0.014±0.060	0.012±0.043
الصافرة الحمراء (PWR)	0.022±0.133	0.040±0.300	0.020±0.103	0.013±0.053	0.011±0.033
السيارة الحمراء (PCR)	0.023±0.153	0.032±0.263	ND	0.016±0.087	0.012±0.043
الصافرة البرتقالية (PWO)	0.02±0.103	0.031±0.253	0.013±0.053	0.010±0.040	0.015±0.077
المسدس البرتقالي (PGO)	0.024±0.053	0.030±0.123	0.010±0.020	0.020±0.053	0.010±0.033
الصافرة الخضراء (PWG)	0.035±0.293	0.100±0.763	0.013±0.053	0.014±0.060	0.011±0.033
المسدس الأصفر (PGY)	0.013±0.163	0.021±0.167	ND	0.013±0.043	0.011±0.020
السيارة السوداء (PCB)	0.035±0.293	0.060±0.557	0.014±0.060	0.014±0.060	0.030±0.233
الدمية البنية الحمراء (PDS)	0.011±0.033	0.050±0.520	0.013±0.053	0.033±0.273	0.200±2.133
أقل فرق معنوي (p<0.05)	0.045	0.216	0.026	0.034	0.087
المتوسط الحسابي	0.165	0.34	0.034	0.078	0.269
المدى	0.293–0.033	0.763-0.123	0.103 - 0	0.273-0.04	2.133-0.033

* العناصر: الكادميوم (Cd) والكروميوم (Cr) والنحاس (Cu) والرصاص (Pb) في العينات المدروسة كانت تحت حدود الكشف. **ND: تحت حدود الكشف

3- النتائج والمناقشة

نتائج تحليل عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية الخاصة بتراكيز معادن كلٍ من: الزرنيخ، والكادميوم، والكروميوم، والنحاس، والحديد، والمنغنيز، والنيكل، والرصاص، والخارصين مدونة في الجدول (2)، والشكل (1).

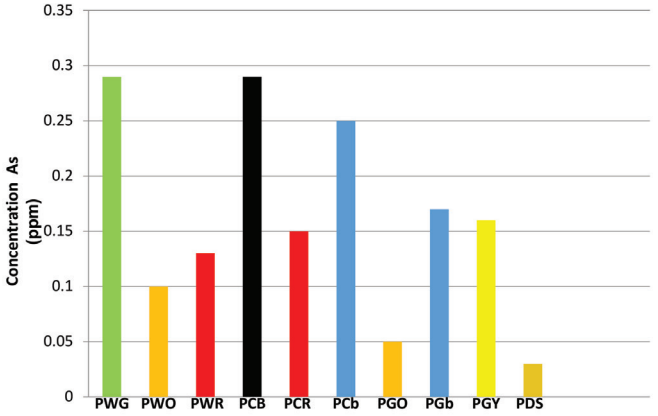


الشكل 1. تراكيز المعادن الثقيلة في عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية.

3-1 الزرنيخ (As)

أشارت نتائج هذه الدراسة إلى تراوح تراكيز عنصر الزرنيخ ما بين (– 0.033 0.293 ppm)، وقد بلغ متوسط تركيزه (0.165 ppm). وكان التركيز الأعلى لهذا العنصر من بين العينات التي دُرست هو لعينة لعبة السيارة السوداء (PCB)، وعينة لعبة الصافرة الخضراء (PWG)، حيث بلغ لكل منهما (0.293 ppm)، بينما كان التركيز الأقل لهذا العنصر في عينة لعبة الدمية البنية الحمراء (PDS) ويساوي (0.033 ppm). ولوحظ أن تركيز عنصر الزرنيخ في عينة لعبة السيارة الزرقاء يساوي (0.253 ppm) وهو يعد من التراكيز المرتفعة إذا ما قورنت بقيم العينات قيد الدراسة، بينما في عينة لعبة المسدس البرتقالي (PGO) اقترب تركيز عنصر الزرنيخ من التركيز الأقل حيث بلغت قيمته (0.053 ppm)، أما عينة لعبة المسدس الأزرق (PGb) وعينة لعبة السيارة الحمراء (PCR) وعينة لعبة الصافرة الحمراء (PWR) وعينة لعبة الصافرة البرتقالية (PWO) فقد اقتربت التراكيز من بعضها فكانت تساوي (بوحدات ppm) 0.173، 0.153، 0.133، 0.103 على التوالي، كما هو ملاحظ في الجدول (2) والشكل (2).

كما وجد أن هناك فروقًا معنوية (الجدول 2) بالنسبة إلى عينة السيارة السوداء (PCB) وعينة لعبة الصافرة الخضراء (PWG) مع جميع العينات، باستثناء عينة لعبة السيارة الزرقاء (PCb).



الشكل 2. تركيز عنصر الزرنيخ (As) في عينات من ألعاب الأطفال البلاستيكية.

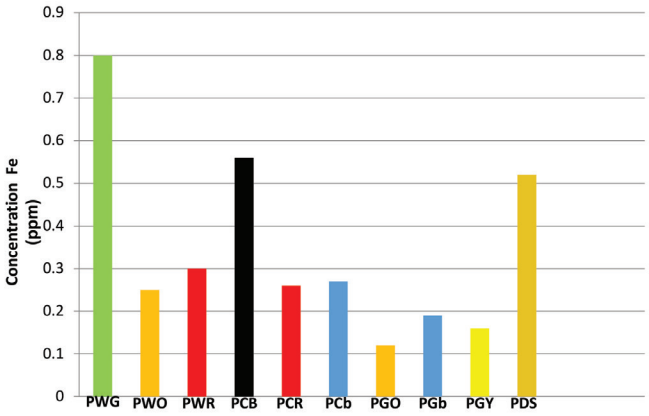
كانت جميع العينات المدروسة تحتوي على تراكيز آمنة من الزرنيخ، ولا تضر الطفل عند التعامل معها باللمس أو باللعق أو بالعض (الجدول 3)، وقد كانت نتيجة الدراسة في الحدود المسموح بها في المواصفات اليمنية وأقل من القيم المتحصل عليها في الدراسات السابقة.[13,9,1] ويرجع ذلك إلى الطريقة المستخدمة لإعداد العينة وتحليلها، حيث اعتمدت تلك الدراسات على تقدير الكمية الكلية للعنصر في اللعبة وقياسها، بينما اعتمدت هذه الدراسة الحالية على العناصر المنحلة من سطح اللعبة الخارجي وطبقتها الأكثر احتكاكًا بالطفل.

الجدول 3. مقارنة بين تراكيز عنصر الزرنيخ (As) في الدراسة الحالية بالحدود المسموح بها وبعض الدراسات السابقة.

مدى ومتوسط تركيز الزرنيخ (As) بوحدات (ppm)	الطريقة المستخدمة لإعداد العينة وتحليلها	البلد
0.165 (0.033-0.293)	ارتشاح الملوثات السامة من العينات الصلبة (TCLP) عند (pH = 2.88) وتحليل المعادن الثقيلة باستخدام تقنية الانبعاث البلازمي (ICP-OES) (الدراسة الحالية)	اليمن
----	الهضم بالترميد ثم الهضم الرطب باستخدام (H_2O_2/HNO_3) ثم تحليل المعادن الثقيلة باستخدام تقنية الامتصاص الذري (AAS)	نيجيريا[12]
180.03 (2.91-2486.5)	طحن وهرس العينة ثم هضمها بالميكروويف وبمساعدة الأحماض المعدنية (HNO_3/H_2SO_4) ثم تحليل المعادن الثقيلة باستخدام تقنية طيف الكتلة البلازمي (ICP-MS)	فلسطين[13]
9.58 (1.84-30.00)	الهضم بالميكروويف وبمساعدة الأحماض (HF/HNO_3/H_2SO_4) ثم تحليل المعادن الثقيلة باستخدام تقنية طيف الكتلة البلازمي (ICP-MS)	فيتنام[9]
24.84 (23.42-26.30)	مجانسة العينة الصلبة وتحليل العناصر باستخدام تقنية الأشعة السينية المتفلورة (XRF)	ماليزيا[1]
المواصفة القياسية اليمنية (م .ق.ي 2008/2076) التي تتفق تمامًا مع حدود الاتحاد الأوروبي (EN-71-3:2013)[27] والمواصفة الدولية (IOS 8124-3) المتعلقة بأمان ألعاب الأطفال- الجزء الثالث: هجرة العناصر[28]		
25	الحدود القصوى المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص من مادة الطلاء	
25	الحدود المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص في مواد البلاستيك ومواد الطباعة	

2-3 الحديد (Fe)

تشير النتائج المَقيسة لعينات ألعاب الأطفال البلاستيكية أن الحديد تراوح تركيزه ما بين (0.763 ppm - 0.123)، وقد بلغ متوسط تركيزه (0.34 ppm). ويبين الجدول (4) والشكل (3) ارتفاع تركيز الحديد في لعبة الصافرة الخضراء (PWG) حيث بلغ (0.673 ppm). في المقابل، كانت العينة الأقل تركيزًا هي لعبة المسدس البرتقالي (PGO) التي انخفض فيها التركيز إلى (0.123 ppm)، ونلاحظ أن تركيز الحديد في عينة لعبة السيارة السوداء (PCB) وعينة لعبة الدمية البنية الحمراء (PDS) يساوي (0.557 ppm) و(0.520 ppm) على التوالي، حيث يقترب كثيرًا من التركيز الأعلى لهذا العنصر، بينما أشارت النتائج إلى تقارب تراكيز الحديد في العينات ذات الألوان المتماثلة حيث يساوي (0.273 ppm)، و(0.193 ppm) في عينة لعبة السيارة الزرقاء (PCb)، وعينة لعبة المسدس الأزرق (PGb) على التوالي، كما يساوي تركيز الحديد (0.253 ppm)، و(0.123 ppm) في عينة لعبة الصافرة البرتقالية (PWO)، وعينة لعبة المسدس البرتقالي (PGO)على التوالي، ويساوي (0.300 ppm)، و(0.263 ppm)في عينة لعبة الصافرة الحمراء (PWR)، وعينة لعبة السيارة الحمراء (PCR) على التوالى.



الشكل 3. تركيز عنصر الحديد (Fe) في عينات من ألعاب الأطفال البلاستيكية.

نلاحظ من الجدول (2) عدم وجود فرق معنوي بين عينة لعبة الصافرة الخضراء (PWG) وعينة لعبة السيارة السوداء (PCB)، بينما توجد هناك فروق معنوية لباقي العينات مع هذه العينة.

الجدول 4. متوسط تراكيز عنصر الحديد (Fe) في عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية.

التسلسل	العينة	نوع العينة	لون العينة	تركيز عنصر الحديد (Fe) (ppm)
1	PCb	سيارة	أزرق	0.273
2	PGb	مسدس	أزرق	0.193
3	PWR	صافرة	أحمر	0.300
4	PCR	سيارة	أحمر	0.263
5	PWO	صافرة	برتقالي	0.253
6	PGO	مسدس	برتقالي	0.123
7	PWG	صافرة	أخضر	0.763
8	PGY	مسدس	أصفر	0.167
9	PCB	سيارة	أسود	0.557
10	PDS	دمية	بني-محمر	0.520

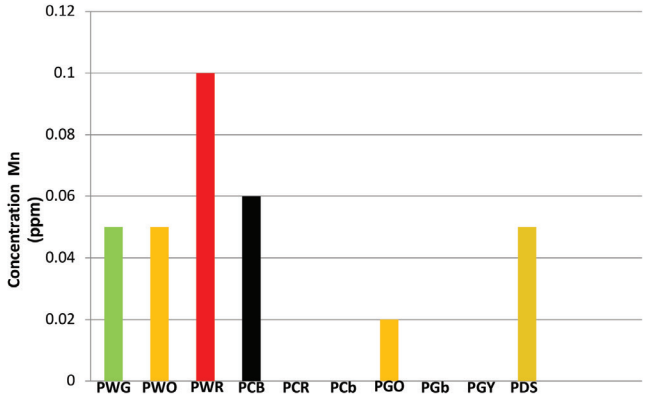
يجدر الإشارة هنا أنه لا توجد مواصفات دولية أو محلية، كما لا توجد دراسات سابقة (حسب علم الباحثين) متعلقة بقياس تركيز الحديد في الألعاب البلاستيكية.

3-3 المنغنيز (Mn)

يبين الجدول (2) والشكل (4) أن تراكيز المنغنيز في عينات هذه الدراسة تراوحت ما بين (0.103 ppm – ND)، وكان المتوسط (0.034 ppm)، في حين بلغ أعلى تركيز له في عينة لعبة الصافرة الحمراء (PWR) بقيمة تساوي (0.103 ppm)، بينما كان أقل تركيز تحت حدود الكشف (ND) في عينة لعبة السيارة الزرقاء (PCb) وعينة لعبة المسدس الأزرق (PGb)، وعينة لعبة السيارة الحمراء (PCR)، وعينة لعبة المسدس الأصفر (PGY) على التوالي.

يتضح من النتائج المتحصل عليها للمنغنيز اقترابها وتماثلها كثيرًا مع بعضها في أكثر عينات الدراسة، حيث تماثلت عينة لعبة الصافرة البرتقالية (PWO) مع عينة لعبة الصافرة الخضراء (PWG)وعينة لعبة الدمية البنية الحمراء (PDS) فكان التركيز (0.053 ppm)، وهو يقترب من تركيز عينة لعبة السيارة السوداء (PCB) الذي يساوي (0.060 ppm). ويرجع عدم الكشف عن تركيز عنصر المنغنيز في بعض العينات إلى احتمالية عدم استخدامه مكونًا داخلًا في تركيب سطح المادة البلاستيكية (البوليمر) أو عدم استخدامه صبغةَ تلوينٍ في طلاء هذه الألعاب. كما أنه لا توجد فروق معنوية بين العينات المدروسة بالنسبة إلى تركيز المنغنيز.

عند مقارنة الدراسة الحالية بالدراسات السابقة، نجد أن جميع الدراسات السابقة أظهرت ارتفاعًا ملحوظًا في قيمة المنغنيز. ويرجع ذلك بدرجة كبيرة إلى طريقة الهضم المتبعة في هذه الدراسات. ولا توجد حاليًا قيم مرجعية محلية ودولية للمنغنيز القابل للاستخلاص من مادة الطلاء أو في مواد البلاستيك ومواد الطباعة (الجدول 5).



الشكل 4. تركيز عنصر المنغنيز (Mn) في عينات من ألعاب الأطفال البلاستيكية.

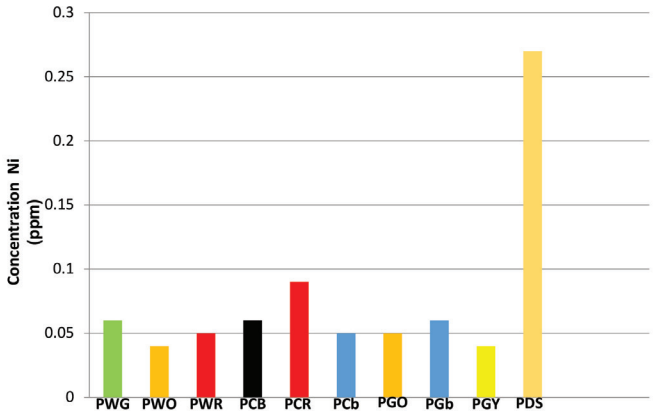
الجدول 5. مقارنة تراكيز عنصر المنغنيز (Mn) في الدراسة الحالية بالحدود المسموح بها وبعض الدراسات السابقة.

مدى ومتوسط تركيز المنغنيز (Mn) بوحدات (ppm)	الطريقة المستخدمة لإعداد العينة وتحليلها	البلد
0.034 (0.0-0.103)	(TCLP)؛ (ICP-OES) (الدراسة الحالية)	اليمن
21.42 (6.17-36.67)	هضم بالترميد/ هضم رطب؛ (AAS)	نيجيريا[12]
----	هضم بالميكرويف/ هضم رطب؛ (ICP-MS)	فلسطين[13]
46.69 (22.71-7752.69)	هضم بالميكرويف/ هضم رطب؛ (ICP-MS)	فيتنام[9]
41.92 (30.09-53.74)	مجانسة العينة الصلبة؛ (XRF)	ماليزيا[1]
المواصفة القياسية اليمنية		
---	الحدود القصوى المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص من مادة الطلاء	
---	الحدود المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص في مواد البلاستيك ومواد الطباعة	

4-3 النيكل (Ni)

تراوحت نتائج تراكيز النيكل في ألعاب الأطفال البلاستيكية ما بين (- 0.040 0.273 ppm)، وكان متوسط التراكيز للنيكل في العينات المدروسة يساوي (0.078 ppm). وقد بلغ أعلى تركيز له (0.273 ppm) في عينة لعبة الدمية البنية الحمراء (PDS)، بينما كان أقل تركيز له يساوي (0.040، 0.043ppm) في عينة لعبة المسدس الأصفر (PGY)، وعينة لعبة الصافرة البرتقالية (PWO)على التوالي، كما يتضح من الجدول (2) والشكل (5). في حين تساوت النتائج المتحصل عليها للنيكل في بعض من عينات هذه الدراسة، كما في عينة لعبة السيارة الزرقاء (PCb)، وعينة لعبة المسدس البرتقالي (PGO)، وعينة لعبة الصافرة الحمراء (PWR)، حيث يساوي تركيز معدن النيكل في كل منهما (0.053 ppm)، وتظهر النتائج تقاربًا في تركيز النيكل سواء للعينات ذات اللون الواحد أو ذات الألوان المختلفة؛ فمثلًا عينة لعبة السيارة الزرقاء (PCb)وعينة لعبة المسدس الأزرق (PGb) اقتربت تراكيز النيكل فيهما، فكانا (0.053 ppm)، و(0.06 ppm) على التوالي. وبالمثل، في عينة لعبة الصافرة البرتقالية (PWO) وعينة لعبة المسدس البرتقالي (PGO) بلغت تراكيز النيكل فيهما (0.04 ppm)، و(0.053 ppm) على التوالي.

وتظهر النتائج المدونة في الجدول (2) أن هناك فرقًا معنويًا لتركيز عينة لعبة الدمية البنية الحمراء (PDS) مقارنة بجميع عينات التحليل المدروسة.



الشكل 5. تركيز عنصر النيكل (Ni) في عينات من ألعاب الأطفال البلاستيكية.

عند محاكاة أسلوب انتقال العناصر من اللعبة إلى الطفل عبر استخدام طريقة ارتشاح الملوثات السامة من العينات الصلبة (TCLP) كانت النتائج منخفضة (الجدول 6) عن بقية الدراسات السابقة.

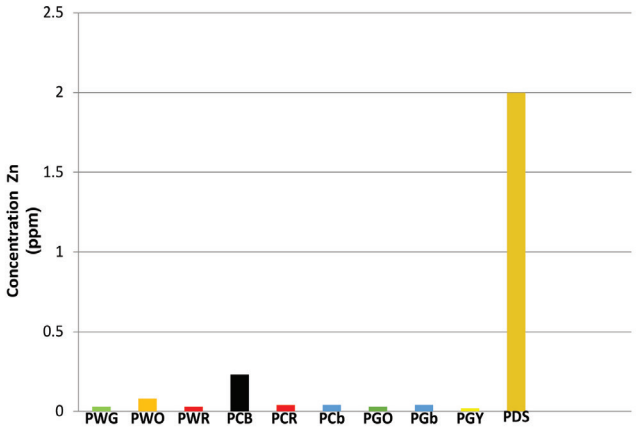
الجدول 6. مقارنة تراكيز عنصر النيكل (Ni) في الدراسة الحالية بالحدود المسموح بها وبعض الدراسات السابقة.

مدى ومتوسط تركيز النيكل (Ni) بوحدات (ppm)	الطريقة المستخدمة لإعداد العينة وتحليلها	البلد
0.078 (0.04-0.273)	(TCLP)؛ (ICP-OES) (الدراسة الحالية)	اليمن
68.48 (17.31-119.67)	هضم بالترميد/ هضم رطب؛ (AAS)	نيجيريا[12]
----	هضم بالميكرويف/ هضم رطب، (ICP-MS)	فلسطين[13]
54.12 (9.11-210.09)	هضم بالميكرويف/ هضم رطب؛ (ICP-MS)	فيتنام[9]
3.48 (1.97-4.99)	مجانسة العينة الصلبة؛ (XRF)	ماليزيا[1]
المواصفة القياسية اليمنية		
---	الحدود القصوى المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص من مادة الطلاء	
---	الحدود المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص في مواد البلاستيك ومواد الطباعة	

3-5 الخارصين (Zn)

خلصت النتائج المتحصل عليها لعينات ألعاب الأطفال البلاستيكية أن تراكيز الخارصين تراوحت ما بين (0.033 - 2.133 ppm)، بينما بلغ المتوسط (0.269 ppm). في حين كان أعلى تركيز له في عينة لعبة الدمية البنية الحمراء (PDS) حيث بلغ (2.133 ppm)، بينما كان أقل تركيز له يساوي (020.0 ppm) في عينة لعبة المسدس الأصفر (PGY). وبالنسبة إلى تراكيز عنصر الخارصين في العينات ذات اللون الواحد، أظهرت هذه النتائج أنه لا يوجد تماثل لتركيز عنصر الخارصين في عينات اللون البرتقالي كما في عينة لعبة الصافرة البرتقالية (PWO) وعينة لعبة المسدس البرتقالي (PGO)، ويساوي التركيز فيهما (0.077 ppm)، و(0.033 ppm) على التوالي، بينما يوجد تماثل في تراكيز الخارصين للعينات ذات اللون الأزرق كما في عينة لعبة السيارة الزرقاء (PCb) وعينة لعبة المسدس الأزرق (PGb) حيث يساوي التركيز في كل منهما (0.043 ppm) على التوالي، والعينات ذات اللون الأحمر حيث بلغ التركيز (0.033 ppm) في كل من عينة لعبة الصافرة الحمراء (PWR) وعينة لعبة السيارة الحمراء (PCR) على التوالي، وهذا التركيز نفسه لعينات ذات ألوان مختلفة، مثل عينة لعبة المسدس البرتقالي (PGO)، وعينة لعبة الصافرة الخضراء (PWG)على التوالي. ويمثل هذا التماثل في حد ذاته تقاربًا في تراكيز الخارصين فيما بين العينات ذات الألوان المختلفة، كما في الشكل (6).

إذا أعدنا النظر إلى النتائج المدونة في الجدول (2)، نلاحظ وجود فرق معنوي لتركيز الخارصين بين عينة الدمية البنية الحمراء (PDS) وجميع عينات الدراسة، وقد بلغ أعلى فرق معنوي مع عينة لعبة المسدس الأصفر (PGY) بقيمة قدرها 2.113 ppm.



الشكل 6. تركيز عنصر الخارصين (Zn) في عينات من ألعاب الأطفال البلاستيكية.

لم يظهر عنصر الخارصين ارتفاعًا عن قيم الدراسات السابقة المتعلقة بتحليل ألعاب الأطفال (الجدول 7). كما أن هناك حاجة إلى وضع القيم المسموحة لوجوده عند استخلاصه من مادة الطلاء أو سطح البلاستيك ومواد الطباعة المصنوع منها اللعبة.

الجدول 7. مقارنة تراكيز عنصر الخارصين (Zn) في الدراسة الحالية بالحدود المسموح بها وبعض الدراسات السابقة

مدى ومتوسط تركيز الخارصين (Zn) بوحدات (ppm)	الطريقة المستخدمة لإعداد العينة وتحليلها	البلد
0.269 (0.02-2.133)	(TCLP)؛ (ICP-OES) (الدراسة الحالية)	اليمن
1155 (266.67-2043.33)	هضم بالترميد/ هضم رطب؛ (AAS)	نيجيريا12
1454.8 (9.20-10725.0)	هضم بالميكرويف/ هضم رطب؛ (ICP-MS)	فلسطين13
742.48(22.71-7752.69)	هضم بالميكرويف/ هضم رطب؛ (ICP-MS)	فيتنام9
447.46 (327.13-567.79)	مجانسة العينة الصلبة؛ (XRF)	ماليزيا1
المواصفة القياسية اليمنية		
---	الحدود القصوى المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص من مادة الطلاء	
---	الحدود المسموح بها للعنصر القابل للاستخلاص في مواد البلاستيك ومواد الطباعة	

ووفقًا لطريقة الاستخلاص والتحليل المستخدمة هنا، أظهرت نتائج هذه الدراسة أن عناصر (الكادميوم، والكروميوم، والنحاس، والرصاص) كانت تحت حدود الكشف (ND) في كل العينات المدروسة، وهذا يوافق الدراسة التي أجراها[12] لتقييم المعادن الثقيلة في بعض الألعاب البلاستيكية الناعمة المستوردة إلى نيجيريا من الصين، والتي أظهرت عدم اكتشاف عنصر الكروميوم في ثلاث عينات، في حين كان عنصر الكادميوم غير مكتشف في عينة واحدة. وفي دراسة أجراها[29] لتقدير الكروميوم في الألعاب باستخدام جهاز طيف فوق البنفسجي-المرئي أظهرت نتائجها أن الكروميوم غير مكتشف في عينتين فقط.

وربما يرجع عدم ظهور أي تراكيز لهذه المعادن في عينات هذه الدراسة إلى أن هذه المعادن لا تدخل في تركيب سطح المادة البلاستيكية (البوليمر) للألعاب المدروسة أو عدم استخدامها بوصفها مادة طباعة في البوليمر أو صبغة تلوين في طلاء هذه الألعاب.

4- الخـلاصة

- تم البحث في هذه الدراسة عن مستوى تراكيز تسعة من المعادن الثقيلة: الزرنيخ (As)، والكادميوم (Cd)، والكروميوم (Cr)، والنحاس (Cu)، والحديد (Fe)، والمنغنيز (Mn)، والنيكل (Ni)، والرصاص (Pb)، والخارصين (Zn) في عشر عينات من ألعاب الأطفال البلاستيكية مجمعة عشوائيًا من محلات وأكشاك بيع ألعاب الأطفال في بعض أسواق محافظة عدن باليمن.
- بلغ مدى التراكيز المتحصل عليها للمعادن الثقيلة المدروسة في هذا البحث (ppm): 0.293 – 0.033 للزرنيخ، و0.763 – 0.123 للحديد، و0.103 – 0 للمنغنيز، و0.273 – 0.040 للنيكل، و2.133 –0.033 للخارصين، بينما كانت العناصر (الكادميوم، والكروميوم، والنحاس، والرصاص) تحت حدود الكشف (ND).

- يمكن ترتيب متوسط تراكيز العناصر (ppm) في عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية وفقًا للتسلسل التالي:
(Ni=0.078) < (As=0.165) < (Zn=0.269) < (Fe=0.340)
(Pb, Cu, Cr, Cd = ND) < (Mn=0.034) على الترتيب.
- أظهرت لعبة الدمية ارتفاعًا ملحوظًا لعنصري النيكل والخارصين مقارنة ببقية الألعاب.
- بشكل عام، أظهر اللون الأسود ارتفاعًا معنويًا لوجود العناصر مقارنة ببقية الألوان.
- جميع القيم المتحصل عليها للعناصر الثقيلة المدروسة بعد اتباع طريقة ارتشاح الملوثات السامة من العينات الصلبة (TCLP) لترشيح السموم من أسطح عينات ألعاب الأطفال البلاستيكية واستخدام تقنية انبعاث البلازما (ICP-OES) كانت ضمن الحدود المسموح بها وفق المواصفات اليمنية والدولية وأقل من قيم الدراسات السابقة.[1,9,12,13,22,24,26-29]

المراجع

1. Ismail SNS, Mohamad NS, Karuppiah K, Abidin EZ, Rasdi I, Praveena SM. Heavy metals content in low-priced toys. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017;12(5):1499–1509.
2. Adelantado JVG, Martinez VP, Reig FB, Carbó MTD, Mossi FB. Analysis of toxic elements in plastic components for toys: Multi-elemental determination by X-ray fluorescence. Analytica Chimica Acta. 1993;276(1):39–45.
3. Lester S, Belliveau M. PVC: Bad news comes in threes. The poison plastic, health hazards and the looming waste crisis. Falls Church, VA: Center for Health, Environment and Justice; 2004.
4. VWA (Voedsel en Waren Autoriteit). Screening of plastic toys for chemical composition and hazards. Market surveillance in the Netherlands. Netherlands: Food and Safety Authority; 2005. Report ND05o61001/.
5. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Atlanta, Georgia (A part of the U.S. Department of Health and Human Services)). Toxicological profiles; 2019 [cited 2019 Dec 22]. Available from: https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/.
6. ESDO (Environment and Social Development Organization). Toxic toys. Heavy metal content and public perception in Bangladesh [Internet]. Dhaka, Bangladesh: Environment and Social Development Organization; 2013 [cited 2019 Dec 22]. Available from: https://ipen.org/documents/esdo-study-report-toxic-toys-heavy-metal-content-and-public-perception-bangladesh.
7. CEPHED (Center for Public Health and Environment Development). Study of heavy metals in children's toy and campaign for safe play in Nepal. Kathmandu: Center for Public Health and Environmental Development; 2013.
8. Kang SG, Zhu JX. Metals contamination and leaching potential in plastic toys bought on the Beijing market. Advanced Materials Research. 2014;878:112–121.
9. Vo TLH, Tran TTL, Nguyen TTH, Nguyen TC. Study on heavy metal speciation and health implication from plastic toys in Hanoi, Vietnam. International Journal of Innovative Studies in Sciences and Engineering Technology (IJISSET). 2017;3(9):11–16.
10. Saeed AAM. Trace-element concentrations in hair of students from two primary schools in Aden-Yemen: A comparison study. MSc Thesis; 2007 [cited 2019 Dec 25]. pp. 1–5. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35909.40169.
11. CFR (Code of Federal Regulations). Toxicity characteristic. Authenticated U.S. government information (GPO). Title 40, Vol. 28, Section 261.24; 2019 [cited 2019 Dec 25]. Available from: http://www.gpo.gov/fdsys/browse/collectionCfr.action?collectionCode=CFR.
12. Omolaoye JA, Uzairu A, Gimba CE. Heavy metal assessment of some soft plastic toys imported into Nigeria from China. Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology. 2010;2(8):126–130.
13. Al-Qutob M, Asafra A, Nashashibi T, Qutob AA. Determination of different trace heavy metals in children's plastic toys imported to the West Bank/Palestine by ICP/MS-environmental and health aspects. Journal of Environmental Protection. 2014;5(12):1104–1110.
14. Guney M, Zagury GJ. Contamination by ten harmful elements in toys and children's jewelry bought on the North American market. Environmental Science & Technology. 2013;47(11):5921–5930.
15. Guney M, Zagury GJ. Children's exposure to harmful elements in toys and low-cost jewelry: Characterizing risks and developing comprehensive approach. Journal of Hazardous Materials. 2014;271:321–330.
16. Ziegler EE, Edwards BB, Jensen RL, Mahaffey KR, Fomon SJ. Absorption and retention of lead by infants. Pediatric Research. 1978;12(1):29–34.
17. Gordon JN, Taylor A, Bennet PN. Lead poisoning: Case studies. British Journal of Clinical Pharmacology. 2002;53(5):451–458.
18. Mahar M, Almeida M, Brown P. Determination of toxic elements leached from toys and household structures by inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy. Spectroscopy Online. 2009 [cited 2019 Dec 25]. Available from: http://www.spectroscopyonline.com/determination-toxic-elements-leached-toys-and-household-structures-inductively-coupled-plasma-optica.
19. ISO (International Standard) 81243-. Safety of toys, Part 3: Migration of certain elements. Technical Committee ISO/TC181; 2010. pp. 1–5.
20. Miller GZ, Harris ZE. Hazardous metals in vintage plastic toys measured by a handheld X-ray fluorescence spectrometer. Journal of Environmental Health. 2015;77(6):8–13.
21. Kumar A, Pastore P. Lead and cadmium in soft plastic toys. Current Science. 2007;93(6):818–822.
22. EPA (Environmental Protection Agency). Test method for evaluation of solid waste, physical/chemical methods SW 846. Method 1311, toxicity characteristic leaching procedure; 1992 [cited 2019 Dec 12]. Available from: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf.

23. SERAS (Scientific Engineering Response and Analytical Services), SOP: Standard operating procedures (1831); 2005. pp. 1–12.
24. Ladwani KD, Ladwani KD, Manik VS, Ramteke DS. Assessment of heavy metal contaminated soil near coal mining area in Gujarat by toxicity characteristics leaching procedure (TCLP). International Journal of Life Sciences Biotechnology and Pharma Research. 2012;1(4):73–80.
25. Miguel RE, Ippolito JA, Porta AA, Banda Noriega RB, Dungan RS. Use of standardized procedures to evaluate metal leaching from waste foundry sands. Journal of Environmental Quality. 2013;42(2):615–620.
26. APHA (American Public Health Association). 3120B: Inductively coupled plasma (ICP) method. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd ed. Washington, DC: American Public Health Association; 2017. pp. 3–42.
27. EN (European Committee for Standardization) 71-3:2013. Safety of toys, Part 3: Migration of certain elements; 2013.
28. ISO (International Organization for Standardization) 8124-3 (2010). Safety of toys, Part 3: Migration of certain elements; 2010. ISO TC181. 2010.
29. Lynch C. Application note: UV/Vis spectroscopy. Determination of hexavalent chromium in toys by using UV/Vis spectrometry. Shelton, CT: PerkinElmer; 2014. pp. 1–4.