تعیین مقدار متانول در عرقیات گیاهی تولید شده در مشهد به روش اسپکتروفوتومتری

غلامرضا کریمی[1]*، محمد حسن‌زاده[2]، نسیم شهیدی[3]، زهره سمیعی[4]

۱- دانشیار، گروه فارماکودینامی و سم‌شناسی، دانشکده داروسازی، مرکز تحقیقات سم‌شناسی پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد

۲- استاد، گروه شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، مرکز تحقیقات علوم دارویی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد

۳- دستیار بیوتکنولوژی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد

٤- کارشناس، آزمایشگاه کنترل مواد غذایی، مشهد

*آدرس مکاتبه: مشهد، دانشکده داروسازی، صندوق پستی: ۱۳٦٥ - ۹۱۷۷٥، تلفن: ٦٦ - ۸۸۲۳۲٥٥ (۰٥۱۱)

نمابر: ۸۸۲۳۲٥۱ (۰٥۱۱)

پست الکترونیک: karimig@mums.ac.ir

تاریخ دریافت: ۸٥/۱۲/۲۰ **تاریخ تصویب:** ۸٦/۷/۱۳

چکیده

مقدمه: متانول یک ترکیب الکلی آلیفاتیک سمی است که در صنعت به عنوان یک حلال استفاده می‌شود. مواردی از مسمومیت با آن در اثر مصرف اتفاقی یا آگاهانه گزارش شده است. با توجه به نوع تهیه عرقیات گیاهی احتمال تولید متانول در روش تولید وجود دارد.

هدف: در این تحقیق مقدار متانول در ده نوع از عرقیات گیاهی بررسی شد.

روش بررسی: در این بررسی ٥ نمونه از هر عرق گیاهی، تولید شده توسط شش کارخانه به روش اسپکتروفتومتری آنالیز شد.

نتایج: نتایج نشان داد بیشترین مقدار متانول مربوط به عرق شوید (۲۳/۸ ppm ± ۱٤٤۷) و کمترین آن مربوط به عرق بیدمشک (۷۹/٤ ± ۳ ppm) است.

نتیجه‌گیری: با توجه به مصرف مزمن بعضی از عرقیات گیاهی، احتمال بروز مسمومیت با متانول وجود دارد، بنابراین توصیه می‌گردد که حد مجاز برای آن تعیین شود.

گل‌واژگان: عرقیات گیاهی، متانول، اسپکتروفوتومتری

www.SID.ir

مقدمه

متانول یک ترکیب الکلی آلیفاتیک بسیار سمی است که در صنعت به عنوان یک حلال و در تولید فرم آلدیید و ترکیبات متیله استفاده می‌شود. هم‌چنین در بعضی فرآورده‌های تجاری مانند بنزین، ضدیخ و شیشه‌شوها یافت می‌شود. بسیاری از مسمومیت‌های ایجاد شده در اثر مصرف اتفاقی یا آگاهانه فرآورده‌های ذکر شده است. بعضی از مسمومیت‌ها در اثر مصرف اشتباهی متانول به جای اتانول یا مشروبات الکلی دست‌ساز و خانگی که دارای متانول بوده و توسط افراد سودجو تولید می‌شود به وجود می‌آید. علایم بالینی مسمومیت شامل تهوع، استفراغ، دردهای شکمی، سردرد، تاری دید، اسیدوز متابولیک و در موارد شدید باعث کوری و مرگ می‌گردد. دوز کشنده آن بین ۳۰ تا ۲٤۰ میلی‌لیتر است [۱،۲].

از گذشته‌های دور عرقیات سنتی در ایران برای درمان بیماری‌های مختلف استفاده می‌شده است. گاهی اوقات نیز به عنوان عطر و طعم‌دهنده به غذاهای مختلف افزوده می‌گردد [۳]. گزارش‌های پراکنده و غیرانتشار یافته از بعضی پزشکان مبنی بر وجود علایم مسمومیت با متانول از جمله کوری در افراد مصرف‌کننده مزمن عرقیات گیاهی بیانگر اهمیت اندازه‌گیری متانول در چنین فرآورده‌هایی است. بنابراین در این تحقیق تعدادی از عرقیات گیاهی که توسط عموم مردم به جهت مصارف درمانی استفاده می‌گردند، از نظر میزان متانول ارزیابی گردید.

مواد و روش‌ها

جمع‌آوری نمونه

پنج نمونه از هر یک از عرقیات گیاهی پرمصرف (بیدمشک، خارشتر، زنیان، زیره سبز، زیره سیاه، شنبلیله، شوید، کاسنی، گلاب و نعناع) تولید شده توسط شش کارخانه مختلف در استان خراسان رضوی جمع‌آوری گردید. تاریخ تولید و انقضای هر پنج نمونه یکسان بود، اما در مورد عرقیات گیاهی مختلف این تاریخ‌ها در محدوده یک تا سه ماه با یکدیگر تفاوت داشتند. جهت رعایت مسایل اخلاقی از ذکر نام کارخانجات خودداری نموده، از حروف انگلیسی به جای نام کارخانجات استفاده شد.

مواد و روش‌ها

برای اندازه‌گیری متانول در عرقیات گیاهی از روش بین‌المللی AOAC که برای مشروبات الکلی تدوین گردیده است با کمی تغییر استفاده گردید [٤].

ابتدا به یک بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری، ۱ میلی‌لیتر از هر نمونه عرق گیاهی و ۲ میلی‌لیتر محلول پرمنگنات پتاسیم ۳ درصد (حاوی ۱۵ درصد اسید ارتوفسفریک) افزوده و بالن به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب سرد قرار داده شد. سپس محلول داخل بالن توسط محلول ۱۰ درصد متابی سولفیت سدیم بی‌رنگ گردیده به آن ۱ میلی‌لیتر محلول آبی ۵ درصد کروموتروپیک اسید اضافه شد. به محلول حاصل ۱۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آب ٦۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از سرد کردن تا دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با آب مقطر به حجم ۵۰ درجه سانتی‌گراد رسانده و جذب در طول موج ۵۷۵ نانومتر اندازه‌گیری شد.

برای ارزیابی دقت روش استانداردهایی از متانول در آب با غلظت ppm ٦۰۰، ٤۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۷۵ تهیه گردید و ضریب تغییرات درون روزی و بین روزی (Intraday and interday coefficient variation) محاسبه گردید.

حداقل مقدار قابل تشخیص (Limit of Detection) و حداقل مقدار قابل اندازه‌گیری (Limit of Quantitation) نیز تعیین گردید.

مواد و دستگاه

حلال‌ها (متانول و اتانول) و مواد شیمیایی مانند پرمنگنات، کروموتروپیک اسید و اسید ارتوفسفریک از کارخانه Merck تهیه گردید. دستگاه اسپکتروفتومتر نیز از نوع UV-Vis، ساخت کارخانه Shimadzu (160A) ژاپن بود.

Archive of SID
www.SID.ir

نتایج

ضریب تغییرات درون روزی بین ۱/۷ درصد تا ٦/۳ درصد و ضریب تغییرات بین روزی بین ۱/۹ درصد تا ۷/۲ درصد تعیین گردید که نشان‌دهنده دقت روش است. حداقل مقدار قابل تشخیص ppm ۵۰ و حداقل مقدار قابل اندازه‌گیری ppm ۷۵ به دست آمد.

نتایج مربوط به اندازه‌گیری متانول در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. بیشترین مقدار متانول مربوط به عرق شوید، کارخانه B (ppm ۲۳/۸ ± ۱٤۷۷/۷) و کمترین مقدار مربوط به عرق بیدمشک، کارخانه C (ppm ۳ ± ۷۹/٤) است. در ۱۸ مورد مقدار متانول کمتر از حد اندازه‌گیری دستگاه بود.

بحث

تولید و مصرف عرقیات گیاهی به صورتی‌که در حال حاضر در کشور ایران وجود دارد به ندرت در کشورهای دیگر مشاهده می‌گردد. هم‌چنین به لحاظ تفاوت در مواد تشکیل‌دهنده، فرآیند تولید، روش مصرف و مسایل فرهنگی قابلیت مقایسه و ارزیابی نتایج به دست آمده با بررسی‌های خارجی در مورد محصولاتی مانند مشروبات الکلی تقطیر شده مشکل است.

گزارش‌های متعددی در مورد آلودگی مشروبات الکلی به متانول، فلزات سنگین و آفلاتوکسین‌ها وجود دارد که مصرف آن‌ها باعث کاهش سلامت و امید به زندگی در انسان‌ها می‌گردد و سیستم‌های نظارت بر سلامت مردم را در کشورهای اروپایی و آمریکایی با چالش روبرو نموده است به نحوی که هشدارهای بسیاری در مورد مصرف چنین نوشابه‌های الکلی که در بسیاری موارد جنبه دست ساز و خانگی دارد، صادر گردیده است [۷، ٦، ۵].

به نظر می‌رسد در طی مراحل تولید یا نگهداری عرقیات گیاهی، فرآیند تخمیر و فعالیت آنزیم‌هایی مانند پکتین متیل استراز و اثر آن بر بافت‌های گیاهی باعث ایجاد متانول می‌گردد [۸]. لذا این احتمال وجود دارد که در گیاهانی مانند خارشتر، کاسنی، نعناع و شوید که دارای بافت چوبی بیشتری هستند تشکیل متانول افزایش یابد.

جدول شماره ۱- میزان متانول (ppm) موجود در عرقیات گیاهی سنتی در تعدادی از کارخانه‌های تولیدکننده عرقیات در استان خراسان رضوی

کارخانه / نام عرق	A	B	C	D	E	F
عرق شوید	ND	۱٤۷۷/۷±۲۳/۸	۱۰۷/۵±۱/٤	٤٦۷/۹±۱٤/۸	۳٦۸/٦±۱۱/٤	-*
عرق خارشتر	۱۰۲/۱± ۸/۸	۱۳٤/۲±۱۸/۲	۳۵۱/٤±۲۰	۱۹۸/۱±۷/۲	۲۱٦/۵±۱۸/۱	ND
عرق بیدمشک	۱۲۷/۹ ± ۷/۹	٤٦۳/٤±۱۸/۸	۷۹/٤±۳	۲۳٦/۳±۷/۵	۱۳۸±۸/۲	-*
عرق کاسنی	۱۵۱/۸ ± ۸/٤	۱۳۸/۱±۵	۲۳۵/۷±۱۷	۱۰۲/۸±۵/۵	۱۹٦/۱±۳/۹	ND
عرق نعناع	ND	٤۵۸/۱±۱۲/۳	۲۸۷/۱±۱۳/۹	۳۸۷/۳±۱۵/۵	٦٦۱/۸±۱۵/۱	۹۹/۸±۵/۰
گلاب	۱۲٦/۵±۵/۷	ND	ND	ND	۲۰۵/٤±۱۳/۲	-*
عرق زیره سیاه	ND	۱۲۲/۱±۱٤/۲	ND	۱۹۹/۸±۸/۰	ND	ND
عرق زیره سبز	۹۹/٤±۳/۰	ND	ND	ND	۱۹۵/۸±۷/۸	-*
عرق زنیان	۸۰/٤±۷/۱	ND	ND	ND	ND	-*
عرق شنبلیله	۱٤۲±۱٤/۷	۲۰۱/۲±۷/٦	۸۱/٤±٤/٦	٤۵۱/۷±۱۳/۷	* -	-*

اعداد نشان داده شده میانگین ± انحراف استاندارد (Mean ± SD) پنج نمونه آزمایش شده از هر نوع عرق است.

*(-): بدین معنی است که کارخانه مورد نظر عرق مورد اشاره را تولید نمی‌کند.

ND: غیرقابل تشخیص

Archive of SID
www.SID.ir

با توجه به موارد ذکر شده پیش‌بینی می‌گردد در صورتی‌که برای تولید عرقیات اندام‌های چوبی تا حد امکان جدا شده و از ابتدا آب جوش یا روش تقطیر مستقیم با بخار آب[1] استفاده گردد که باعث کاهش فعالیت آنزیم می‌گردد، متانول کمتری تولید گردد. برای چنین نتیجه‌گیری از بررسی حاضر به تعداد بیشتر نمونه‌ها و آگاهی کامل از مراحل تولید و نگهداری عرقیات نیاز است.

با توجه به نتایج به دست آمده و در نظر گرفتن این نکته که گاهی اوقات استفاده از عرقیات در یک محدوده زمانی خاص ممکن است به مقدار زیادی مصرف گردند (مانند عرق خارشتر در دفع سنگ کلیه)، احتمال مسمومیت با متانول در چنین مواردی وجود دارد. بنابراین پیشنهاد می‌شود، علاوه بر تعیین حد مجاز متانول در عرقیات سنتی، اندازه‌گیری متانول در این فرآورده‌ها به مانند دیگر مواد غذایی و آشامیدنی توسط آزمایشگاه‌های کنترل به طور مرتب انجام شود.

شایان ذکر است در این تحقیق از روش گاز کروماتوگرافی نیز برای اندازه‌گیری متانول استفاده گردید، اما به نتیجه مطلوب نرسید. با توجه به ضرورت تعیین مقدار دقیق متانول در فرآورده‌های ذکر شده تحقیق بیشتر برای استفاده از روش کروماتوگرافی گازی لازم است.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از دبیرخانه تحقیقات کاربردی معاونت غذا و دارو، وزارت بهداشت درمان و آموزش پزشکی به خاطر حمایت مالی در جهت انجام این تحقیق تقدیر و تشکر می‌گردد.

[1] Steam distillation

منابع

1. Brent J, Wallace K, Burkhart K, Phillip S and Ward Donovan. J. Critical Care Toxicology. Elsevier Mosby. USA. 2005, pp: 895 - 907.

2. Ford M, Delaney K, Ling L and Erickson T. Clinical Toxicology. WB Saunders Company. USA. 2001, pp: 759 - 67.

3. Aienechi A, Pharmacognosy and Iranian Medicinal Plants. Tehran University Publication. IRAN. 1986, pp: 1091 - 8.

4. Anonymous, Official Method of Analysis of AOAC International. Williams Company. USA. 1995, Chapter 26. p: 15.

5. Holstege P, Ferguson JD, Wolf CE and Poklis A. Analysis of moonshine for contaminants. *J. Toxicol. Clin. Toxicol*. 2004; 42: 597 - 601.

6. Paine A and Davan AD. Defining a tolerable concentration of methanol in alcoholic drinks. *Hum. Exp. Toxicol*. 2007; 20: 563 - 8.

7. Szucs S, Sarvary A, McKee M and Adany R. Could the high level of cirrhosis in central and eastern Europe be due partly to the quality of alcohol consumed. *Addiction* 2005; 100: 536 - 42.

8. Anthon GE and Barrett DM. Characterization of the temperature activation of pectin methylesterase in green beans and tomatoes. *J. Agric. Food. Chem*. 2006; 54: 204 - 11.

Archive of SID
www.SID.ir