

## ارزیابی میزان سلنیوم و تعیین گونه‌های آن در خانواده سوریده ماهیان و بررسی میزان سمیت آن‌ها

نسیم تبارکی<sup>a</sup>، محمد هادی گیویان راد<sup>b\*</sup>، غلامحسین وثوقی<sup>c</sup>، علی ماشینچیان<sup>d</sup>

<sup>a</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد بیولوژی دریا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

<sup>b</sup>استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

<sup>c</sup>استاد دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

<sup>d</sup>استادیار دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۸۸/۱۰/۱۴

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۷/۹

### چکیده

**مقدمه:** در این مطالعه، میزان سلنیوم در کبد، کلیه و گوشته هجده ماهی سوریده که از شهرهای آبادان، بوشهر و ماهشهر از خلیج فارس تهیه شده بودند، سنجیده شد. همچنین گونه‌های سلنیوم موجود در این ماهی‌ها شناسایی شدند.

**مواد و روش‌ها:** اندازه‌گیری سلنیوم توسط روش طیف‌سنگی جذب اتمی به روش تولید هیدرید انجام شد و برای جداسازی ترکیبات سلنیوم، از روش ریز استخراج فاز جامد از قسمت بالای نمونه و برای شناسایی گونه‌های سلنیوم از دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنگی جرمی استفاده شد. حد تشخیص اندازه‌گیری سلنیوم ۷/۰ میکروگرم در کیلوگرم و تکرارپذیری در روش ۲/۸۶٪ و در اندازه‌گیری ۹۴٪/۰ بوده است.

**یافته‌ها:** در ارزیابی گونه‌های سلنیوم، وجود ترکیبات دی‌متیل سلناید، دی‌اتیل سلنایدودی متیل دی سلناید در بافت‌های ماهی سوریده مشخص گردید.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این مطالعه نشان داد سلنیوم موجود در سوریده ماهیان (۳۵ میکروگرم در گرم در روز) در محدوده مجاز مصرف قرار دارد و گونه‌های سلنیوم موجود در ماهی‌های مورد مطالعه، سمی نبود.

**واژه‌های کلیدی:** سلنیوم، سوریده ماهیان، طیف‌سنگی جذب اتمی، ریز استخراج فاز جامد، کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنگی جرمی

## مقدمه

ماهی شوریده یکی از ماهی‌های پر طرفدار آب‌های خلیج فارس است که دارای اهمیت شیلاتی فراوان می‌باشد. حداکثر طول بدن شوریده ماهیان ۷۰ سانتی متر و به طور متوسط ۴۰ سانتی متر طول دارند. شوریده ماهیان تخم‌گذار بوده و در آب‌های ساحلی زندگی می‌کنند، البته تا عمق ۴۰ متری نیز یافت می‌شوند (صادقی، ۱۳۸۰).

ماهی‌ها از جمله شوریده ماهیان نقش مهمی در برنامه غذایی انسان دارند. همچنین آبزیان به ویژه ماهی‌ها منبع غنی از سلنیوم می‌باشند و از آن جایی که سلنیوم جزء عناصر کمیاب می‌باشد و این عناصر در مقادیر پایین برای بدن ضروری و برخی گونه‌های آن در مقادیر بالا بسیار سالم می‌باشند، اندازه‌گیری سلنیوم و ارزیابی گونه‌های آن در ماهی‌ها از جمله شوریده ماهیان حائز اهمیت می‌باشد. بیشترین مقدار سلنیوم مورد نیاز بدن انسان از رژیم غذایی او تأمین می‌شود (Lavilla *et al.*, 2008).

ماهی‌ها، آبزیان و نیز سبزی‌های دریایی منابعی سرشار از سلنیوم هستند. به طور کلی مواد غذایی را از نظر مقدار سلنیوم موجود در آن‌ها می‌توان به منابع عالی سلنیوم شامل همه آبزیان به خصوص ماهی شیر، قباد، شوریده، میگو، ماهی تون و نیز قارچ و جگر، منابع بسیار خوب سلنیوم شامل تخم مرغ، گوشت گوساله، گوشت مرغ، گوجه فرنگی و سیر و منابع خوب سلنیوم برنج، ماست، جبوهات، شیر و سویا رتبه‌بندی کرد (Lavilla *et al.*, 2008).

عناصر کمیاب در مقایسه با مواد معدنی اصلی به میزان کمتری مورد نیاز بدن هستند. این عناصر از طریق مصرف غذاهای مختلف جذب بدن شده و ذخیره می‌گردند. فعالیت متابولیک بدن انسان بستگی به وجود عناصر کمیاب دارد، در واقع این عناصر باعث فعالیت آنزیم‌ها می‌شوند. اگر مواد معدنی کمیاب به میزان کافی در دسترس نباشند، باعث عدم تشکیل آنزیم‌ها و در نتیجه عدم ایجاد واکنش‌های شیمیایی خواهند شد (پایگاه اطلاع رسانی شیلات، ۱۳۸۵). سلنیوم دارای فواید بسیاری برای بدن می‌باشد. سلنیوم یک ماده معدنی موثر در متابولیسم چربی‌ها بوده و همچنین سبب بهبود سیستم ایمنی می‌شود. از طرفی دیگر سلنیوم با داشتن خاصیت آنتی اکسیدانی مانع آسیب دیدن

## ارزیابی میزان سلنیوم و تعیین سمتی گونه‌های آن در خانواده شوریده ماهیان

## سلول‌ها توسط رادیکال‌های آزاد می‌شود (آنتی

کارسینوژن) (Diets *et al.*, 2003).

فعالیت ضد سرطانی سلنیوم به دلیل ترمیم بافت‌های آسیب دیده، مهار سلول‌های سرطانی و حذف سلول‌های غیر طبیعی است (Diets *et al.*, 2003). به علاوه سلنیوم در بخش فعال ساختمان مولکولی بسیاری از پروتئین‌ها نظیر گلوتاتیون پراکسیداز که برای پیشگیری از سرطان بسیار اهمیت دارد متمنکر می‌شود. آنزیم گلوتاتیون پراکسیداز در کبد وظیفه سمزدایی از مولکول‌های مضر را به عهده دارد. با کاهش سلنیوم و گلوتاتیون پراکسیداز، سلول‌های سالم و مضر به سلول‌های مورد تماس آسیب رسانده و ساختمان DNA آن را تخرب و باعث ایجاد سرطان می‌شود. آنزیم گلوتاتیون پراکسیداز نمی‌تواند بدون سلنیوم فعالیت کند (Netteleton, 1987).

سلنیوم دارای اثرات مثبتی بر سلامت قلب، کبد، پانکراس، انواع سرطان، خاصیت الاستیک عضلات و بسیاری از بیماری‌های دیگر می‌باشد (Netteleton, 1987).

میزان سلنیوم در افرادی که در رژیم‌های غذایی خود مقدار کافی از این ماده را دریافت نمی‌کنند، مانند گیاهخواران، افراد مسن و خانم‌های باردار و شیرده و افرادی که در مناطق با خاک فقری از سلنیوم زندگی می‌کنند کاهش می‌یابد. هم چنین استعمال دخانیات مانند سیگار، نوشیدن الکل و ابتلاء به بیماری‌های مزمن سبب کاهش سلنیوم در بدن می‌شوند. کمبود سلنیوم در بدن با علائمی چون ضعف یا درد عضلانی، اختلال در عملکرد عصبی، سفید شدن بستر ناخن و از دست رفتن رنگدانه‌های مو مشخص می‌شود (Netteleton, 1987).

مطالعات نشان می‌دهد کمبود سلنیوم در جیره غذایی میزان سرطان، بیماری‌های قلبی عروقی، بیماری‌های عفونی، مشکلات سیستم ایمنی و التهابی را افزایش می‌دهد (Netteleton, 1987).

هدف از این تحقیق ارزیابی گونه‌های سلنیوم موجود در کبد، کلیه و گوشت شوریده ماهیان و سنجیدن میزان سلنیوم با پارامترهای طول، وزن، جنسیت و محل صید ماهی بود. در این بررسی، مقایسه میزان سلنیوم موجود در کبد، کلیه و گوشت ماهی‌ها، مورد مطالعه قرار گرفت که برای نیل به این هدف روش مناسب با بهینه‌سازی کامل روش

نمی‌گذارند و مقدار ماده‌ی جدا شده نسبت به زمانی که از روش Direct SPME استفاده شود بیشتر می‌باشد. سپس برای ارزیابی گونه‌های سلنیوم توسط کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجدی جرمی<sup>۲</sup> ترکیباتی که جذب فیبر شده بودند به دستگاه کروماتوگرافی گازی طیف سنج جرمی تزریق شدند. ستون کروماتوگرافی در این آزمایش HP<sub>5</sub> بود که این امر با بهینه‌سازی به دست آمد HP<sub>5</sub> کمی قطبی تر از HP<sub>1</sub> بود. کروماتوگرام‌های حاصل از کروماتوگرافی گازی توسط دستگاه طیف‌سنجدی جرمی مورد بررسی قرار گرفته و پیک‌های جرمی که منطبق با یون سلنیوم یا یکی از ترکیبات آلی سلنیوم بود مورد مطالعه قرار گرفت تا با توجه به جرم آن نوع ترکیب مشخص شود. از طرفی برای اندازه‌گیری سلنیوم کل در نمونه‌ها از روش طیف‌سنجدی جذب اتمی توسط Varian Spectra AA-220 تولید هیدرید مدل (Melbourne, Australia) VGA استفاده شد (Lan *et al.*, 1994). برای این کار از هر نمونه ۴ گرم برداشته و در ظرف شیشه‌ای قرار داده شد. سپس به هر نمونه ۷ میلی لیتر اسید نیتریک و ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه افزوده شد. برای هضم و یکنواخت شدن نمونه‌ها از سیستم مایکرویو استفاده شد. هضم نمونه‌ها در مایکرویو طی سه مرحله انجام شد. مراحل انجام هضم نمونه‌ها در مایکرویو در جدول ۱ نشان داده شده است.

پس از هضم نمونه‌ها، به هر نمونه ۵ میلی لیتر ۱۵-۱۰ HCl 6M افزوده و نمونه‌ها را به مدت ۷۰-۹۰ دقیقه در دمای ۱۵-۱۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده تا سلنیوم موجود در نمونه‌ها از Se(IV) به کاهش یابد. پس از این که نمونه‌ها سرد شده و به دمای محیط رسیدند آن‌ها را با آب دیونیزه به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده و قبل از اندازه‌گیری سلنیوم موجود در نمونه‌ها، برای یکنواخت شدن، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک

جهت هضم، شناسایی و اندازه‌گیری سلنیوم و گونه‌های مختلف آن ارائه شده است.

## مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق از ۱۸ ماهی از خانواده شوربیده ماهیان که از آب‌های خلیج فارس و از سه شهر آبادان، ماهشهر و بوشهر به طور تصادفی تهیه شده بودند استفاده شد.

ابتدا ماهی‌های صید شده در بسته‌های حاوی بخ به آزمایشگاه منتقل شدند. سپس نمونه‌ها بیومتری شده و بعد توسط ابزار تشريح کبد و کلیه و مقداری از عضله (گوشت) ماهی‌ها جدا گردیده و در ظروف شیشه‌ای که از قبل با اسید شستشو شده بودند، قرار گرفتند. ظروف حاوی نمونه‌ها تا زمان انجام آزمایش در دمای ۲۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته تا از آسیب بافت‌ها جلوگیری شود (Kebbekus, 2003).

برای استخراج سلنیوم توسط روش ریز استخراج فاز جامد از قسمت بالای نمونه<sup>۱</sup>، یک گرم از نمونه مورد نظر برداشته و درون یک شیشه قرار داده و درب آن کاملاً پرس شد. سپس برای این که ترکیبات سلنیوم در اثر حرارت محیط به حالت فرار در آیند و به صورت بخار در بالای نمونه تجمع یابند، شیشه حاوی نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط قرار داده شد. بعد از آن فیبر مخصوص ریز استخراج فاز جامد که از جنس Carbaxen بود (جنس این فیبر سبب می‌شود تا تمام ترکیبات فرار سلنیوم جذب فیبر شوند) (Hymer & Caruso, 2006)، به فضای بالای نمونه وارد گردید (Spinhrine *et al.*, 2002). بدین معنی که فیبر SPME به جای این که وارد نمونه شود وارد فضای بالای نمونه شد، که سبب می‌شود زمان استخراج بدون نیاز به آماده‌سازی نمونه کوتاه‌تر شده، همچنین مولکول‌های سنگین غیر فراری که در نمونه بیولوژیکی وجود دارند، روی فیبر اثر

جدول ۱- شرایط هضم نمونه‌ها در مایکرویو

مراحل هضم در مایکرویو	زمان (دقیقه)	توان (وات)	فشار (بار)	دما (سانتی گراد)
مرحله اول	۲	۵۰۰	۱۰	۲۰۰
مرحله دوم	۲	۵۰۰	۲۰	۲۰۰
مرحله سوم	۷	۵۰۰	۳۰	۲۰۰

## ارزیابی میزان سلنیوم و تعیین سمیت گونه‌های آن در خانواده شوریده ماهیان

سلنايد با جرم مولکولی  $109\text{ g/mol}$  و دی اتیل سلناید با جرم مولکولی  $137\text{ g/mol}$  و به مقدار بسیار اندک دی متیل دی سلناید با جرم مولکولی  $188\text{ g/mol}$  را در نمونه‌های مورد مطالعه روش ساخت. همچنین عنصر سلنیوم در تمام ترکیبات دیده شد که نشان داد سلنیوم به عنوان یون پایه در تمام ترکیبات شناسایی شده می‌باشد (شکل‌های ۱، ۲ و ۳).

سپس با توجه به سطح زیر نمودار پیک‌های جرمی به دست آمده، مشخص شد که دی متیل سلناید و دی اتیل سلناید تقریباً به یک نسبت در نمونه‌های مورد مطالعه وجود دارند. همچنین با بررسی ترکیبات سلنیوم در نمونه‌های مورد مطالعه مشخص گردید که ترکیبات سلنیوم موجود که به صورت ترکیبات آلی سلنیوم می‌باشند نسبت به عنصر سلنیوم دارای سمیت کمتری می‌باشند.

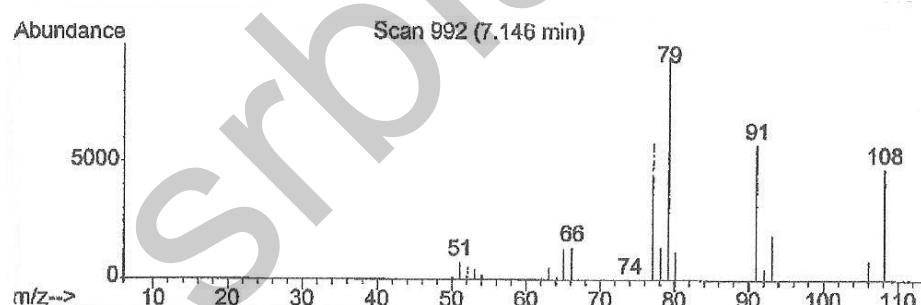
نتایج اندازه‌گیری سلنیوم کل توسط روش طیف‌سنجدی جذب اتمی به روش تولید هیدرید در جدول ۲ نشان داده شده است.

همچنین به لحاظ آماری با استفاده از ماتریس

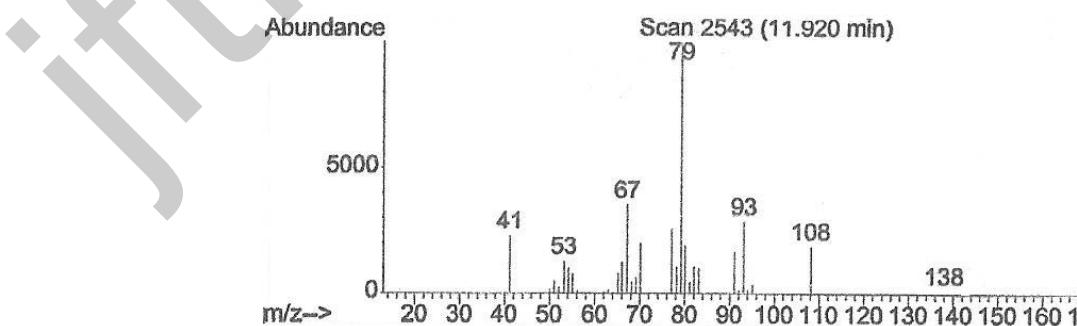
هموژن شدند. برای اجیای مقدماتی سلنیوم و همچنین برای اکسیداسیون ارگانوسلنیوم‌ها از تاباندن اشعه فرابنفش به مدت  $10\text{ min}$  استفاده شد (Wrobel *et al.*, 2003) (Wrobel *et al.*, 2003). در نهایت برای اندازه‌گیری سلنیوم از دستگاه طیف‌سنجدی جذب اتمی بروش تولید هیدرید<sup>۱</sup> استفاده شد. برای اندازه‌گیری سلنیوم توسط روش طیف‌سنجدی جذب اتمی به روش تولید هیدرید از چهار محلول استاندارد دی اکسید سلنیوم با غلظت‌های  $20\text{ }\mu\text{g/g}$ ،  $10\text{ }\mu\text{g/g}$  و  $5\text{ }\mu\text{g/g}$  در لیتر استفاده شد. برای هیدرید کردن نمونه‌ها از هیدروکسید سدیم و سدیم تربابوروهیدرات در محیط اسیدی که اسید استفاده شده در این آزمایش اسید کلریدریک  $10\text{ }\mu\text{l/mol}$  بود، استفاده گردید. سپس محلول شاهد، استانداردها و بعد نمونه‌ها توسط دستگاه قرائت شدند.

### یافته‌ها

نتایج حاصل از بررسی پیک‌های جرمی به دست آمده از روش ریز استخراج فاز جامد- کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجدی جرمی، وجود ترکیبات دی متیل

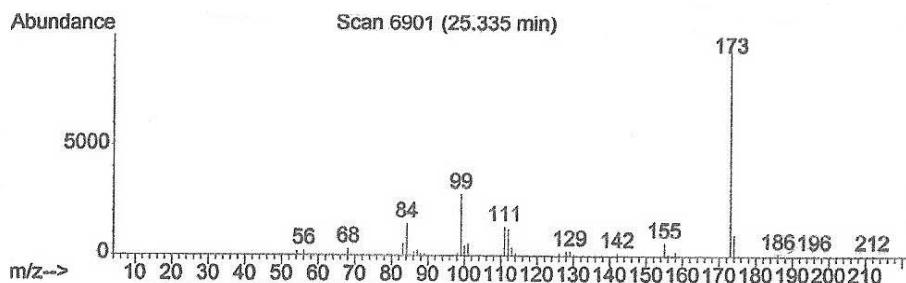


شکل ۱- طیف جرمی مربوط به دی متیل سلناید



شکل ۲- طیف جرمی مربوط به دی اتیل سلناید

1- Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (HGAAS)



شکل ۳- طیف جرمی مربوط به دی متیل دی سلناید

جدول ۲- نتایج تعیین مقدار سلنیوم بر حسب میکروگرم بر گرم در اندام‌های مختلف ( $n=18$ ) شوریده ماهیان  
صید شده از آبادان، بوشهر و ماشهر

بافت ماهی	میانگین سلنیوم $\pm$ انحراف معیار	حد مجاز سلنیوم	اختلاف میانگین سلنیوم	حد معنی داری سلنیوم
کبد	$0.112 \pm 0.008$	۲	-	$0.101$
کلیه	$0.102 \pm 0.002$	۲	$0.007$	-
عضله	$0.105 \pm 0.003$	۲	$0.0424$	-

متوالی از شاهد و  $m$  شب خط رگرسیون می‌باشد. این مقدار برای سلنیوم، برابر با  $1/7$  میکروگرم در کیلوگرم به دست آمد. مقادیر LOD به دست آمده برای سلنیوم کمتر از غلظت‌های به دست آمده در نمونه‌ها می‌باشد که نشان‌دهنده حساسیت روش به کار گرفته شده برای تعیین این عنصر بوده است.

دقت، که نشان‌دهنده قابلیت تکرار پذیری روش می‌باشد، به صورت درصد انحراف معیار نسبی سه اندازه‌گیری مجزا و متوالی از یک نمونه به وسیله رابطه  $RSD = 100\delta/\bar{x}$  محاسبه گردید و طبق رابطه، تکرارپذیری در روش برابر  $86\%$  و تکرارپذیری در اندازه‌گیری برابر  $94\%$  به دست آمد. درصد بازیافت سلنیوم در آزمایش‌های انجام شده در جدول ۳ نشان داده شده است.

### بحث

در مطالعه انجام شده برای پیش‌تغییض و جداسازی ترکیبات فرار سلنیوم از روش HS-SPME استفاده شد. بدین معنی که فیبر SPME به جای این که وارد نمونه شود وارد فضای بالای نمونه شد. از فواید این روش این است که زمان استخراج بدون نیاز به آماده‌سازی نمونه کوتاه‌تر می‌شود، همچنین مولکول‌های سنگین غیر فراری که در نمونه بیولوژیکی وجود دارند، روی فیبر اثر

همبستگی پیرسون و آنالیز رگرسیون مشخص شد که بین میزان سلنیوم موجود در کبد، کلیه و عضله ماهی‌های مورد مطالعه با وزن ماهی‌ها همبستگی معنی‌دار وجود ندارد ( $p > 0.05$ ). ولی همبستگی مثبت معنی‌دار در سطح اطمینان  $95\%$  بین طول ماهی‌ها و میزان سلنیوم موجود در کبد، کلیه و عضله ماهی‌های مورد بررسی به دست آمد ( $p < 0.05$ ).

با استفاده از آنالیز واریانس یک طرفه و توکی مشخص شد بین ماهی‌های مورد مطالعه آبادان، بوشهر و ماشهر از نظر میزان سلنیوم موجود در کبد، کلیه و عضله اختلاف معنی‌دار وجود ندارد ( $p > 0.05$ ). همچنین با استفاده از آزمون Independent Sample t-test مشخص شد رابطه بین جنسیت ماهی‌های مورد بررسی و میزان سلنیوم موجود در کبد، کلیه و عضله ماهی‌ها معنی‌دار نمی‌باشد ( $p > 0.05$ ). در نهایت مشخص شد که بین میزان سلنیوم موجود در کبد ماهی‌های مورد مطالعه با میزان سلنیوم موجود در کلیه و عضله اختلاف معنی‌دار بوده ( $p < 0.05$ ). ولی کلیه و عضله از نظر میزان سلنیوم قادر اختلاف معنی‌دار بودند ( $p < 0.05$ ).

حساسیت روش به صورت حد تشخیص به وسیله‌ی رابطه  $LOD = 3\delta b/m$  محاسبه گردید که در این رابطه  $\delta\delta$ ، انحراف معیار شش اندازه‌گیری

## جدول ۳- درصد بازیافت سلنیوم

درصد بازیافت (%)	مقدار سلنیوم اسپایک سلنیوم (میکروگرم/لیتر)	مقدار سلنیوم (میکروگرم/لیتر)
۸۲/۷۰	۲۵	
۹۰/۰۲	۵۰	۲۰/۶۱
۸۴/۵۰	۱۰۰	

ماهی‌های مورد مطالعه از کلیه و عضله بیشتر می‌باشد که با مطالعات نونس و همکاران مشابه می‌باشد(Nunes *et al.*, 2000).

در مطالعه حاضر میزان سلنیوم موجود در ماهی به طور میانگین ۳۵ میکرو گرم در گرم برآورد شد که با میزان مجاز هماهنگی دارد ( Lavilla *et al.*, 2000).

در این مطالعه گونه‌شناسی سلنیوم فرار توسط کروماتوگرافی گازی طیف‌سنگی جرمی انجام شد. در این رابطه دایتز و همکاران تحقیقی را در نمونه‌های بیولوژیکی انجام دادند و در مطالعه خود از دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده کردند که نتایج نشان داده است سلنیوم معدنی طی فرآیند متabolیسم به سلنیوم آلی تبدیل می‌گردد که اشکال آلی سلنیوم معمولاً از Se(VI) عنصری سمیت کمتری را دارا می‌باشند(Diets *et al.*, 2003).

در این مطالعه ماهی‌های مورد بررسی از خلیج فارس که جزو آب‌های گرم‌سیری می‌باشد جمع‌آوری شده بودند و همان‌طور که مشاهده شد گونه‌های سلنیوم موجود در آن‌ها از نوع ترکیبات آلی سلنیوم بود که نسبت به عنصر سلنیوم سمیت کمتری دارند و مقدارشان نیز در حد مجاز بود. در این خصوص مطالعه‌ای که اسکروپا و همکاران برای بررسی ارتباط بین سلنیوم موجود در ماهی‌های آب‌های سردسیری و گرم‌سیری و میزان سمیت ماهی‌ها انجام داده بودند نیز نشان داد که ماهیان آب‌های مناطق گرم‌سیری دارای کمترین سمیت حاد می‌باشند(Skorupa, 1998).

## نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان این چنین نتیجه‌گیری کرد که ماهیان شوریده سه شهر آبادان، بوشهر و ماشهر در محدوده مجاز مصرف قرار دارند و ترکیبات سلنیوم شناسایی شده

نمی‌گذارند و مقدار ماده‌ای جدا شده نسبت به زمانی که از روش Direct SPME استفاده شود بیشتر می‌باشد. در مطالعه‌ای که Dimitrakakis و همکاران برای اندازه‌گیری و تعیین سلنیات انجام دادند، نیز به این نتیجه رسیدند که استفاده از روش HS-SPME به جای روش مستقیم، سریع‌تر و مقدار ماده استخراج شده نیز بیشتر می‌شود (Dimitrakakis *et al.*, 2004).

در مطالعه دیگری که Plessi و همکاران برای اندازه‌گیری جیوه و سلنیوم در برخی از غذاهای دریایی انعام دادند، پس از آزمایش روش‌های مختلف و مقایسه نتایج آن‌ها با نتایج استاندارد به این نتیجه رسیدند که بهترین روش اندازه‌گیری جیوه و سلنیوم طیف‌سنگی جذب اتمی به روش تولید هیدرید می‌باشد. در این تحقیق نیز سلنیوم موجود در نمونه‌ها توسط روش طیف‌سنگی جذب اتمی توسط تولید هیدرید اندازه گیری شده است (Plessi *et al.*, 2001).

در این تحقیق برای بهینه کردن هضم نمونه‌ها در مایکروبو دما و فشار و زمان‌های متفاوتی آزمایش شدند و نتیجه نشان داد که در فشار کمتر از ۳۰ بار و دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتی گراد نمونه‌ها به خوبی هضم نمی‌شوند همچنین برای احیای سلنیوم ۶ بار مثبت به سلنیوم ۴ بار مثبت که توسط افزودن HCl 6M و حرارت دادن نمونه‌ها صورت گرفت، دماهای متفاوتی مورد آزمایش قرار گرفتند، نتیجه اندازه‌گیری سلنیوم نشان داد بهترین دما برای احیای سلنیوم ۷۰ درجه سانتی گراد می‌باشد و برای هضم نمونه‌ها از اسید نیتریک و آب اکسیژنه استفاده شد که پس از افروden مقدارهای متفاوت اسید نیتریک و آب اکسیژنه، نتایج هضم نمونه‌ها نشان داد که مناسب‌ترین مقدار برای هضم هر نمونه افزودن ۷ میلی لیتر اسید نیتریک و ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه می‌باشد. در نهایت این که میزان سلنیوم در کبد

absorption spectrometry. *Talanta.*, 41, 195-200.

Lavilla, I., Vilas, P. & Bendicho, C. (2008). Fast determination of arsenic, selenium, nickel and vanadium in fish and shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry following ultrasound-assisted extraction. *Food Chemistry*, 106, 403-409.

Nunes, M. L., Narsica, M. & Batista, B. I. (2000). Fish Products contribution for a healthy food. *Electronic journal of Environmental, Agricultural and Food chemistry*, 1579-4377.

Matek, M. & Blanusa, M. (1998). Comparison of two methods destruction of biological material for determination of selenium. *Arh hig toksikol*, 49, 301-305.

Netteleton, J. A. (1987). *Sea Food and Health*, 75-76.

Plessi, M., Bertelli, D. & Monzani, A. (2001). Mercury and selenium content in selected seafood. *Journal of Food composition and Analysis*, 14, 461-467.

Skorupa, P. (1998). Environmental impact statement: selenium and fish. *Marine Pollution Bulletin*, 46 (2003), 424-429.

Spinhirne, J. P., Koziel, J. A. & Chirase, N. K. (2002). A device for non invasive on site sampling of cattle breath with solid phase micro extraction. *Biosystems Engineering*, 84 (2), 239-246.

Wrobel, K., Kannamkumarath, S. & Caruso, J. A. (2003). Environmentally friendly sample treatment for speciation analysis by hyphenated techniques. *Green Chemistry*, 5, 250-259.

در این ماهی‌ها سمی نیستند. همچنین ماهیان با جثه بزرگ‌تر دارای مقدار سلنیوم بیشتری می‌باشند.

### منابع

بی‌نام. (۱۳۸۵). سلنیوم عنصری معجزه‌گر در آبزیان، پایگاه اطلاع‌رسانی شیلات. صادقی، م. (۱۳۸۰). ماهیان جنوب ایران. انتشارات نقش مهر، صفحات ۲۶۵ تا ۲۷۰.

Diets, C., Landaluze, J. S. & Embun, P. X. (2003). Volatile organoselenium speciation in biological matter by solid phase micro extraction moderate temperature multi capillary gas chromatography with microwave induced plasma atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 501, 157-167.

Dimitrakakis, E. & Haberhauer, C. H. (2004). Solid phase micro extraction capillary gas chromatography combined with microwave induced plasma atomic spectrometry for selenium determination, *Anal Bioanal Chem.*, 379, 842-848.

Hymer, C. B. & Caruso, J. A. (2006). Selenium speciation analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1114, 1-20.

Kebbekus, B. B. (2003). Preparation of samples for metals analysis. *Journal of mass spectrometry*, 39, 233-254.

Lan, W. G. & Wong, M. K. (1994). Comparison of four microwave digestion methods for the determination of selenium in fish tissue by using hydrid generation atomic

## Speciation Analysis of Selenium Compounds and Assessment of Toxicity in Fish *Sciaenidae* Family

N. Tabaraki <sup>a</sup>, M. H. Givianrad <sup>b\*</sup>, Gh. Vosoughi <sup>c</sup>, A. Mashinchian <sup>d</sup>

<sup>a</sup> M. Sc. in Marine Biology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>b</sup> Assistant Professor of Analytical Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>c</sup> Professor of Marine Biology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>d</sup> Assistant Professor of Pollution Control and Water Quality Management, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: 30 September 2009

Accepted: 15 January 2010

12

### Abstract

**Introduction:** In this study, the contents of selenium were determined in liver, kidney and muscle tissues of eighteen from the *Sciaenidae* family (*Otolithes ruber*), which were caught, from the Persian Gulf in Abadan, Bushehr and Mahshahr cities.

**Materials and Methods:** The determination was performed by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (HGAAS). The limit of detection for selenium was 0.7 $\mu$ g/kg and the repeatability of measurements, as the means of RSD was 0.94% and the RSD of the whole procedure were 2.86%. Separation and identification of selenium compounds were accomplished by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS).

**Results:** Selenium compounds speciation in fish tissues by SPME-GCMS demonstrated that organo-selenium in the samples were dimethylselenide, diethylselenide and dimethyldiselenide.

**Conclusion:** The content of selenium *Otolithes ruber* samples (35 $\mu$ g/day) was in the safe dose (50-200  $\mu$ g/day); consequently, selenium compounds in fish *Sciaenidae* family were not toxic.

**Keywords:** HGAAS, HS-SPME-GC MS, *Sciaenidae* family (*Otolithes ruber*), Selenium Species.

\*Corresponding Author: givianradh@yahoo.com