محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، دوره۷۴، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰
صفحات ۶۶۳ تا ۶۷۶

پایش غلظت سرب، نیترات و نیتریت در شیر خام، مطالعه موردی: دامداری‌های منطقهٔ لنجان (استان اصفهان)

بهاره علی عسکری[۱]؛ نورالله میرغفاری *[۲]؛ محمد نعمتی ورنوسفادرانی[۳]؛ مهدی کدیور[۴]

۱-دانش آموخته کارشناسی ارشد آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲-دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳-استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۴-استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

(تاریخ دریافت ۰۰/۰۵/۰۵-تاریخ پذیرش ۰۰/۱۰/۱۱)

چکیده:

شیر و فرآورده‌های آن به دلیل ارزش غذایی بالا و مصرف در سنین مختلف، بخش مهمی از رژیم غذایی انسان را تشکیل می‌دهد. آلودگی شیر به نیترات و فلزات سنگین یک خطر مهم برای انسان تلقی می‌شود که در دوران کودکی بسیار شایع‌تر است. شهرستان لنجان در جنوب غربی استان اصفهان قرار دارد و صنایع مختلفی از جمله ذوب‌آهن اصفهان و فولاد مبارکه در اطراف این شهرستان استقرار یافته‌اند. همچنین به دلیل فعالیت‌های کشاورزی در این منطقه، محصولات لبنی از جمله شیرخام می‌توانند در معرض آلودگی به فلزات سنگین و نیترات قرار گیرند. هدف از این مطالعه، بررسی غلظت سرب، نیترات و نیتریت در شیر خام دامداری‌های منطقه لنجان است. نمونه‌برداری از شیر خام در ظروف پلی‌اتیلنی از ۳۰ واحد گاوداری شامل واحدهای صنعتی، نیمه‌صنعتی و سنتی مستقر در مناطق مختلف شهرستان انجام گرفت. همچنین ۸ نمونه شیر خام و پاستوریزه از یک شرکت فرآوری محصولات لبنی منطقه در چهار روز مختلف کاری جمع‌آوری شد. نتایج نشان داد محدوده غلظت نیترات ۱۲/۶-۰ با میانگین ۱/۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم، نیتریت ۳/۳-۰ با میانگین ۰/۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و سرب ۰/۳۸۷-۰/۰۰۶ با میانگین ۰/۰۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. غلظت نیترات و نیتریت نمونه‌ها کمتر از استاندارد کدکس (به ترتیب ۱۰ و ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود. همچنین مقدا ر سرب در ۱۶/۷ درصد نمونه‌ها بیشتر از استاندارد جهانی (۰/۰۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) به‌دست آمد. ارزیابی ریسک سرب و نیترات برای انسان از طریق مصرف شیر خام در محدودهٔ ایمن بود. ضریب خطر (THQ) برای سرب ۰/۱۴، نیترات و نیتریت به ترتیب ۰/۰۱ و صفر بود. با این وجود، پایش آلاینده‌های مختلف در محصولات لبنی در مناطقی که با خطر افزایش آلودگی مواجه هستند، ضروری به نظر می‌رسد.

کلید واژگان: ارزیابی ریسک، سرب، شیرخام، شهرستان لنجان نیترات

* نویسنده مسئول؛ تلفن: ۰۹۱۳۲۸۸۸۴۲۱ ایمیل: bahar.aliasgari1993@gmail.com

۱. مقدمه

امروزه سلامت و ایمنی غذایی یکی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه بشر به شمار می‌رود. آلودگی مواد غذایی مورد استفاده انسان به سموم شیمیایی، فلزات سمی، مواد نگهدارنده و موارد مربوط به آن آن از جمله چالش‌های رو به رشد دنیای کنونی است. در این میان شیر به عنوان مغذی‌ترین ماده‌ی غذایی حاوی برخی عناصر ضروری همچون کلسیم، منیزیم، آهن، روی و مس است. به دلیل مصرف در تمام سنین و به ویژه دوران کودکی و همچنین به عنوان ماده‌ی خام در تهیه‌ی بسیاری از فرآورده‌ها بیشتر از سایر مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته است و یک عنصر کلیدی در زمینهٔ امنیت غذایی محسوب می‌شود (Sobhanardakani and Tizhosh, 2016).

شیر در معرض آلودگی‌های زیادی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها، هورمون‌ها، ضدعفونی کننده‌ها، نیترات، نیتریت و نیتروزآمین‌ها، حشره‌کش‌ها، سموم قارچی، فلزات سنگین و دی‌اکسین‌ها قرار دارد. افزایش ترکیبات حاوی نیتروژن مانند نیترات و نیتریت به علت افزایش مصرف کودهای حاوی نیتروژن و مواد افزودنی همچون نیتریت در فرآوری محصولات غذایی، تبدیل به یک مسئله مهم بهداشت عمومی شده است. نگرانی اصلی در مورد نیترات پتانسیل تبدیل آن به نیتریت‌ها و نیتروزآمین‌ها[1] و برخی از سمیت‌های حاد و مزمن مانند متهموگلوبینمیا[2]، اختلالات تیروئید و سرطان‌زایی است (Bahadoran *et al*., 2016).

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های شیمیایی مواد غذایی محسوب می‌شوند و وجود آن‌ها در مواد غذایی با منشاء دامی امکان قرار گرفتن انسان در معرض عوارض ناشی از فلزات سنگین را افزایش می‌دهد. امروزه یکی از مسائل بهداشتی و زیست‌محیطی جوامع صنعتی، کنترل آلایندگی فلزات سنگین می‌باشد که از میان آن‌ها آرسنیک، سرب، کادمیوم، جیوه و روی برای انسان و حیوانات از نطر بهداشتی حاوز اهمیت بیشتری است (Watson, 2001). شیر یک ماده پیچیده و زیست‌فعال برای رشد نوزاد پستانداران است. شیر گاو به طور گسترده‌ای توسط کودکان و بزرگسالان مصرف می‌شود. از جمله مواد مغذی شیر، کلسیم می‌باشد که به علت افزایش قد در کودکان و کاهش استئوپروز[3] در افراد سالخورده توسط محققان و عموم مردم شناخته شده است (Qin *et al*., 2009).

اصفهان استانی صنعتی و مستعد آلودگی است. اجتناب از آلودگی فلزات سنگین بسیار مشکل است، زیرا در بخش‌های مختلف محیط پراکنده است. آلوده شدن رودخانه‌ها به واسطه عبور در مسیر معادن سرب و راهیابی فاضلاب مشاغل بسیاری که با ترکیبات سرب سر و کار دارند، موجب آلودگی آب مصرفی دام می‌شود. علاوه بر آب، ترکیبات سرب به عنوان قارچ‌کش برای محصولات کشاورزی استفاده می‌شود که موجب آلودگی مواد غذایی دام می‌گردد آلوده شدن هوای اطراف ناشی از مصرف سرب در سوخت خودروها، یکی دیگر از منابع انتشار است که باید چرخه آلودگی و منابع آن بررسی و به سرعت آلودگی کاهش یابد (Javadi *et al*., 2005). با وجود کاربری غالب کشاورزی در حاشیه رودخانه زاینده‌رود و به‌ویژه در شهرستان لنجان، آلودگی آب و خاک و

[1] Nitrosamine
[2] Methemoglobinemia
[3] Osteoporosis

علوفه به نیترات و نیتریت نیز دور از ذهن نیست و انتقال این آلاینده‌ها به شیر گاوهای منطقه امکان‌پذیر است. بنابراین مطالعه حاضر با هدف پایش وضعیت موجود غلظت سرب، نیترات و نیتریت در شیر خام گاوداری‌های منطقه لنجان در استان اصفهان به اجرا درآمد.

۲. مواد و روش ها

۲-۱. معرفی منطقه مورد مطالعه

شهرستان لنجان در جنوب غربی اصفهان در فاصله‌ی بین صنایع ذوب آهن و فولاد مبارکه اصفهان قرار گرفته است. طبق آمار و اطلاعات جهاد کشاورزی استان اصفهان در سال ۱۳۹۸، میزان تولید شیر در کل استان ۶۰۱۹۹۹/۸۹ تن در سال بوده که در شهرستان لنجان با تولید ۳۵۶۹۳/۱۸ تن شیر در سال، رتبه‌ی چهارم را در کل استان اصفهان از نظر تولید شیر به خود اختصاص می‌دهد (Organization of Agriculture Jihad Isfahan 2019).

۲-۲. تعیین نقاط نمونه‌برداری

با توجه به اطلاعات مکانی به‌دست آمده از اداره جهاد کشاورزی، پراکنش دامداری‌های شهرستان لنجان مبنای انتخاب دامداری‌ها جهت نمونه‌برداری قرار گرفت. دامداری‌ها در گروه‌های مختلف صنعتی، نیمه‌صنعتی و سنتی بر مبنای اطلاعات داده شده توسط جهاد کشاورزی شهرستان لنجان انتخاب شد. پراکنش نقاط دامداری‌های این منطقه به‌وسیله یک دستگاه جی پی اس گارمین مدل CSX ۷۶ از نظر طول و عرض جغرافیایی ثبت شد.

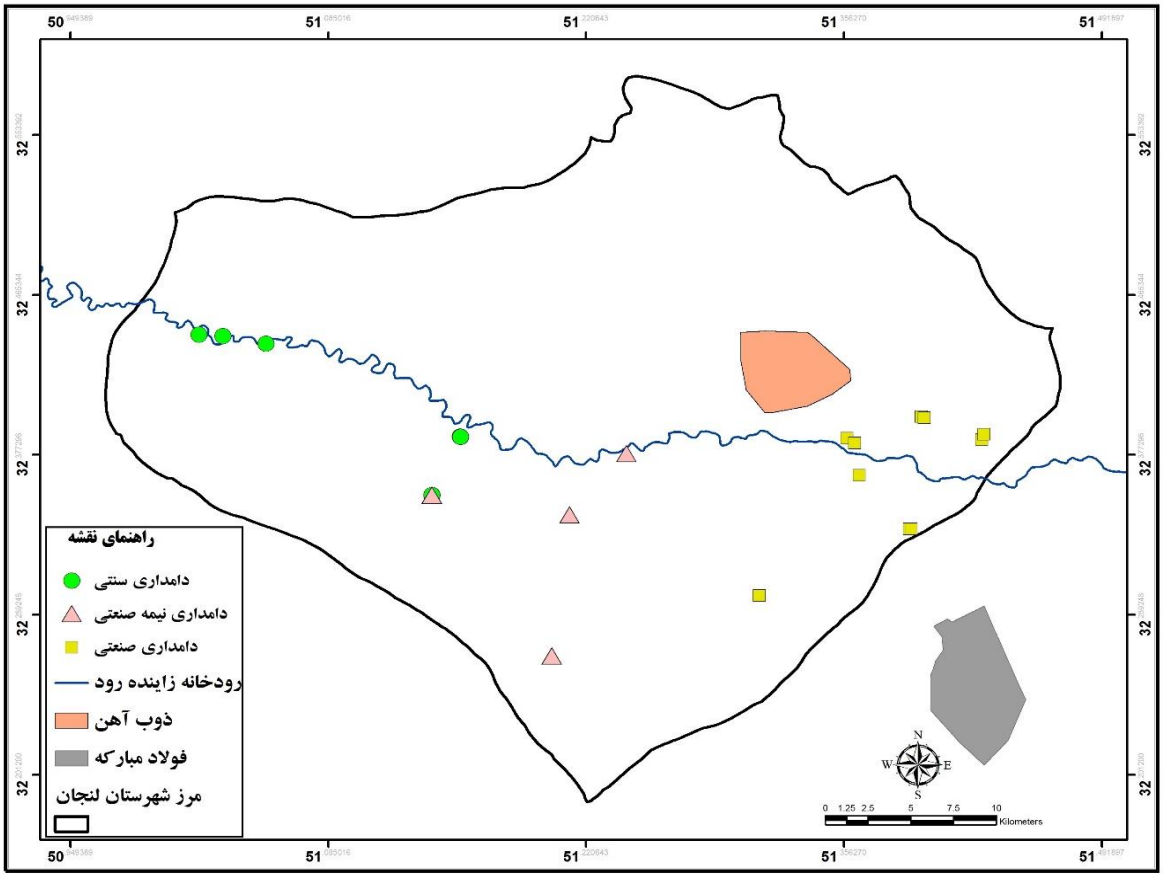
۲-۳. نمونه‌برداری

پس از انتخاب تصادفی و با توزیع یکنواخت واحدهای دامداری‌های مناطق مختلف شهرستان لنجان (غربی، شرقی، میانی) و نیز در ۳ دسته‌بندی صنعتی، نیمه صنعتی و سنتی تولید شیر مستقر در شهرستان به تعداد ۳۰ واحد، از هر واحد دامداری ۳ نمونه شیر خام تهیه و در یک ظروف پلی‌اتیلنی سترون که با اسید نیتریک ۱۰ درصد شستشو شده با آب مقطر آبکشی شده ریخته شد. به عبارت دیگر از هر دامداری یک نمونه شیر مرکب در بازه زمانی ۱۳۹۸/۶/۱۰ تا ۱۳۹۸/۶/۱۵ تهیه شد. سپس نمونه‌ها داخل یخدان و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری و دور از نور قرار گرفته و در سریع‌ترین زمان به آزمایشگاه منتقل شد. در مرحله دوم نمونه‌برداری به‌منظور داشتن نمونه از جامعه آماری جامع‌تری در سطح استان اصفهان و نیز پایش کلی وضعیت آلودگی در شیر خام و پاستوریزه، ۴ نمونه شیر خام و ۴ نمونه شیر پاستوریزه از شرکت فرآوری محصولات لبنی در منطقه در چهار روزکاری مختلف در فاصله ۱۳۹۸/۱۰/۱۰ تا ۱۳۹۸/۱۰/۱۵ تهیه گردید.

۲-۴. مراحل اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در شیر

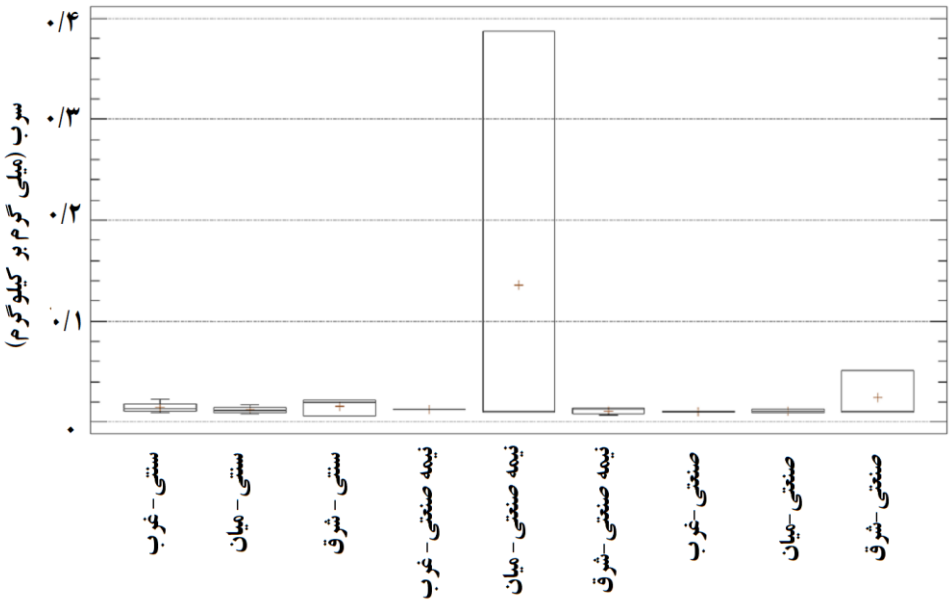
در ابتدای تحقیق، پیش آزمون لازم برای تعیین فلز مورد نظر جهت پایش انجام شد. اندازه‌گیری غلظت چهار فلز شامل سرب، کادمیوم، کروم و روی در چهار نمونه صورت گرفت. مشخص شد که غلظت فلزات کادمیوم، کروم و روی از حد استاندارد کمتر است و فقط غلظت فلز سرب در نمونه‌های شیر خام نگران‌کننده بود به‌همین منظور به‌عنوان فلز اصلی مورد پایش در کلیه نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید.

ابتدا بوته چینی در کوره در دمای ۵۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت حداقل نیم ساعت حرارت داده شد و سپس در دیسکاتور خنک و با دقت ۱ میلی‌گرم



شکل ۱- محدوده مورد مطالعه (شهرستان لنجان) و پراکنش دامداری‌ها

وزن گردید. مقدار۱±۵ گرم نمونه شیر با دقت ۱ میلی‌گرم درون بوته چینی وزن شد. محتویات بوته در آون در دمای ۱۰۲ سانتی‌گراد خشک شد. بوته چینی حاوی شیر خشک شده درون کوره خاکسترکننده از دمای اتاق تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۵۰ درجه در ساعت حرارت داده شد و به مدت دو ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شد. مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر آب و ۰/۵ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک (Merck آلمان) غلیظ با جرم حجمی g/ml ۱/۱۷ به خاکستر اضافه شد. خاکستر را حل کرده و به‌طور کمی، خاکستر با آب به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد (ISIRI 9441). ۲/۵ میلی‌لیتر محلول کلرید استرانسیوم (Merck آلمان) به وسیله پی‌پت پیستونی ۰/۵ میلی‌لیتری به محتویات بالن حجم‌سنجی اضافه شد. با آب تا خط نشانه رقیق کرده و به خوبی مخلوط شد سپس محلول استاندارد صفر و چهار محلول کالیبراسیون را چهار بار تزریق کرده و میانگین مقادیر جذب حساب شد. مقدار میانگین جذب محلول استاندارد صفر از مقادیر میانگین جذب محلول‌های کالیبراسیون، کم شد. نمودار مقادیر جذب خالص به‌دست آمده بر حسب غلظت محلول‌های کالیبراسیون (۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میکروگرم بر لیتر) با ضریب تعیین ۰/۹۹۹۶ مربوطه، رسم شد. برای اندازه‌گیری غلظت فلز سرب در نمونه‌های مورد مطالعه از دستگاه طیف‌نگار جذب اتمی کوره، مدل Varian220z استفاده شد (ISO 6733). ماده رفرنس مورد استفاده برای صحت‌سنجی نتایج ماده (RM) داخلی از پودر ذرت بر اساس روش‌های اجرایی ISO 17025 با کد داخلی Kpl-RM-01 در آزمایشگاه مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲ - نمودار جعبه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده سرب در واحدهای دامداری بر اساس تقسیم بندی نوع فعالیت و موقعیت جغرافیایی دامداری‌های شهرستان لنجان

مقدار RSD برای فلز سرب ۳/۲ بود. همچنین برای تضمین کیفیت نتایج در اندازه‌گیری سرب شیر از روش بازیابی با استفاده از افزایش استاندارد (matrix spike) استفاده شد که تضمین‌کننده‌ی صحت و دقت نتایج است. ماده‌ی استاندارد اضافه شده در روش افزایش استاندارد از استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مدل Chemlab بلژیک تهیه شده است.

۲-۵. مراحل اندازه‌گیری نیترات

۳۰ گرم پتاسیم هگزاسیانوفرات (۳ آبه) (K4Fe(CN)6.3H2O) (Merck آلمان) با ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونایز مخلوط شد(کارز ۴۱). سپس ۴۶ گرم استات‌روی (ZnC4H6O4) (Merck آلمان) با ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونایز مخلوط شد (کارز ۲) و درون ویال‌های جداگانه ریخته شد. سپس ۱۵ میلی‌لیتر از شیر با پی‌پت به درون ظروف پلاستیکی آزمایش منتقل شد. ابتدا ۲ میلی‌لیتر از کارز ۱ و سپس دو میلی‌لیتر از کارز ۲ به آن اضافه شد. اجازه داده شد برای مدت ۲۰ الی ۳۰ دقیقه به حالت سکون باقی‌بماند. نمونه آماده شده به درون سانتریفیوژ با دور (۱۰۰۰ rpm) به مدت ۳۰ دقیقه منتقل شد. پس از این‌که نمونه از سانریفیوژ خارج شد، به دو فاز جامد و مایع تقسیم شده بود، فاز مایع آن از داخل صافی غشایی به قطر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. مایع شفافی داخل ظرف باقی ماند که برای آزمون استفاده گردید. برای آماده‌سازی محلول معرف ابتدا ۵ گرم ماده‌ی سولفانیل‌آمید (Merck آلمان) و ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به هم اضافه شد و به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر با آب دیونایز رسانده شد. سپس ۰/۵گرم ماده‌ی نفتیل‌اتیلن‌دی‌آمین (Merck آلمان) با آب دیونایز به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد (Woollard et al. 2014). ۱۰۰میلی‌لیتر محلول سولفانیل‌آمید و ۲۰ میلی‌لیتر محلول نفتیل‌اتیلن‌دی‌آمین با هم مخلوط شد. همچنین برای ساخت محلول وانادیوم‌تری‌کلراید مقدار ۰/۱گرم ماده‌ی وانادیوم‌تری‌کلراید (Merck

[4] Carrez

آلمان) برداشته و با محلول هیدروکلریک اسید ۲۰ درصد به حجم ۱۰۰میلی‌لیتر رسانده شد. سپس برای ساخت محلول ذخیره ابتدا ۰/۱۳۷۱گرم نمک نیترات سدیم و ۰/۱۵۰۰گرم نمک نیتریت سدیم برداشته شد و در دو ارلن ۱۰۰میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. برای اندازه‌گیری نیتریت مقدار ۱میلی‌لیتر از محلول ذخیره برداشته شد و ۶ نقطه با غلظت‌های زیر ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم ساخته شد. یک میلی‌لیتر از محلول معرف و یک میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید و ۱ میلی‌لیتر از نمونه فیلتر شده، محلول استاندارد، و نمونه شاهد برداشته و با یکدیگر مخلوط شد. پس از ۱۰-۱۵ دقیقه جذب در طول موج ۵۳۰ نانومتر قرائت شد. برای اندازه‌گیری نیترات تمام مراحل فوق انجام شد فقط به جای هیدروکلریک‌اسید، محلول وانادیوم‌تری‌کلراید اضافه شد و ۶ نقطه با غلظت‌های زیر ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم ساخته شد و قبل از خوانش، نمونه به مدت ۴۵ دقیقه و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد درون حمام آب گرم قرار داده شد. اندازه‌گیری با استفاده از روش اسپکترومتر در طول موج ۵۳۰ نانومتر جیوه و سل‌های نوری نیمه‌میکرو در دمای بین ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد، انجام شد (شکل شماره ۳). با استفاده از منحنی کالیبراسیون اختلاف جذب غلظت نیتریت در شیر محاسبه و خوانش صورت گرفت (Woollard *et al*., 2014).

۲-۶. آزمون‌های آماری

به منظور مقایسه غلظت فلز سرب و نیترات و نیتریت در نمونه شیر خام دامداری‌های مناطق مختلف شهرستان لنجان (غربی، شرقی و میانی) و نیز در سه دسته‌بندی صنعتی، نیمه‌صنعتی و سنتی ابتدا نرمال بودن داده‌ها با آزمون کولموگروف-اسمیرنف[5] بررسی شد و سپس از آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (One-way ANOVA) و در ادامه از آزمون مقایسه میانگین‌ها به روش دانکن در نرم افزار SPSS استفاده شد. در مواردی که داده‌ها نرمال نبود آزمون ناپارامتریک کروسکال-والیس[6] استفاده شد. همچنین مقایسه غلظت فلز سرب و نیترات و نیتریت در نمونه‌های شیر خام و پاستوریزه شرکت فرآوری محصولات لبنی در منطقه با آزمون تی (T test) انجام شد. تمام آنالیزهای صورت گرفته در این مطالعه در بستر نرم‌افزار SPSS 18 انجام شد.

۲-۷. ارزیابی ریسک

با محاسبهٔ غلظت سرب، نیترات و نیتریت، میزان مجاز دریافت روزانه برای بدن انسان در معادله ۱ محاسبه شد. همچنین ضریب خطر از معادله ۲ به‌دست آمد.

معادله ۱

$$DIM=\frac{C\ metal * C\ factor * Milk\ intake}{B\ Average\ Weight}$$

در این معادله DIM[7] میزان ورود مجاز روزانه به بدن بر حسب میلی‌گرم در روز/کیلوگرم وزن بدن (۰/۵۱)، Cmetal غلظت فلز مورد نظر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم، Milk intake مصرف شیر بر حسب کیلوگرم در روز که به ازای هر فرد با وزن ۷۰ کیلوگرم ۰/۱۴ کیلوگرم در نظر گرفته شده است (Safaei *et al*., 2020). BAverage Weghit متوسط وزن بدن بر حسب کیلوگرم و C factor ضریب همگرایی را نشان می‌دهد.

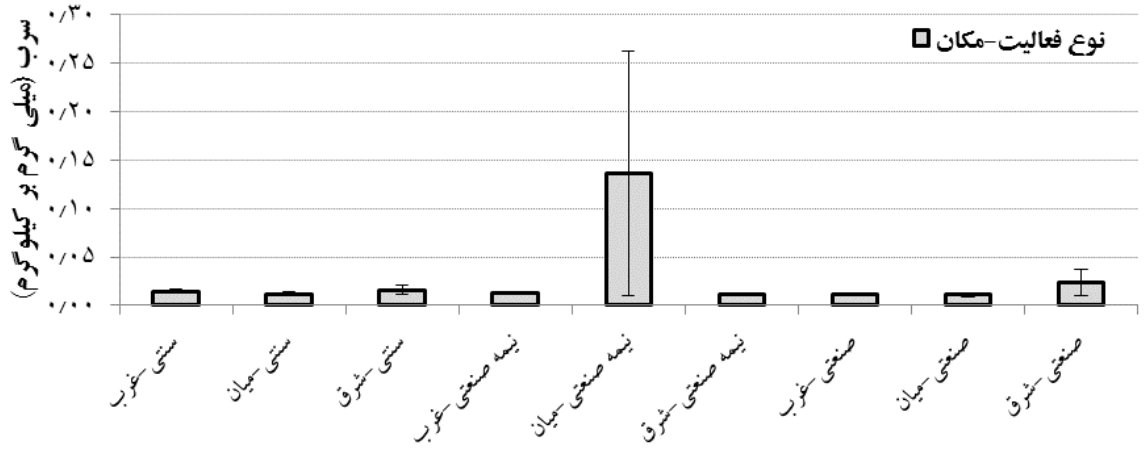
معادله۲

$$THQ=\frac{DIM}{RFDo}$$

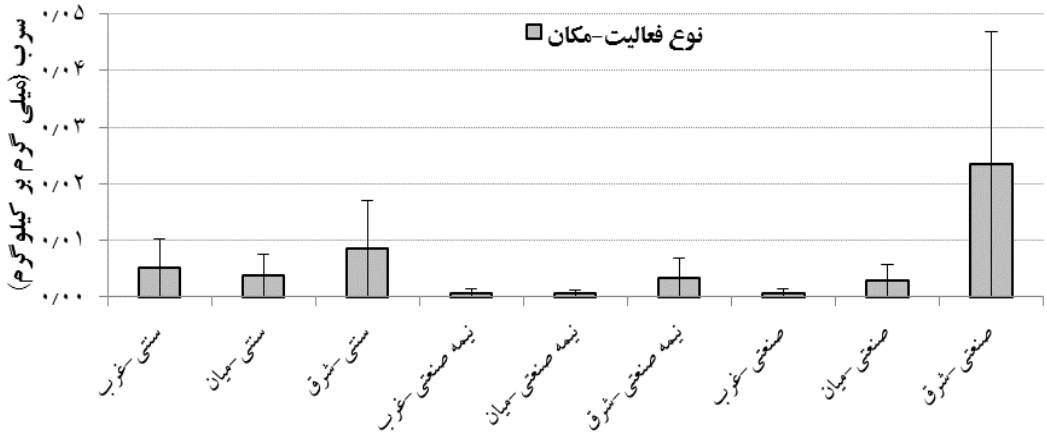
[5] Kolmogorov-Smirnov

[6] Kruskal-Wallis

[7] Daily Intake Milk



شکل ۳ - مقایسه میانگین غلظت سرب شیر خام بر اساس نوع فعالیت و موقعیت جغرافیایی دامداری‌های مختلف لنجان



شکل ۴ - مقایسه میانگین غلظت سرب شیر خام بر اساس نوع فعالیت و موقعیت جغرافیایی دامداری‌های مختلف شهرستان لنجان

در این معادله THQ[8]ضریب خطر و RFDo[9] مقدار مجاز دهانی تعریف شده است (Gholamzadeh Sarab *et al*., 2016).

۳. نتایج و بحث

۳-۱. غلظت فلزسرب در نمونه‌های شیر

نمودارهای جعبه‌ای مربوط به غلظت سرب در نمونه‌های شیر خام گاوداری‌های مناطق غرب، میان و شرق لنجان نشان می‌دهد که داده‌ها دارای داده‌ی خارج از روند[10] سرب (میلی‌گرم بر کیلوگرم ۰/۳۸) در بخش نیمه‌صنعتی-میان می‌باشند. که با تجزیه و تحلیل آماری مشخص شد که داده‌ها دارای توزیع نرمال نبودند (شکل ۲).

مقایسهٔ میانگین غلظت سرب در نمونه‌های شیرخام گاوداری‌های مناطق غرب، میان و شرق لنجان (شکل ۳ و ۴) تفاوت معنی‌داری در غلظت سرب شیر خام

[8] Target Hazard Quotient
[9] Reference Oral Dose
[10] Extreme

گاوداری‌ها نشان نداد ($P >$۰/۰۵).

مقایسهٔ میانگین‌ها عدم اختلاف معنی‌داری بر اساس طبقه‌بندی همزمان نوع فعالیت و موقعیت جغرافیایی را نشان داد ($P >$ ۰/۰۵) و به دلیل انحراف معیار زیاد در داده‌های هر گروه، همپوشانی مشاهده شد. در نمونه‌های شیر مربوط به دامداری‌های شهرستان لنجان نیمه‌صنعتی-میان از همه مقادیر بیشتر و در بیشتر موارد میانگین غلظت کمتر از ۰/۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود (شکل ۳). داده خارج از روند (نیمه‌صنعتی-میان) حذف گردید و نمودار بر اساس سایر داده‌ها رسم شد. تغییرات معنی‌داری برای شرق و غرب مشاهده نشد، اما حدود ۱۶/۶۶ درصد داده‌ها دارای مقادیر بیش از حد استاندارد جهانی (۰/۰۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود که مطالعات بیشتری در زمینه پایش آلودگی شیر در این منطقه لازم است. در نمودار مقایسه میانگین غلظت سرب (شکل ۴) تجزیه و تحلیل بر اساس حذف داده خارج از روند صورت گرفت و میانگین‌ها تقریباً در یک سطح قرار گرفته‌اند و تفاوت معنی‌داری از نظر آماری بین سایر داده‌ها مشاهده نشد ($P >$۰/۰۵).

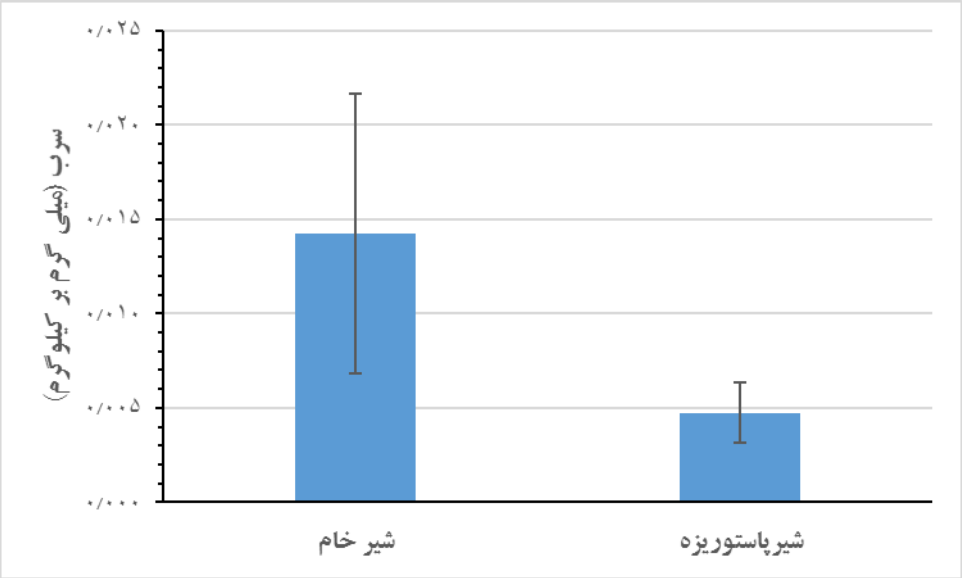
میانگین غلظت سرب موجود در گاوداری‌های هر سه منطقه کمتر از حد استاندارد (۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر) بود. در مطالعات مشابه، که در کشورهای تایوان، کویت و ترکیه انجام شده است، بیانگر این است که غلظت سرب در شیر گاوها کمتر از ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر بوده است (Khorashadizade, 2016). در ایران، مطالعاتی در شهرکرد (Bonyadian *et al.*, 2006) و تهران، اصفهان، اهواز و قم (Rahimi and Derakhshesh, 2010) انجام شده است که در همهٔ آن‌ها غلظت سرب موجود در شیرکمتر از حد مجاز گزارش شده است، اما نکتهٔ مهم آن است که هیچ کدام از شیرهای مورد مطالعهٔ آن‌ها از مناطق آلوده برداشت نشده است و به‌طور تصادفی از مخازن شیر تحویلی کارخانجات نمونه گرفته شده است (Tajkarimi *et al.*, 2008، Bonyadian *et al.*, 2006، Javadi *et al.*, 2005). بسیاری از بررسی‌های انجام شده در ایران نشان می‌دهد که معیار کدکس ۲۰۰۰ مد نظر بوده است که در این کدکس حد مجاز سرب شیر گاو ۱ میلی‌گرم بر لیتردر نظر گرفته شده، در حالی که حد مجاز سرب در شیر گاو، در کدکس ۲۰۰۷ به ۰/۰۲ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته است، بنابراین احتمال آلودگی در برخی از مطالعات قبلی بر اساس کدکس ۲۰۰۷ وجود داشته است (Bonyadian *et al.*, 2006).

همچنین نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در ۴ نمونه شیر خام و ۴ نمونه شیر پاستوریزه از شرکت فرآوری محصولات لبنی در منطقه، در ۴ روز مختلف کاری به شرح جدول ۱ می‌باشد. انتظار می‌رفت در نمونه‌های تهیه شده (به‌دلیل فرایندهای متفاوت پاستوریزه و استرلیزه کردن شیر خام و همچنین فرآیندهای گرفتن خامه چربی که بر روی نمونه‌ها انجام می‌گرفت) در میزان سرب شیر خام و شیر پاستوریزه تفاوت وجود داشته باشد و اختلاف معنی-داری را نشان دهد. در همهٔ روزهای کاری میزان سرب در نمونه‌ها زیر حد مجاز بود اما میزان سرب نمونه خام روز یکشنبه به تاریخ ۱۳۹۸/۱۰/۱۴ بیشتر از حد مجاز بود که برای اطمینان از نتایج باید نمونه‌های بیشتر با دوره زمانی طولانی‌تر از ورودی این کارخانه در آینده پایش شود تا با اطمینان بیشتری بتوان نتیجه‌گیری کرد.

میانگین غلظت سرب در شیرهای خام بیشتر از شیرهای پاستوریزه کارخانهٔ شیر پگاه اصفهان و

جدول ۱ - نتایج میزان سرب در نمونه‌های شیر خام و پاستوریزه شرکت فرآوری محصولات لبنی

نمونه	میزان سرب نمونه پاستوریزه میلی‌گرم بر کیلوگرم	میزان سرب نمونه خام میلی‌گرم بر کیلوگرم	زمان
۱	۰/۰۰۶	۰/۰۱۶	۱۳۹۸/۱۰/۱۰
۲	۰/۰۰۴	۰/۰۱۱	۱۳۹۸/۱۰/۱۳
۳	۰/۰۰۶	۰/۰۲۳	۱۳۹۸/۱۰/۱۴
۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷	۱۳۸/۱۰/۱۵
۰/۰۰۴۷۵ = میانگین نمونه‌ها		۰/۰۱۴۲۵ = میانگین نمونه‌ها	

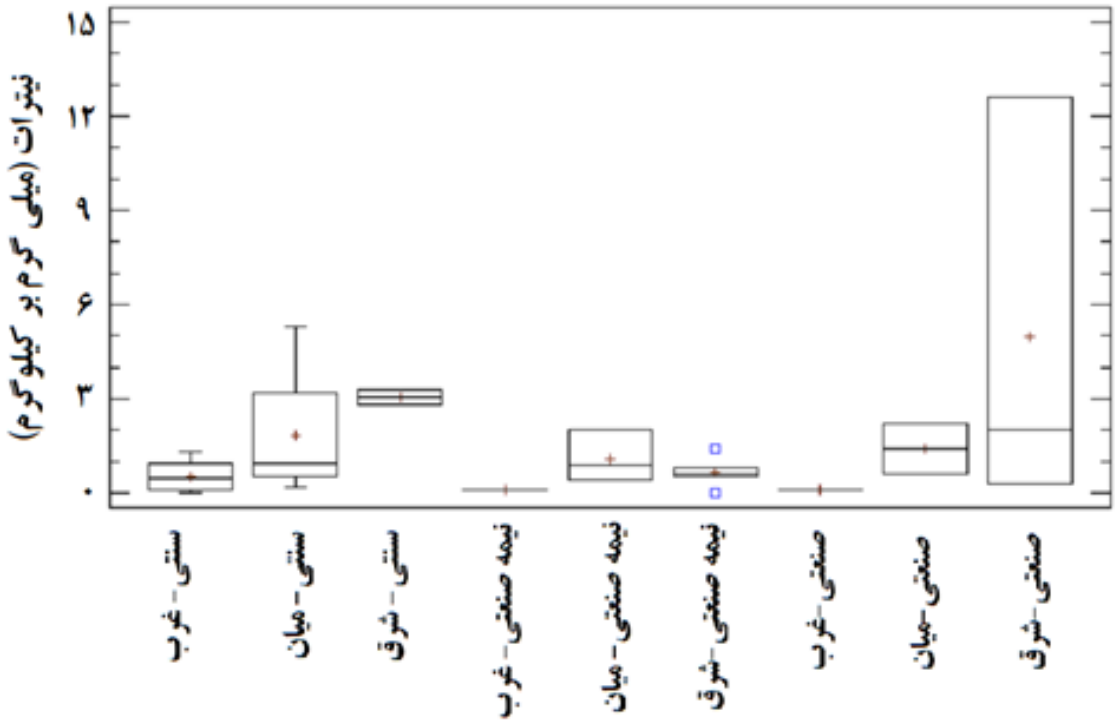


شکل ۵ - مقایسه میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده سرب در شیرخام و پاستوریزه کارخانه شیر پگاه به همراه محدوده‌ی ۹۵٪ داده‌ها

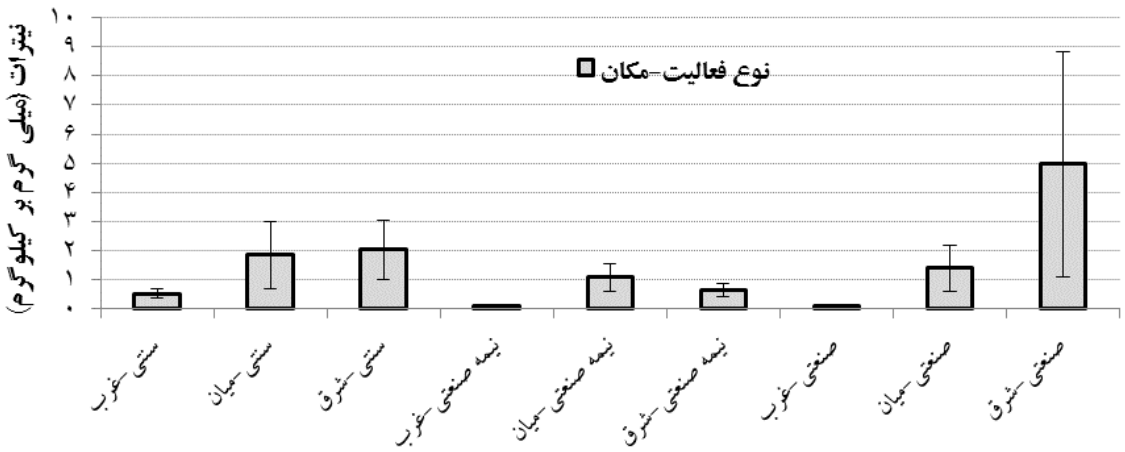
اختلاف در در شکل ۵ مشاهده می‌شود براساس نتایج بین آن‌ها تفاوت معنی‌داری وجود دارد (P<۰/۰۵). همچنین در مطالعه‌ای که توسط Sobhan Ardakani (2018) روی شیرهای خام و پاستوریزه از نظر میزان غلظت فلزات سرب، کادمیوم، مس و روی شهر همدان انجام گرفت محتوای فلزات سرب و مس و روی شیرهای پاستوریزه در مقایسه با شیرهای خام کمتر بود. Bonyadian et al.(2006) در مطالعه خود به بررسی میزان سرب و کادمیوم در شیرهای خام و پاستوریزه تولید شده در منطقه شهرکرد پرداختند و در همهٔ نمونه‌های شیر میانگین مقادیر کادمیوم را کمتر از حد استاندارد مجاز کادمیوم در شیر (۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر) گزارش کردند. همچنین مشاهده کردند که میزان باقی‌ماندهٔ سرب و کادمیوم در شیر خام به‌طور معنی‌داری بیشتر از محصول شیر پاستوریزه بود ($P<۰/۰۵$). به‌عبارت دیگر مراحل مختلف در تولید شیر پاستوریزه، مانند گرفتن خامه، ممکن است، کاهش چشمگیر مقادیر سرب و کادمیوم در شیر را به دنبال داشته باشد. در نتیجه شیرخام می‌بایست با احتیاط بیشتری در دسترس مصرف‌کنندگان قرار گیرد.

۳-۲. غلظت نیترات و نیتریت در نمونه‌های شیر

نمودارهای جعبه‌ای نیترات در نمونه‌های شیر خام



شکل ۶ - نمودار جعبه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده نیترات در واحدهای دامداری بر اساس تقسیم بندی نوع فعالیت و موقعیت جغرافیایی دامداری‌های شهرستان لنجان



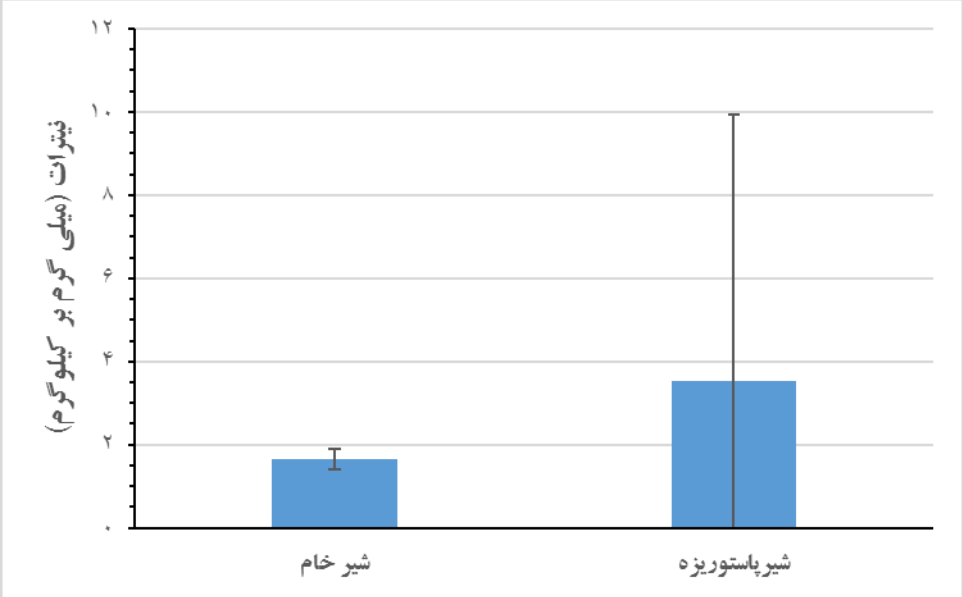
شکل ۷- مقایسه میانگین غلظت نیترات شیر خام بر اساس نوع فعالیت و موقعیت جغرافیایی دامداری‌های مختلف

گاوداری‌های مناطق غرب، میان و شرق لنجان نشان می‌دهد که داده‌های نیترات دارای دادهٔ انتهایی (۱۲/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در بخش صنعتی-شرق می‌باشند (شکل ۶).

تجزیه تحلیل آماری روی داده‌های غلظت نیترات و نیتریت در نمونه‌های شیرخام گاوداری‌های مناطق مختلف لنجان نشان داد که داده‌ها دارای توزیع نرمال نیست و واریانس‌ها نیز همگن نبود به همین دلیل از آزمون ناپارامتریک کروسکال-والیس برای مقایسه گروه‌های مختلف استفاده شده است که در هیچ حالتی اختلاف معنی‌داری بین گروه‌های مختلف مشاهده نشد (شکل ۷، $P>0/05$).

جدول ۲ - میزان نیترات و نیتریت در نمونه‌های شیر پاستوریزه و خام شرکت فرآوری محصولات لبنی

نمونه	میزان نیتریت پاستوریزه/خام میلی‌گرم بر کیلوگرم	میزان نیترات پاستوریزه/خام میلی‌گرم بر کیلوگرم	زمان
۱	۰-۰	۱/۰۷ -۱/۷۶	۱۳۹۸/۱۰/۱۰
۲	۰/۰۷- ۰/۱۵	۱/۷۲- ۱/۸۰	۱۳۹۸/۱۰/۱۳
۳	۰/۰۶ -۰	۱/۷۴- ۱/۶۱	۱۳۹۸/۱۰/۱۴
۴	۰/۲ -۰/۵۰	۹/۵۴ -۱/۴۵	۱۳۸/۱۰/۱۵
۰/۶۵ -۰/۳۳ =میانگین نمونه‌ها		۳/۶-۵۱/۶۲= میانگین نمونه‌ها	



شکل ۸ - مقایسه میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده نیترات در شیرخام و پاستوریزه شرکت فرآوری محصولات لبنی به همراه محدوده‌ی ۹۵٪ داده‌ها

مقایسهٔ میانگین‌ها نیز اختلاف معنی‌داری بر اساس طبقه‌بندی همزمان نوع فعالیت و موقعیت جغرافیایی نشان نداد ($P>۰/۰۵$) و به دلیل انحراف معیار زیاد در داده‌های هر گروه، همپوشانی مشاهده شد. غلظت نیترات درنمونه‌های شیر مربوط به دامداری‌های گروه صنعتی-شرق شهرستان لنجان از همهٔ مقادیر بیشتر است و اکثر میانگین غلظت‌ها، کمتر از ۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. داده انتهایی (۱۲/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) حذف گردید و نمودار بر اساس سایر داده‌ها رسم شد. تغییرات خاصی برای قسمت‌های غرب و میان مشاهده نشد و میانگین‌ها تقریباً در یک سطح قرار گرفتند و تفاوت معنی‌داری از نظر آماری بین گروهها مشاهده نشد ($P>۰/۰۵$). علاوه بر این همهٔ داده‌ها دارای مقادیر کمتر از حد استاندارد جهانی (میلی‌گرم بر کیلوگرم ۱۰) می‌باشد (شکل ۷).

میانگین غلظت نیترات و نیتریت موجود در گاوداری‌های هر سه منطقه به ترتیب کمتر از حد استاندارد (۱۰ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر) است. بررسی‌های اخیر انجام شده در کشورهای ترکیه، مصر و آمریکا نشان می‌دهند که غلظت نیترات و نیتریت در شیر و محصولات لبنی دیگر کمتر از۱۰میلی‌گرم بر لیتر بوده است (Gapper *et al.*, 2004; Buket

et al., 2008; Mohamed, 2011). همچنین در مطالعه‌ای که در ایران انجام گرفت تعدادی نمونه از محصولات لبنی فروشگاه‌های شهر تهران جمع‌آوری و مشخص شد که میانگین نیترات و نیتریت در محصولات لبنی به ترتیب مقادیر ۰/۱۴ تا ۰/۴۵ میلی‌گرم بر ۱۰۰ گرم و ۰/۰۱ و ۰/۰۶ میلی‌گرم بر گرم و کمتر از حد مجاز بود. اما به دلیل تعداد محدود بررسی انجام شده میزان نیترات در شیر و محصولات لبنی در کشورمان برای اطمینان بیشتر از عاری بودن محصولات لبنی به نیترات پایش‌های مستمر بیشتری را می‌طلبد. همچنین برای پوشش‌دهی بیشتر مناطق اطراف استان اصفهان و اطمینان بیشتراز نظر اینکه شیر خام مناطق مختلف فاقد نیترات و نیتریت می‌باشند، غلظت نیترات و نیتریت نمونه‌های شیر شرکت فرآوری محصولات لبنی در منطقه هم اندازه‌گیری شد. نتایج اختلاف معنی‌داری بین آن‌ها نشان نداد (جدول ۲، $P>0/05$).

شکل ۸ میانگین غلظت نیترات شیر خام و پاستوریزه شرکت فرآوری محصولات لبنی در منطقه را نشان می‌دهد که از نظر آماری اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد ($P>0/05$). علی‌رغم اختلاف بین میانگین، ولی به‌دلیل انحراف معیار زیاد داده‌های نیترات، همپوشانی بین محدودهٔ داده‌های دو گروه مشاهده می‌شود. بر اساس مطالعات انجام گرفته، مطالعه‌ای همزمان در مورد مقایسه میزان غلظت نیترات و نیتریت در شیر خام و پاستوریزه در کشور یافت نشد و در عمده‌ی مطالعات غلظت‌های نیترات و نیتریت را در شیر و محصولات لبنی دیگر از جمله پنیر، مرا قایسه کرده‌اند (Buket *et al*., 2008; Mohamed, 2011; Bahadoran *et al*., 2016).

میزان مصرف روزانه فلزات سنگین و نیترات به غلظت آن‌ها در مواد غذایی بستگی دارد. علاوه بر این وزن بدن انسان می‌تواند در تحمل آلاینده‌ها تاثیر گذار باشد. ازاین‌رو ارزیابی ریسک ورود مجاز روزانه غلظت سرب و نیترات به بدن انسان محاسبه شد و نتایج نشان داد میزان جذب سرب، نیترات و نیتریت با اختلاف از حدود مجاز تعیین شده برای سرب (۰/۵۱) ، نیترات (۰/۰۷۴) و نیتریت (۰) کمتر بود. بدین ترتیب مصرف شیر خام دامداری‌های شهرستان لنجان تهدیدی برای سلامتی انسان نداشت. همچنین ضریب خطر ناشی از فلز سرب، نیترات و نیتریت در اثر مصرف شیر به‌وسیلهٔ شاخص THQ محاسبه شد. شاخص THQ محاسبه شده که برای فلز سرب (۰/۱۴)، نیترات (۰/۰۱) و نیتریت (۰) کمتر از یک به‌دست آمده می‌تواند نشان دهد که مصرف شیر خام منطقه لنجان با نرخ مصرف کنونی برای مصرف کنندگان در این مناطق خطرات آشکاری ندارد. البته میزان THQ کمتر از عدد ۱ نمی‌تواند معیار دقیقی برای سنجش خطر برای انسان باشد. ولی به هرحال THQ یک میزان نسبی است که می‌تواند تا حدودی امکان وجود خطر را برای ما آشکار کند و به‌عنوان یک شاخص مناسب مورد استفاده قرار گیرد (Gholamzadeh Sarab *et al*., 2016).

۴. نتیجه گیری

نتایج نشان داد که محدوده غلظت سرب در شیر گاو ۰/۳۸۷- ۰/۰۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد و تنها میانگین غلظت سرب (۰/۰۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در ۱۶/۶۶ درصد نمونه‌ها دارای مقادیر بیشتر از استاندارد جهانی (۰/۰۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود. نتایج حاضر بیان داشت که غلظت سرب در شیر اکثر دامداری‌های مناطق لنجان کمتر از سطح کدکس بوده و از مقادیر ارائه شده در

بسیاری از تحقیقات انجام شده در مناطق مختلف ایران کمتر است. همچنین نتایج در مورد نیترات و نیتریت در این منطقه حاکی از آن بود که میزان نیترات و نیتریت در اکثر نقاط کمتر از حد مجاز بوده و این منطقه از لحاظ میزان این دو فاکتور در شیر خام دارای آلودگی نمی‌باشد. میانگین غلظت نیترات (۱/۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و نیتریت (۰/۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) نمونه‌ها کمتر از استاندارد کدکس (۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود اما به‌دلیل حساس بودن منطقه لنجان به دلیل نزدیکی به مراکز صنعتی و فعالیت‌های شدید کشاورزی و استفاده از کودهای نیتروژن‌دار در این منطقه، پایش‌های مستمر همچنان مورد نیاز است. نتایج حاصل از ارزیابی ریسک دریافت روزانه این آلاینده‌ها از طریق مصرف روزانه شیر گاو دامداری‌های منطقه لنجان نیز نشان داد که خوشبختانه تهدیدی برای سلامتی انسان ندارد و مصرف شیر خام منطقه لنجان با نرخ کنونی برای مصرف کنندگان در این مناطق خطرات آشکاری ندارد.

References

Bahadoran, Z., Mirmiran, P., Jeddi, S., Azizi, F., Ghasemi, A., & Hadaegh, F. 2016. Nitrate and nitrite content of vegetables, fruits, grains, legumes, dairy products, meats and processed meats. Journal of Food Composition and Analysis (51), 93-105.

Bonyadian, M., Moshtaghi, H., & Soltany, Z. 2006. Study on the residual of lead and cadmium in raw and pasteurized milks in Shahrekord area. Iranian Veterinary Journal 2(2), 39-47. (In Persian)

Buket, E.R., Aysel, B.O., Gulderen, Y., 2008. The determination of nitrate and nitrite levels in Turkish white cheese samples consumed in Ankara Region. Gida Derisi 33(4), 153-157.

Codex Alimentarius Commission. 2007. Evaluation of certain food additives and contaminants. Report of the joint FAO/WHO Expert committee on Food Aditives. Geneva, Switzerland 120-90.

Gapper, L.W., Fong, B.Y., Otter, D.E., Indyk, H.E., Woollard, D.C., 2004. Determination of nitrite and nitrate in dairy products by ion exchange LC with spectrophotometric detection. International Dairy Journal 14(10), 881-887.

Gholamzadeh Sarab, M., Pourkhabbaz, A., Hasanpour, M., 2016. Nutritional risk assessment of cadmium, chromium and lead metals due to consumption of Shir-mahi (*Scomberomorus commerson*) of Sharak River, Quchan. Second National Conference on Conservation of Natural Resources and Environment. University of Mohaghegh Ardabili. (In Persian)

ISIRI 9441.1st. Revision. Milk and milk products determination of zinc content: flame atomic absorption spectrometric method. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. ICS 67.100.01. (In Persian)

ISO 6733. IDF/RM 133:2006. Milk and milk products determination of lead content Graphite furnace atomic absorption spectrometric method. This standard was last reviewed and confirmed in 2018. (In Persian)

Javadi, I. Haghighi, B., Abdolahi, A., Nejat, H., 2005. Evaluation and Determination of Toxic Metals (Mercury, Lead, Cadmium, and Chromium) in Cow Milk. Research Journal of Isfahan University 22(2), 57-70. (In Persian)

Khorashadi Zadeh, M.A., 2017. The amounts of heavy metals (lead, cadmium, mercury, nickel, arsenic and chromium) in milk and tissues of Holstein dairy cows in Mashhad. PhD Thesis. Ferdowsi University of Mashhad Faculty of Agriculture 1-107. (In Persian)

Mohamed, T.H., 2011. The occurrence of Nitrate in milk and some dairy product. Journal of Agricultural Science 42(2), 106-116.

Qin, L.Q, Wang, X.P, Li, W., Tong, X. & Tong, W.J. 2009. The minerals and Heavy metals in cow's milk from China and Japan. Journal of Health Science 55(2), 300-305.

Rahimi, E., Derakhshesh, S.M., 2010. Investigation of Cadmium level in cow's raw milk from different regions of Iran. Journal of Veterinary Medicine & Laboratory 2, 65-73. (In Persian)

Sobhan Ardakani, S., Tizhosh, M., 2016. Determination of Zn, Pb, Cd and Cu contents in raw milk from Khorram-Abad dairies. Journal of Food Hygiene 6(22), 43-88.

Sobhan Ardakani, S., 2018. Human health risk assessment of Cd, Cu, Pb, and Zn through consumption of raw and pasteurized cow's milk. Iran Journal of Public Health 47(8), 1172-1180.

Safaei, P. , Mohajer, A., 2020. Determination of essential nutrients and heavy metal content of raw cows milk from East Azarbaijan province, Iran. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 1-11.

Tajkarimi, M., Poursoltani, H., Ahmadi Faghih, M., Nejad, A.S., 2008. Lead residue levels in raw milk from different regions of Iran. Food Control 1 (5), 495-498.

Watson, D., 2001. Food Chemical Safety, Contaminants, Woodhead Publishing, Elsevier, pp: 322.

Woollard, D.C., Indyk, H.E., 2014. Colorimetric determination of nitrate and nitrite in milk and milk powders use of vanadium reduction. International Dairy Journal 35, 88-94.