

ارزیابی تغییرات سطوح جیوه، سرب، کادمیوم و آرسنیک شیر خام، در فرایند تولید شیر خشک

مجتبی بنیادیان^۱، حسن فلاحی چم عالی^۲، مریم عباس والی^۳

۱- نویسنده مسئول: استاد گروه بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران. پست الکترونیک: boniadian@sku.ac.ir

۲- دانشجوی فوق لیسانس، گروه بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

۳- دانشیار گروه بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۲/۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۵

چکیده

سابقه و هدف: آلودگی شیر و فرآورده های آن به فلزات سنگین موجب بروز مسمومیت و تأثیر سوء بر سلامت انسان بخصوص کودکان می شود. بر این اساس مطالعه حاضر با هدف ارزیابی تغییرات میزان برخی از فلزات سنگین در شیر خام و فرآیند تولید شیر خشک طراحی و انجام شد.

مواد و روش ها: در ۵۰ نوبت کاری در دو فصل تابستان و زمستان ۱۳۹۸ از مراحل مختلف تولید پودر شیر یک کارخانه شیر خشک غذای کودک نمونه گیری شد. نمونه ها در هر نوبت از شیر خام ورودی، شیر بدون چربی، خامه، شیر تغلیظ شده و پودر شیر برای تعیین میزان فلزات جیوه، سرب، کادمیوم و آرسنیک و تغییرات آنها در فرآیند فراوری با استفاده از روش هضم مرطوب و تکنیک پلاسمای زوج شده القایی طیف سنجی نشر نوری، توسط دستگاه ICP اندازه گیری شد.

یافته ها: میزان باقیمانده فلزات سنگین در فرآورده های مختلف متغیر بوده به نحوی که برخی از فلزات مانند جیوه و سرب بیشتر در فاز خامه ولی فلزات کادمیوم و آرسنیک بیشتر در شیر بدون چربی تجمع پیدا می کنند ($p < 0.05$). همچنین میزان باقیمانده همه فلزات سنگین مورد مطالعه در پودر شیر به مراتب بیشتر از خامه و شیر بدون چربی بود ($p < 0.05$). بر اساس معیارهای بین المللی (Codex) و استاندارد ملی ایران، میانگین مقدار سرب در همه فرآورده ها بالاتر از حد استاندارد (20 ppb) بود. همچنین مقدار کادمیوم در شیر بدون چربی تنها در فصل سرد و شیر تغلیظ شده و پودر شیر در هر دو فصل از حد مجاز (10 ppb) بیشتر بود.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج مطالعه حاضر مقدار فلزات سنگین جیوه، کادمیوم و بخصوص سرب در شیرهای خشک تولید شده از حد مجاز تعیین شده توسط کدکس بیشتر است، که می تواند خطر بلقوهای برای کودکان مصرف کننده این فرآورده باشد. بنابراین ضروری است منابع بالقوه آلودگی شیر خام و فرآورده های آن، به طور مرتب مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته و نسبت به کاهش آنها اقدامات لازم صورت پذیرد.

واژگان کلیدی: سرب، جیوه، کادمیوم، آرسنیک، شیر خام، شیر خشک، پلاسمای زوج شده القایی

• مقدمه

علی رغم مزایای مصرف شیر و محصولات لبنی، موارد بسیاری از آلودگی های نوظهور این محصولات در نتیجه فعالیت کشاورزی، آلاینده های صنعتی و استفاده از پساب های صنعتی در کشاورزی رو به افزایش است. بنابر این نگرانی ها در مورد سلامت این محصولات توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۲).

شیر و محصولات لبنی یکی از اجزای اصلی رژیم غذایی روزانه به ویژه برای گروه های آسیب پذیر مانند کودکان و افراد سالمند می باشد. شیر می تواند با تأمین مواد مغذی ضروری نظیر پروتئین، چربی، کربوهیدرات ها و مواد معدنی مانند کلسیم، فسفر، منیزیم، روی و در مقادیر کم آهن و مس به عنوان یک غذای تقریباً کامل برای انسان به شمار آید (۱).

فلزات، رسوب مجدد و تبخیر فلز از منابع آب و خاک رخ دهد (۱۰، ۹). منابع صنعتی آلوده کننده محیط زیست عبارتند از: پردازش فلز در پالایشگاه‌ها، سوخت زغال سنگ و منابع فسیلی در نیروگاه‌ها، احتراق نفت، نیروگاه‌های هسته‌ای، پلاستیک، منسوجات، میکرو الکترونیک، حفاظت چوب و کارخانه‌های کاغذ سازی (۱۲، ۱۱). کادمیوم، جیوه، آرسنیک و سرب به عنوان فلزات سنگین می‌توانند از طریق مواد غذایی وارد بدن شوند و در صورت تداوم آلودگی در بدن تجمع نموده و باعث بروز مسمومیتهای حاد یا مزمن در انسان گردد. بر اساس توصیه‌های WHO و استاندارد کدکس حد مجاز سرب در شیر و محصولات لبنی ۲۰ میکروگرم در کیلوگرم اعلام شده است (۱۳). همچنین حد مجاز کادمیوم در شیر و محصولات لبنی ۱۰ میکروگرم در کیلوگرم اعلام شده است (۱۴). سازمان بهداشت جهانی و سازمان خواروبار و کشاورزی میزان ۱۵ میکروگرم در کیلوگرم وزن بدن را به عنوان حداکثر میزان دریافت هفتگی آرسنیک تعیین کرده‌اند. این میزان‌ها تنها برای آرسنیک غیرآلی بوده و معادل دریافت ۱۳۰ میکروگرم در هر روز برای ۶۰ کیلوگرم وزن در افراد بالغ است (۱۵). سازمان بهداشت جهانی (WHO) و سازمان خوار و بار جهانی (FAO) حد مجاز قرار گرفتن در معرض جیوه در شیر را تعیین نکرده است.

با توجه به اینکه تاکنون مطالعه مدونی بر روی تغییرات فلزات سنگین در فرایند فراوری شیر خام برای تولید شیر خشک و محصولات بینابینی صورت نگرفته است، مطالعه حاضر طراحی شد تا میزان تغییرات مقدار فلزات سرب، کادمیوم، آرسنیک و جیوه در شیر خام و فرآیند تولید شیر خشک ارزیابی شود.

• مواد و روش‌ها

نمونه‌گیری: در این مطالعه ۲۵ نوبت در فصل سرد و ۲۵ نوبت در فصل گرم سال و در هر نوبت ۳ نمونه به وزن ۱۰۰ گرم بطور تصادفی از شیر خام، شیر بدون چربی، خامه، شیر تغلیظ شده و پودر شیر تولیدی در یکی از کارخانه‌های تولید شیر خشک نوزاد، در مجموع ۷۵ نمونه از هر محصول در هر فصل اخذ و مقادیر فلزات سنگین سرب، کادمیوم، آرسنیک و جیوه اندازه‌گیری شد.

آماده سازی و هضم نمونه‌ها: نمونه‌های با استفاده از روش هضم مرطوب (Wet Digestion) هضم و آماده سازی شدند. برای این منظور ۱۰ میلی لیتر از نمونه در یک بشر ریخته و ۱۰ میلی لیتر مخلوط اسید نیتریک ۶۵ در صد و آب اکسیژنه ۳۵ در صد به آن اضافه شد، سپس روی صفحه داغ با دمای

جهت بهبود و افزایش تولید شیر، کیفیت ترکیبات و بهداشت شیر و به حداقل رساندن آلاینده‌ها در آن تلاش‌های بسیار صورت گرفته است که در واقع تمامی این اقدامات در جهت دسترسی به طبیعی‌ترین و مغذی‌ترین ماده غذایی بشر بوده است. پیشرفت روزافزون تکنولوژی اگر چه مزایای بی‌شماری را با خود به ارمغان آورده است ولی متأسفانه مشکلات خاصی را هم همراه داشت است و در بسیاری موارد سلامتی انسان را تهدید می‌نماید. یکی از مهمترین مواردی که امروزه به آن توجه ویژه‌ای شده است، آلودگی مواد غذایی به فلزات سنگین می‌باشد. در بین مواد غذایی، شیر بیشتر از سایر مواد غذایی - سی مورد توجه قرار گرفته است. بیشترین آلودگی محیط زیست به علت فعالیت‌های انسانی مانند عملیات استخراج معادن و ذوب فلزات، تولید و استفاده صنعتی از فلزات و ترکیبات فلزات در تجهیزات خانگی و کشاورزی است (۳). تجزیه و تحلیل داده‌های منتشر شده نشان می‌دهد که آلودگی به فلزات سنگین مانند آرسنیک، کادمیوم، کروم، سرب و جیوه به طور طبیعی رخ می‌دهد. با این حال، فعالیت‌های انسانی به طور قابل توجهی به آلودگی محیطی کمک می‌کند. این فلزات سموم سیستمیک شناخته شده برای ایجاد اثرات نامطلوب بهداشتی در انسان، از جمله بیماری‌های قلبی عروقی، ناهنجاری‌های رشد، اختلالات عصبی، دیابت، کاهش شنوایی، اختلالات خونی و ایمونولوژیک، و انواع مختلف سرطان را ایجاد می‌کنند. راه‌های اصلی در معرض قرار گرفتن شامل خوردن، استنشاق و تماس پوستی است. شدت اثرات نامطلوب فلزات سنگین بر سلامتی مربوط به نوع فلز سنگین، شکل شیمیایی و هم‌زمان وابسته به دوز آن می‌باشد (۴، ۵). در میان بسیاری از عوامل دیگر، تجمع این فلزات در بدن نقش کلیدی در میزان سمیت فلزات دارد و به شدت تحت تاثیر عوامل مانند اندازه ذرات، حلالیت، تبدیل بیوتکنولوژی و فرم شیمیایی قرار دارد. اگر چه اثرات حاد و مزمن برای بعضی از فلزات مانند سرب، کادمیوم، آرسنیک و جیوه شناخته شده که منجر به اختلالات خونی، قلبی-عروقی، سیستم اعصاب مرکزی، استخوانی، کلیوی و بروز برخی سرطان‌ها می‌شوند (۶)، ولی در مورد تاثیرات بهداشتی مخلوط عناصر سمی هنوز شناخت کافی وجود ندارد. گزارش‌های جدید اشاره کرده‌اند که این عناصر سمی ممکن است به صورت متابولیکی با فلزات ضروری مثل آهن، کلسیم، مس و روی ترکیب و در فعالیت متابولیکی آنها دخالت کنند (۸، ۷).

آلودگی محیط زیست می‌تواند از طریق خوردگی فلز، رسوبات جوی، فرسایش خاک از یونهای فلزی و آبشویی از

• یافته‌ها

نتایج بدست آمده از تجزیه و تحلیل داده‌ها در میزان فلزات سنگین جیوه، سرب، کادمیوم و آرسنیک در دو فصل گرم و سرد سال در جدول ۱ آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که مقدار میانگین جیوه شیر خام در فصل سرد ۱۶/۵ میکروگرم در لیتر و در فصل گرم ۱۳/۴ میکروگرم در لیتر بود. مقدار میانگین جیوه شیر اسکیم در فصل سرد ۸/۴۳ میکروگرم در لیتر و در فصل گرم ۱۲/۴ میکروگرم بر لیتر و مقدار میانگین جیوه خامه در فصل سرد ۱۵/۵ میکروگرم در لیتر، در فصل گرم این مقدار میانگین برابر با ۱۸/۹ میکروگرم در لیتر بود. مقدار جیوه در شیر تغلیظ شده در دو فصل گرم و سرد سال به ترتیب ۱۳/۴ و ۱۳/۹ میکروگرم در لیتر بود در حالی که مقدار این فلز در پودر شیر افزایش یافته و به مقادیر ۶۴/۳ میکروگرم در لیتر در فصل گرم و ۷۲/۳ میکروگرم در فصل سرد رسید که اختلاف آماری معنی‌داری با سایر فراورده‌های قبلی داشت ($p < 0.05$)، (نمودار ۱).

۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده شد. بعد از تبخیر، ۲ میلی‌لیتر اسید پرکلریک ۷۰ درصد به آن اضافه شد و هضم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت یک ساعت انجام شد تا محلول شفاف به دست آید. سپس به وسیله آب دیونیزه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و بعد از فیلتر کردن برای انجام آزمون مورد استفاده قرار گرفت (۱۶).

اندازه‌گیری فلزات سنگین: برای آنالیز نمونه‌ها از روش پلاسمای جفت شده القایی - طیف سنج نشری نوری - ICP - OES (Inductivity Coupled Plasma- Spectrometer) و دستگاه ICP (Spectrogenesis-Germany) استفاده شد. حد تشخیص در این روش برای سرب ۶/۵۲، کادمیوم ۰/۶۶، جیوه ۶/۰۲ و آرسنیک ۰/۷ قسمت در بیلیون (ppb) است. برای این منظور از طول موج ۲۲۰/۳۵۳ نانومتر برای سرب، ۲۲۸/۸۱۲ نانومتر برای آرسنیک، ۱۹۴/۲۲۷ نانومتر برای جیوه و ۲۲۸/۸۰۲ نانومتر برای کادمیوم استفاده شد (۱۷).

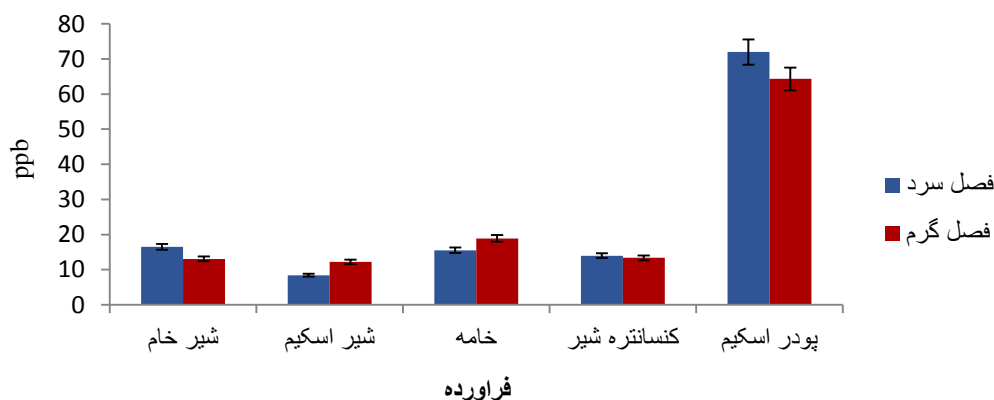
آزمون‌ها در سه تکرار انجام و داده‌ها توسط نرم افزار آماری Sigma stat 4 و آزمون‌های T student و آنالیز واریانس یکطرفه (ANOVA) با حد اطمینان ۹۵ درصد مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند.

جدول ۱. تغییرات فلزات سنگین در روند تولید شیر خشک بر حسب ppb

نمونه	جیوه		سرب		کادمیوم		آرسنیک	
	فصل سرد	فصل گرم	فصل سرد	فصل گرم	فصل سرد	فصل گرم	فصل سرد	فصل گرم
شیر خام	۱۳/۴±۷/۱ ^{Aa}	۱۶/۵±۲/۴ ^{Aa}	۸۰/۵±۵/۸ ^{Ba}	۱۱۸/۹±۷/۵ ^{Aa}	۵/۸±۱/۶ ^{Aa}	۸/۶±۴/۶ ^{Aa}	۶/۴±۴/۳ ^{Ba}	۲/۱±۰/۴ ^{Aa}
شیر اسکیم	۱۲/۴±۵/۳ ^{Aa}	۸/۴±۳/۴ ^{Ba}	۷۷/۹±۹/۵ ^{Ba}	۱۰۱/۷±۸/۳ ^{Aa}	۱۰/۵±۵/۱ ^{Aa}	۱۰/۵±۵/۱ ^{Aa}	۱۰/۲±۲/۳ ^{Ba}	۳/۱±۰/۵ ^{Aa}
خامه	۱۸/۹±۹ ^{Aa}	۱۵/۵±۳/۸ ^{Aa}	۹۴/۷±۹/۸ ^{Ba}	۱۳۳/۹±۹/۵ ^{Aa}	۱/۲±۰/۵ ^{Ab}	۱/۲±۰/۵ ^{Ab}	۱/۸±۰/۴ ^{Bb}	۰/۸±۰/۲ ^{Ab}
کنسانتره شیر	۱۳/۴±۳/۳ ^{Aa}	۱۳/۹±۵/۲ ^{Aa}	۱۱۰/۴±۳۴/۳ ^{Aa}	۱۴۳/۵±۱۲/۷ ^{Aa}	۱۴/۶±۴/۳ ^{Aa}	۱۴/۶±۴/۳ ^{Aa}	۲۸/۷±۱۲ ^{Ba}	۹±۳/۸ ^{Aa}
پودر اسکیم	۶۴/۳±۲۲/۳ ^{Ab}	۷۲/۳±۲۲/۴ ^{Ab}	۵۱۷/۵±۸۰/۶ ^{Ab}	۵۱۵/۴±۹۵/۸ ^{Ab}	۹/۸±۲۵/۵ ^{Ac}	۹/۸±۲۵/۵ ^{Ac}	۵۴±۵۶/۳ ^{Bc}	۱۶/۷±۹/۶ ^{Ac}

* حروف کوچک غیر مشابه در هر ستون به معنی اختلاف آماری معنی‌دار می‌باشد ($P < 0.05$).

** حروف بزرگ غیر مشابه در هر سطر به معنی اختلاف آماری معنی‌دار بین دو فصل برای هر عنصر می‌باشد ($P < 0.05$).



نمودار ۱. تغییرات مقدار جیوه در روند تولید شیر خشک (ppb)

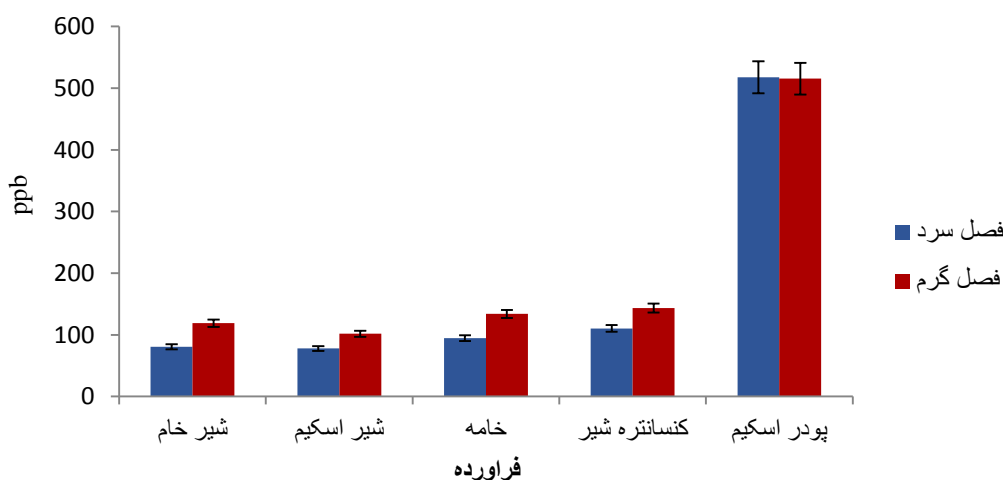
یافت که بطور معنی‌داری از سایر فرآورده‌ها بیشتر است ($p < 0/05$)، (نمودار ۳).

میانگین مقدار ارسنیک شیر خام در فصل سرد ۶/۴ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم ۲/۱ میکروگرم بر لیتر بود. میانگین ارسنیک شیر اسکیم در فصل سرد ۱۰/۲ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم ۳/۱ میکروگرم بر لیتر و در فصل سرد ۱/۸ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم برابر با ۰/۸ میکروگرم بر لیتر بود. در شیر تغلیظ شده مقدار این فلز کمی افزایش یافته و به مقادیر ۹ و ۲۸/۷ میکروگرم در لیتر به ترتیب در دو فصل گرم و سرد رسید. مقدار ارسنیک در پودر شیر افزایش نشان داده و به مقادیر ۱۶/۷ و ۵۴ میکروگرم در لیتر به ترتیب در دو فصل گرم و سرد رسید که از نظر آماری اختلاف معنی‌داری با سایر فرآورده‌ها داشت ($p < 0/05$)، (نمودار ۴).

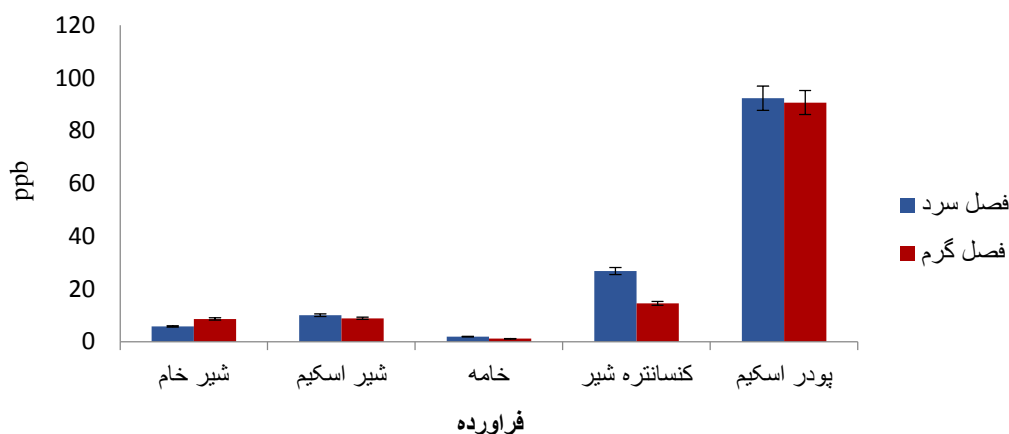
همچنین نتایج آزمون آماری بیانگر این بود که مقادیر سرب در شیر خام در دو فصل گرم و سرد سال با یکدیگر اختلاف آماری معنی‌داری داشته و در فصل گرم سال بیشتر از فصل سرد سال بود ($p < 0/05$). این اختلاف در میزان ارسنیک شیر تغلیظ شده و پودر شیر در دو فصل گرم و سرد نیز مشاهده شد ($p < 0/05$)، (جدول ۱). ولی در سایر فرآورده‌ها در میزان فلزات سنگین مورد آزمون اختلاف آماری معنی‌داری در دو فصل مشاهده نشد ($p > 0/05$).

میانگین سرب شیر خام در فصل سرد ۸۰/۵۵ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم ۱۱۸/۹۷ میکروگرم بر لیتر بود. مقدار میانگین سرب شیر اسکیم در فصل سرد ۷۷/۹ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم ۱۰۱/۷ میکروگرم بر لیتر و مقدار میانگین سرب در خامه در فصل سرد ۹۴/۷ میکروگرم بر لیتر، در فصل گرم این مقدار برابر با ۱۳۳/۹ میکروگرم بر لیتر بود. مقدار سرب در شیر تغلیظ شده در دو فصل گرم و سرد به ترتیب ۱۴۳/۵ و ۱۱۰/۴ میکروگرم در لیتر بود ولی مقدار این فلز در پودر شیر افزایش داشته و به ۵۱۵/۴ و ۵۱۷/۵ میکروگرم در لیتر به ترتیب در دو فصل گرم و سرد رسید که بطور معنی‌داری از فرآورده‌های قبل بیشتر است ($p < 0/05$)، (نمودار ۲).

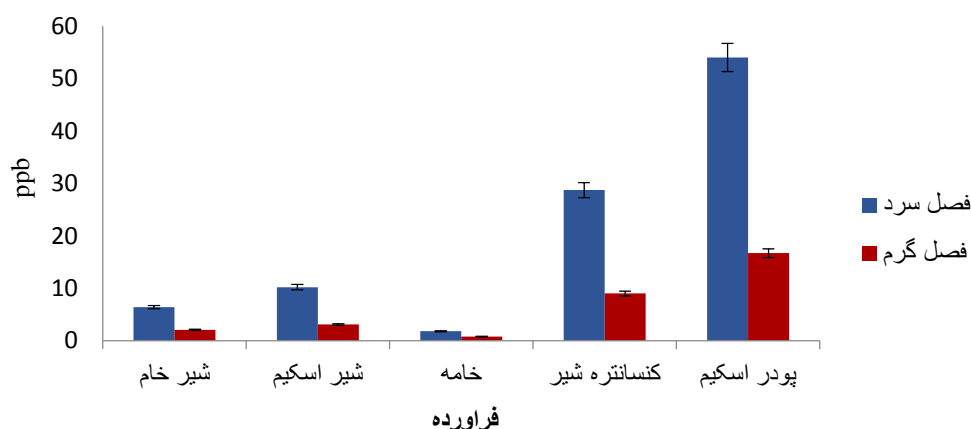
میانگین مقدار کادمیوم شیر خام در فصل سرد ۵/۸ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم ۸/۶ میکروگرم بر لیتر بود. مقدار میانگین کادمیوم شیر اسکیم در فصل سرد ۸/۲ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم ۱۰/۵ میکروگرم بر لیتر و مقدار میانگین کادمیوم در خامه در فصل سرد ۱/۹ میکروگرم بر لیتر و در فصل گرم این مقدار برابر با ۱/۲ میکروگرم بر لیتر بود. در شیر تغلیظ شده مقدار این فلز به ۱۴/۶ و ۲۶/۷ میکروگرم در لیتر به ترتیب در دو فصل گرم و سرد رسید، در حالی که در پودر شیر مقادیر کادمیوم به ۹۰/۸ و ۹۲/۳ میکروگرم در لیتر به ترتیب در دو فصل گرم و سرد افزایش



نمودار ۲. تغییرات مقدار سرب در روند تولید شیر خشک (ppb)



نمودار ۳. تغییرات مقدار کادمیوم در روند تولید شیر خشک (ppb)



نمودار ۴. تغییرات مقدار آرسنیک در روند تولید شیر خشک (ppb)

• بحث

شیر و محصولات لبنی یکی از اجزای اصلی رژیم غذایی روزانه به ویژه برای گروه‌های آسیب‌پذیر همچون کودکان و افراد سالمند می‌باشد (۱). اطلاعات نشان می‌دهد که آلودگی مواد غذایی به فلزات سنگین مانند آرسنیک، کادمیوم، کروم، سرب و جیوه به طور طبیعی رخ می‌دهد و فعالیت‌های انسانی به طور قابل توجهی آلودگی محیطی به این فلزات را افزایش می‌دهد (۳).

نتایج حاصل از این مطالعه که روی ۵۰ نمونه شیر خام، شیر اسکیم، خامه، شیر اسکیم تغلیظ شده و پودر اسکیم که نمونه‌ها در هر سیکل تولیدی از دریافت شیر خام، پاستوریزاسیون، خامه‌گیری، تغلیظ و خشک‌سازی شیر گرفته شده نشان داد که غلظت فلزات مورد مطالعه در محصولات مختلف در روند تولید شیر خشک تغییر می‌کند که در ادامه بطور جداگانه مورد بحث قرار می‌گیرند.

جیوه: در مطالعه حاضر مقدار میانگین جیوه در شیر خام، شیر اسکیم و خامه در فصل گرم و فصل سرد کمتر از ۲۰ میکروگرم بر لیتر بود که این مقادیر در خامه تولیدی بیشتر از مقادیر باقی مانده آن در شیر خام و اسکیم بود که می‌تواند به دلیل حلالیت کم فلز جیوه بخصوص ترکیبات آلی جیوه (متیل جیوه) در آب و تمایل بیشتر به حضور در فاز چربی دارد (۱۸) و مقدار آن به ۱۸/۹ و ۱۵/۵ میکروگرم در لیتر رسید. در شیر تغلیظ شده و پودر شیر مقدار این فلز افزایش یافته بطوری که در پودر شیر به ۷۲ میکروگرم در لیتر رسید، که به دلیل تبخیر آب شیر بوده و طبیعی به نظر می‌رسد. در استاندارد ملی ایران حد مجازی برای جیوه در شیر و فراورده‌های آن تعیین نشده است همچنین سازمان بهداشت جهانی (WHO) و سازمان خوار و بار جهانی (FAO) نیز حد مجاز جیوه در شیر را تعیین نکرده‌اند ولی در تعداد محدودی از مقالات حد مجاز این فلز سنگین در شیر را ۱۰ میکروگرم در لیتر در نظر گرفته‌اند (۱۹).

مطالعه رادمهر در سال ۱۳۸۸ نیز نشان داد حداکثر سرب موجود در شیر گاوداری‌های اطراف تهران ۷۱۰ میکروگرم در لیتر و حداقل ۱۰۰ میکروگرم در لیتر بود و همچنین میانگین غلظت سرب در شیر خام برابر ۱۹/۲ میکروگرم در لیتر بود. که بانوجه به حد استاندارد سرب در کدکس ۲۰۰۷ نشان دهنده آلودگی بیش از حد مجاز تمام نمونه های شیر به سرب بود (۲۴). ولی مطالعه وحیدی نیا و همکارانش در سال ۱۳۹۰ در همدان نشان داد که مقدار سرب شیر خام تولید شده در این استان ۴/۸۴ میکروگرم در لیتر بود که کمتر از حد مجاز تعیین شده برای این فلز است (۲۵). مطالعه معلم بندانی و همکاران در سال ۱۳۹۳ در زابل نیز نشان داد که باقی مانده فلز سرب کمتر از حد استاندارد بود (۲۶).

مطالعات در سایر کشورها نیز آلودگی متفاوت شیر به فلزات سنگین مانند سرب را گزارش کرده اند بطوری که در کشورهایی مانند ژاپن (۲۷)، آمریکا (۲۸)، کره جنوبی (۲۹)، ترکیه (۳۰) مطالعات نشان داده است که مقدار سرب کمتر از حد مجاز بوده در حالی که در برخی کشورها مانند بنگلادش (۳۱)، مصر (۳۲، ۳۳)، آلبانی (۳۴)، گزارشات نشانگر مقدار بیش از حد مجاز سرب در شیر و فراورده های آن است. همچنین نتایج مطالعه حاضر نشان داد که تجمع سرب در شیر خشک بسیار بیشتر از شیر خام و سایر محصولات بینابینی است که دلیل آن تبخیر آب شیر و افزایش غلظت سرب در این فراورده است. در مطالعه ای مشابه مطالعه حاضر غلظت سرب در فرایند تولید پنیر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که مقدار سرب در پنیر افزایش ۲۰ برابری نسبت به شیر خام داشت (۳۵).

کادمیوم: نتایج نشانگر این است که کادمیوم در شیر اسکیم غلظت بالاتری نسبت به خامه دارد که دلیل آن حلالیت بیشتر کادمیوم در فاز آبی شیر است بطوریکه غلظت آن در شیر اسکیم حدود چهار برابر خامه است، با این وجود میانگین مقدار کادمیوم شیر خام، شیر اسکیم و خامه در محدوده مجاز تعیین شده توسط کدکس (۱۰ ppb) بود. ولی در شیر تغلیظ شده و پودر شیر مقدار این فلز افزایش یافته و بیش از حد مجاز تعیین شده (۵ میکروگرم در کیلوگرم) رسید. تغلیظ شیر و تبخیر آب آن می تواند موجب افزایش غلظت این فلز در این فراورده ها باشد. میزان بالاتر از حد مجاز کادمیوم در شیرهای خشک غذای کودک در مصر نیز گزارش شده است (۳۳). در مطالعه مشابه مطالعه حاضر که در ترکیه انجام شد، مقدار کادمیوم در فرایند تولید پنیر سفید مورد ارزیابی قرار گرفت و

سرب: بر اساس نتایج این مطالعه مقدار میانگین سرب در فصل سرد کمتر از فصل گرم و نیز مقدار آن در خامه بیشتر از شیرخام و شیر اسکیم است که این نشان می دهد تجمع این فلز در فاز چربی بیشتر از فاز آبی است. بر اساس گزارش WHO و استاندارد کدکس ۲۰۰۷ که حد مجاز سرب در شیر و محصولات لبنی ۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم اعلام کرده است (۱۳)، نتایج نشان داد که مقادیر سرب در همه فراورده ها از حد مجاز تعیین شده بیشتر بود. احتمالاً یکی از علت های بالا بودن سرب در این شیرها این است که بیشتر شیرهای این کارخانه از گاوداری های استان اصفهان که یک استان صنعتی است و میزان آلودگی سرب در آب، هوا و حتی خاک این استان بالا بوده و کارخانجات صنعتی مانند ذوب آهن و فولاد مبارکه در بالا بودن میزان این فلز نقش اصلی دارند، تامین می شود (۱۸). سایر مطالعات در ایران نیز نشان می دهد که در شهرهای صنعتی مقدار فلزات سنگین در مواد غذایی و شیر بالا است. نتایج مطالعه شاکریان و همکاران در سال ۱۳۸۳ در شهر اصفهان تأیید کننده این است که مقدار سرب در شیر و فراورده های دیگر لبنی در اصفهان بالاست بطوریکه نامبرده مقدار میانگین غلظت سرب در شیر خام را ۲۴۵ میکروگرم در لیتر، شیر بدون چربی ۱۱۷ میکروگرم در لیتر و خامه را ۲۹۲ میکروگرم در لیتر گزارش کردند (۲۰). همچنین مطالعه رحیمی در سال ۲۰۱۳ روی شیر انواع حیوانات در چند استان ایران نشان داد که میزان فلزات سنگین سرب و کادمیوم در نمونه های اخذ شده از استان های صنعتی مانند اصفهان و خوزستان به مراتب بیشتر از استان های دیگر بود (۲۱).

چینی کار و همکاران در سال ۱۳۷۷ روی چهار نوع شیر (شیرخام، شیر پاستوریزه، شیر خشک، شیر مادر) مطالعه ای جهت آلودگی با فلزاتی مثل نیکل، سرب، مس و کادمیوم با روش جذب اتمی انجام دادند که نتایج این بررسی نشان داد که در ۸۴/۲ درصد از نمونه ها آلودگی به سرب بیشتر از حد استاندارد تعیین شده بود (۲۲).

بنیادیان و همکاران سال ۱۳۸۴ نیز در یک بررسی میزان سرب را با استفاده از روش آنالیز پوششی پتانسیومتریک در شیرهای خام و شیر پاستور تولید شده در شهرکرد مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که میانگین غلظت سرب در شیر خام برابر با ۶۰/۷۲ میکروگرم بر لیتر و در شیر پاستوریزه برابر با ۱۳/۵۷ میکروگرم بر لیتر بود (۲۳)، که در مقایسه با نتایج مطالعه حاضر مقدار سرب در شیر خام کمتر بود. افزایش آلاینده های محیطی و هوا در طی زمان می تواند از دلایل افزایش میزان سرب در شیر خام باشد.

همانند مطالعه حاضر نشان داد که مقدار آرسنیک در محصول نهایی ۱۱ برابر شیر خام بود (۳۵).

در ایران مطالعات کمی روی میزان آرسنیک شیر و فراورده‌های آن انجام شده است. در مطالعه ای که در سال ۲۰۱۴ توسط Naeem Khan و همکارانش با هدف بررسی عناصر کمیاب در شیر و ماست در کره جنوبی انجام شد، مقدار آرسنیک بسیار کم گزارش شد و تهدید کننده سلامت مصرف کنندگان نبود (۲۹).

نتیجه گیری

با توجه به نتایج مطالعه حاضر مقدار فلزات سنگین جیوه، کادمیوم و بخصوص سرب در شیرهای خشک تولید شده که پایه اصلی تولید شیر خشک غذای کودک است، از حد مجاز تعیین شده توسط کدکس بیشتر است (۳۶) که می‌تواند برای کودکان مصرف کننده این فراورده همراه با مخاطره باشد. بنابراین ضروری است منابع بالقوه آلودگی شیر خام و فرآورده های آن، به طور مرتب مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته و نسبت به کاهش آنها اقدامات لازم صورت پذیرد. همچنین لازم است شرایطی فراهم شود تا شیرهای خام مورد استفاده برای تولید شیر خشک غذای کودک مورد بررسی اولیه قرار گرفته تا استانداردهای لازم از نظر وجود فلزات سنگین را دارا باشند.

نتایج نشان داد که مقدار این فلز از ۱/۸۲ ng/ml در شیر خام به ۲۲/۸۷ ng/g در پنیر افزایش پیدا کرد (۳۵).

آلودگی به کادمیوم در شیر و فراورده های شیر در مطالعات دیگر در ایران گزارش شده است. چینی کار و همکاران در سال ۱۳۷۷ میزان آلودگی به کادمیوم در شیر خام، شیر پاستوریزه، شیر خشک و شیر مادر را ۶۱/۴ درصد گزارش کرد (۲۲). بنیادیان و همکاران در بررسی سال ۱۳۸۴ بر روی شیر خام و شیر پاستور شده انجام شد میانگین غلظت کادمیوم در شیر خام برابر با ۲/۸۷ میکروگرم در لیتر و در شیر پاستوریزه برابر با ۱/۰۳ میکروگرم در لیتر اعلام نموده اند (۲۳).

مطالعه معلم بندانی و همکاران در سال ۱۳۹۳ در زابل و وحیدی نیا در همدان نیز نشان داد که در همه نمونه های شیر خام مورد آزمون آلودگی کادمیوم کمتر از حد استاندارد بودند (۲۵، ۲۶).

آرسنیک: نتایج مطالعه حاضر نشان داد که میزان آرسنیک در شیر اسکیم تجمع بیشتری نسبت به خامه دارد. مقدار این فلز در شیر خشک به بیشترین مقدار یعنی ۵۴ ppb افزایش یافت. با این وجود مقدار آرسنیک در همه محصولات مورد آزمون از حد مجاز تعیین شده توسط کدکس (۱۰۰ میکروگرم در لیتر) کمتر بود. مقدار آرسنیک در فرایند تولید پنیر توسط Demirozu-Erdinc و همکاران مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج

References

- Park YW, Haenlein GF. Milk and Dairy Products in Human Nutrition: Production, Composition and Health. John Wiley & Sons 2013. p. 65-90.
- Kira CS, and Maihara VA. Determination of major and minor elements in dairy products through inductively coupled plasma optical emission spectrometry after wet partial digestion and neutron activation analysis. Food Chem 2007; 100(1): 390-395.
- He ZL, Yang XE, Stoffella PJ. Trace elements in agro ecosystems and impacts on the environment. J Trace Elem Med Biol 2005; 19(2-3):125-140.
- Heshmati A, Ghadimi S, Ranjbar A, Mousavi Khaneghah A. The influence of processing and clarifier agents on the concentrations of potentially toxic elements (PTEs) in pekmez (a grape molasses-like syrup). Envi Sci Pollu Res 2020; 27: 10342-10350.
- Heshmati A, Mehri F, Karami-momtaz F, Mousaviekhani A. Concentration and Risk Assessment of Potentially Toxic Elements, Lead and Cadmium, in Vegetables and Cereals Consumed in Western Iran. J Food Prot 2020; 83(1): 101-107.
- Arif TJ, Mudsser A, Kehkashan S, Arif A, Inho C, Qazi M. et al. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. Int. J. Mol. Sci 2015; 16: 29592-29630.
- Abdulla M, Chmielnicka J. New aspects on the distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals. Biol Trace Elem Res 1990; 23: 25-53.
- López Alonso M, Prieto Montaña F, Miranda M, Castillo C, Hernández J, Luis Benedito J. Interactions between toxic (As, Cd, Hg and Pb) and nutritional essential (Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) elements in the tissues of cattle from NW Spain. Biometals 2004; 17(4): 389-97.
- Heshmati A, Sadati S, Ghavami M, Mousavi Khaneghah A. The concentration of potentially toxic elements (PTEs) in muscle tissue of farmed Iranian rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), feed, and water samples collected from the west of Iran: a risk assessment study. Envi Sci Pollu Res 2019; 26: 34584-34593.
- Heshmati A, Mehri F, Karami-momtaz F, Mousaviekhani A. The concentration and health risk of potentially toxic elements (PTEs) in bagged and leaf black and green tea. Quality Assur Safe Crops & Foods 2020; 12(3): 756-761.
- Arruti A, Fernández-Olmo I, Irabien A. Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain). J Environ Monit 2010; 12: 1451-1458.
- Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature 1989; 338: 47-49.

13. Jelinek CF. Levels of lead in the United States food supply. *J Asso Offic Analy Chemis* 1982; 65(4): 942-946.
14. Wang Z, Rossman TG. In: Cheng, L.W. *The Toxicology of Metals*. Vol. 1. CRC Press 1996; p. 221-243.
15. Satarug S, Baker JR, Urbenjapol S, Haswell-Elkins M, Reilly PE, Williams DJ, et al. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. *Topical Lett* 2003; 137:65-83.
16. Bakircioglu D, Topraksever N, Yurtsever S. Investigation of macro, micro and toxic element concentrations of milk and fermented milks products by using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer, to improve food safety in Turkey. *Microchemi J* 2018; 136: 133-138.
17. Ataro, A. McCrindle R I, Botha B M, McCrindle C M E. Quantification of trace elements in raw cow's milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chem* 2008; 111: 243-248.
18. Assari MJ. A guide to dealing with mercury in the workplace. *Envi Res Insti* 1396; 7-9. [In Persian].
19. Gołaszewski J, Załuski D, Stawiana-Kosiorek A, Sulima P. Study on a content of mercury in hair, milk and blood of cows housed in an urbanized area. *Vet Med* 2009; 12(2): 20-28.
20. Shakerian A, Karim G. Study on the Lead and Cadmium levels of raw milk in Isfahan area. *Iranian Med Sci J* 1383; 2: 74-81. [In Persian]
21. Ebrahim Rahimi. Lead and Cadmium concentrations in goat, cow, sheep, and buffalo milks from different regions of Iran. *Food Chemi* 2013; 136 (2): 389-391.
22. Chinikar S, Amirkhani A, Asma M. A survey on heavy metals of consumed milk using atomic absorption. 4th Biochemistry Congress, Babol, Iran 1376; 19-22. [In Persian]
23. Bonyadian M, Moshtaghi HA, Soltani Z. A survey on Lead and Cadmium levels in raw and pasteurized milk in Shahrekord area. *Iranian Vet J* 1385; 2: 74-80. [In Persian]
24. Radmehr B, Nematparvar M, Farhodimoghdam M. Study on the relation between Lead in raw milk and potable water in cattle farms in Tehran area. *Vet Clinic Res J* 1388; 56: 39-51. [In Persian]
25. Vahidinia A, Salehi A, Beiginajad H. Study on the Lead and Cadmium levels in raw milk producing in Hamedan province. *J. Food. Hygi* 1392; 3: 86-93. [In Persian]
26. Moalembandani H, Rajabian M, Malayeri F. Determination of Lead and Cadmium in cow milk using atomic absorption spectrometry in Zabol. *J Ilam Med Sci Uni* 1394; 3: 178-185. [In Persian]
27. Yang H F, Luo X Y, Shan W, Zhou Z F, Jin C Y, Yu F, et al. National food contamination monitoring programs levels of Mercury, Lead and Cadmium in Chinese foods. *Biomed Environ Sci* 1994; 7: 362-368.
28. Zwierzchowski G, Burim N. Mineral elements in the raw milk of several dairy farms in the province of Alberta. *Foods* 2019; 8 (345): 1-17.
29. Naeem Khan A, In Seon Jeong A, In Min Hwang A. Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chem* 2014; 147: 220-224.
30. Erdinc BD, Saldamli I. Variation of white in some heavy metals during the production cheese. *Int J Dairy Tech* 2000; 5: 471-472.
31. Shahriar S, Akther F, Akter S, Morshed MK, Alam I, Saha MA, et al. Concentration of Copper and Lead in market milk and milk products of Bangladesh. *Int Lett Chem Phys Astron* 2014; 27: 56-63.
32. Malhat F, Hagag M, Saberand A, Fayz AE. Contamination of cow's milk by heavy metal in Egypt. *Bull Environ Contam Toxicol* 2012; 88:611-613.
33. Abdelkhalek A, Elsherbini M, Gunbaej E.E. Assessment of Heavy Metals Residues in Milk Powder and Infant Milk Formula Sold in Mansoura City, Egypt. *AJVS* 2015; 47(1): 71-77.
34. Bahtir H., Alush M. Heavy metals in the raw milk in Mitrovica. *Albanian j Agric Sci* 2014; (Special edition): 495-498.
35. Demirozu-Rdinc B., Saldamli I. Variation in some heavy metals during the production of white cheese. *Int J Dairy Technol* 2000; 56(3): 96-99.
36. Alejandro D, Soraya P, Carmen R, Ángel G, Dailos G, Consuelo R, et al. Essential and Toxic Metals in Infant Formula from the European Community. *Open Acc J Toxicol* 2017; 2(2): 1-8.

Assessment of Changes in Levels of Mercury, Lead, Cadmium, and Arsenic in Raw Milks during Milk Powder Production

Bonyadian M^{*1}, Fallahi H², Abasvalli M³

1- Corresponding author: Professor, Department of Health and Food Quality Control, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.
Email: boniadian@sku.ac.ir

2- Ms student, Department of Health and Food Quality Control, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

3- Associated professor, Department of Health and Food Quality Control, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

Received 19 Feb, 2021

Accepted 26 Jun, 2021

Background and Objectives: Contamination of milk and its products with heavy metals cause toxic and adverse effects on human health, especially in children. Therefore, the assessment of milk and its other products for the presence of these metals should be highly considered. Therefore, the present study was carried out to assess changes in the levels of mercury, lead, cadmium, and arsenic in raw milk samples during processes of milk powder production.

Materials & Methods: A total of 50 raw milk, skim milk, and cream samples from a dairy plant in Chaharmahal and Bakhtiari Province, Iran, were assessed. These samples were collected in summers and winters, 2019–2020. Samples were analyzed to investigate their lead, mercury, cadmium, and arsenic using the elemental coupled plasma-optical emission spectroscopy method.

Results: Results showed that the residual quantities of heavy metals in various samples varied; hence, metals such as mercury and lead were more concentrated in the cream phase but cadmium and arsenic metals were more concentrated in skim milk ($p < 0.05$). Furthermore, residual quantities of all heavy metals in milk powder were much higher than those in cream and skim milk ($p < 0.05$). Based on the results of this study, international standards (Codex), and Iranian national standards, the average quantities of lead in all products were higher than those of standard levels (20 ppb). Quantities of cadmium in skim milk in the cold season and in condensed milk and milk powder in the two seasons were higher than the standard limits (10 ppb).

Conclusion: Based on the results of the present study, quantities of mercury, cadmium, and especially lead in dry milk are higher than the limit set by the Codex, which can be a potential risk for children consuming milk. Therefore, it is necessary to regularly monitor potential sources of contamination in raw milk and its products.

Keywords: Lead, Mercury, Cadmium, Arsenic, Raw milk, Dry milk, ICP