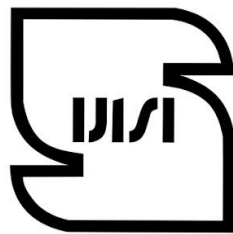


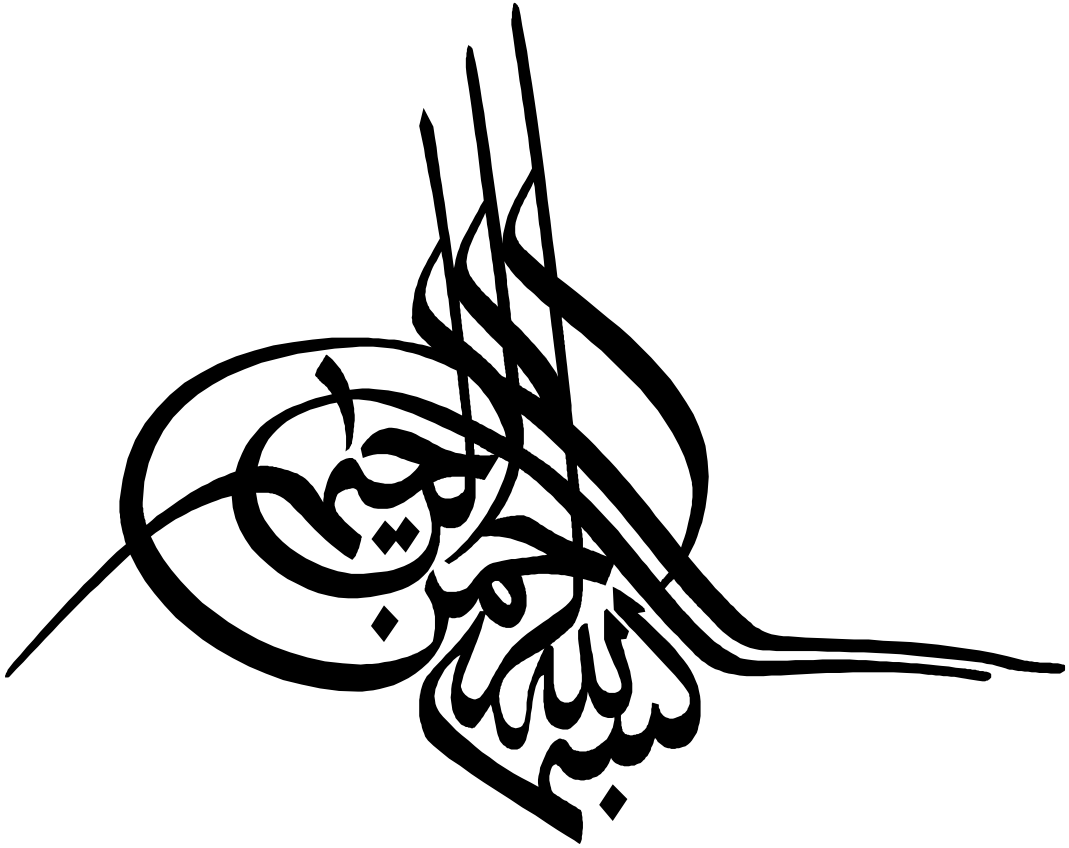
# گزارش نهایی طرح پژوهشی

## اداره کل استاندارد استان تهران



سنجش و ارزیابی میزان فلزات سنگین در شیرپاستوریزه استان تهران

اسفند ۱۳۹۹



سنجش و ارزیابی میزان فلزات سنگین در شیرپاستوریزه استان تهران

## سپاسگزاری

بدین وسیله مجری و همکاران طرح از جناب آقای دکتر محمودرضا طاهری، مدیر کل محترم استاندارد استان تهران و سرکار خانم دکتر رامونا مسعود از همکاران اداره کل به دلیل تامین منابع مالی و پیگیری برای انجام این پروژه کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## چکیده

شیر یکی از مهمترین منابع غذایی به خصوص در میان گروه‌های سنی آسیب‌پذیر است، به همین دلیل کنترل میزان آلودگی آن به آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین بسیار مهم و حیاتی است. به منظور اطمینان از سلامت محصول نهایی تولید شده، پایشی بر روی ده شیر تجاری پاستوریزه/استریلیزه موجود در بازار در تهران در چهار فصل بهار، تابستان، پاییز و زمستان سال ۱۳۹۹ انجام شده است. بدین منظور از روش استاندارد BI EN 13805:2014 برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم و استاندارد ملی شماره ۲۲۷۰۷ برای اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های شیر استان تهران، استفاده شد. برای اطمینان از نتیجه آزمون، به همراه نمونه‌ها، نمونه مرجع گواهی شده و نمونه شاهد آزمون شدند.

نتایج آزمون نشان می‌دهند که از میان ۴۰ نمونه آزمون شده، ۳ نمونه (معادل ۵٪) هیچ‌گونه آلودگی به سرب نشان ندادند، در ۳۶ (معادل ۹۰٪) حاوی مقادیری سرب بودند که کمتر از بیشینه رواداری سرب در شیر (۰/۰۲ mg/kg) است. تنها در ۱ نمونه، مقادیر سرب به صورت قابل توجهی بیشتر از بیشینه رواداری بود. به طور کلی میانگین غلظت سرب در تابستان و زمستان کمتر از بهار و پاییز است. طبق نتایج، غلظت کادمیم در نمونه‌های آزمون بسیار پایین بود، ۲۶ نمونه (معادل ۶۵٪) عاری از کادمیم بوده و در ۱۴ نمونه (۳۵٪) مقادیر قابل اندازه‌گیری از کادمیم وجود داشت. در ۱۸ نمونه (معادل ۴۵٪) از نمونه‌های مورد آزمون هیچ سطح غلظتی از جیوه مشاهده نشد، در ۲۲ نمونه (معادل ۵۵٪) نیز مقادیر قابل اندازه‌گیری از جیوه در نمونه‌های مورد آزمون یافت شد. با توجه به نتایج، مهمترین آلاینده فلزی شیر، سرب است و احتمال آلودگی به فلزات کادمیم و جیوه به نسبت کمتر است.

**واژه‌های کلیدی:** شیر پاستوریزه- فلزات سنگین- جذب اتمی

## فهرست مطالب

۱	فصل ۱ کلیات پژوهش
۲	۱-۱- مقدمه
۴	۲-۱- منشا فلزات سنگین در شیر
۵	۳-۱- روش‌های اندازه‌گیری
۶	۴-۱- سمیت
۷	۵-۱- محدودیت‌های نظارتی
۸	۶-۱- سطح غلظت فلزات سنگین در شیر
۸	۱-۶-۱- سطوح غلظتی سرب در شیر در ایران
۱۱	۲-۶-۱- سطح غلظتی کادمیم در شیر در ایران
۱۲	۳-۶-۱- سطح غلظتی جیوه در شیر در ایران و جهان
۱۳	۷-۱- کنترل فلزات سنگین در شیر
۱۵	فصل ۲ روش تحقیق، مواد و روش‌های آزمایش
۱۶	۱-۲- مقدمه
۱۶	۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها
۱۶	۱-۲-۲- مواد شیمیایی و معرف‌ها
۱۷	۲-۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات
۱۸	۳-۲-۲- آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم
۱۹	۴-۲-۲- آماده‌سازی نمونه برای جیوه
۲۰	۵-۲-۲- تضمین کیفیت روش‌های آزمون
۲۰	۶-۲-۲- محاسبات نهایی
۲۱	فصل ۳ نتایج
۲۲	۱-۳- مقدمه
۲۲	۲-۳- محاسبات حد تشخیص کیفی و حد تشخیص کمی
۲۳	۱-۲-۳- منحنی کالیبراسیون و محاسبه حد تشخیص کمی و کیفی دستگاهی سرب
۲۴	۲-۲-۳- منحنی کالیبراسیون و محاسبه حد تشخیص کمی و کیفی دستگاهی کادمیم
۲۵	۳-۲-۳- منحنی کالیبراسیون و محاسبه حد تشخیص کمی و کیفی دستگاهی جیوه
۲۶	۳-۳- بررسی صحت و دقت روش آزمون
۲۸	۴-۳- نتایج آزمون

- ۲۸..... ۳-۴-۱- نتایج آزمون اندازه‌گیری سرب در شیرهای پاستوریزه استان تهران
- ۳۳..... ۳-۴-۲- نتایج آزمون اندازه‌گیری کادمیم در شیر پاستوریزه استان تهران
- ۳۶..... ۳-۴-۳- نتایج آزمون اندازه‌گیری جیوه در شیر پاستوریزه استان تهران
- ۳۹..... ۳-۵- بحث و نتیجه‌گیری

۴۰

فصل ۴ منابع و ماخذ

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۳) منحنی کالیبراسیون و معادله خط سرب ..... ۲۳
- شکل (۲-۳) منحنی کالیبراسیون و معادله خط کادمیم ..... ۲۴
- شکل (۳-۳) منحنی کالیبراسیون و معادله خط جیوه ..... ۲۵
- شکل (۴-۳) گواهی ماده مرجع (CRM) مورد استفاده برای بررسی صحت و دقت روش اندازه‌گیری. ۲۷
- شکل (۵-۳) نمودار میانگین غلظت سرب در نمونه‌های شیر در فصول مختلف در سال ۱۳۹۹ ..... ۲۹
- شکل (۶-۳) میانگین غلظت سرب در نمونه‌های شیر در چهار فصل سال ..... ۳۰



## فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) سطوح غلظتی سرب در نمونه‌های شیر ایران ..... ۱۰
- جدول (۲-۱) سطوح غلظتی کادمیم در نمونه‌های شیر ایران ..... ۱۲
- جدول (۳-۱) سطوح غلظتی جیوه در نمونه‌های شیر در کشورهای مختلف ..... ۱۳
- جدول (۱-۲) برنامه دمایی کوره گرافیتی برای سرب ..... ۱۷
- جدول (۲-۲) برنامه دمایی کوره گرافیتی برای کادمیم ..... ۱۸
- جدول (۱-۳) مقادیر جذب نمونه‌های استاندارد در منحنی کالیبراسیون سرب ..... ۲۳
- جدول (۲-۳) مقادیر جذب نمونه شاهد سرب و محاسبه  $LOQ_{Pb}$  و  $LOD_{Pb}$  ..... ۲۳
- جدول (۳-۳) مقادیر جذب نمونه‌های استاندارد در منحنی کالیبراسیون کادمیم ..... ۲۴
- جدول (۴-۳) مقادیر جذب نمونه شاهد کادمیم و محاسبه  $LOQ_{Cd}$  و  $LOD_{Cd}$  ..... ۲۴
- جدول (۵-۳) مقادیر جذب نمونه‌های استاندارد در منحنی کالیبراسیون جیوه ..... ۲۵
- جدول (۶-۳) مقادیر جذب نمونه شاهد جیوه و محاسبه  $LOQ_{Hg}$  و  $LOD_{Hg}$  ..... ۲۵
- جدول (۷-۳) محاسبات مقادیر بازیابی و تکرار پذیری برای نمونه گواهی شده (CRM) ..... ۲۶
- جدول (۸-۳) نتایج نهایی اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های شیر تولید سال ۱۳۹۹ در چهار فصل ..... ۳۱
- جدول (۹-۳) نتایج نهایی اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های شیر تولید سال ۱۳۹۹ در چهار فصل .. ۳۴
- جدول (۱۰-۳) نتایج نهایی اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های شیر تولید سال ۱۳۹۹ در چهار فصل ... ۳۷

# فصل ۱

## کلیات پژوهش

## ۱-۱- مقدمه

شیر و محصولات لبنی، به دلیل دارا بودن تقریباً تمام مواد درشت مغذی و ریز مغذی اساسی، یکی از منابع اصلی مواد غذایی به خصوص برای کودکان هستند. مصرف شیر و محصولات لبنی در کشورهای پیشرفته در حدود ۱۰٪ - ۲۰٪ کالری روزانه است که در مقایسه با کشورهای در حال توسعه، مقدار بالایی است؛ با این وجود، این فاصله مقدار مصرف، به سرعت در حال کاهش است [۱]. بیشترین مصرف کنندگان شیر و محصولات لبنی، نوزادان و افراد مسن هستند که هر دو گروه سنی، بیشترین آسیب‌پذیری را در مواجهه با آلاینده‌ها دارند. بنابراین، حضور هر گونه ماده سمی در شیر می‌تواند سبب عوارض جبران ناپذیری شود؛ در نتیجه قوانین سختگیرانه‌ای برای اندازه‌گیری آلاینده‌ها در شیر و محصولات لبنی وضع شده است [۲، ۳].

در طبیعت حدود ۳۵ عنصر فلزی وجود دارند که از نقطه نظر صنعتی و محیط زیستی مورد توجه هستند. حدود ۲۳ عنصر از این عناصر به عنوان فلزات سنگین<sup>۱</sup> شناخته می‌شوند. اصطلاح فلزات سنگین، به عناصر شیمیایی اطلاق می‌شود که چگالی ویژه<sup>۲</sup> آن‌ها حداقل پنج برابر چگالی ویژه آب (چگالی ویژه آب در ۴ °C (۳۹ °F) برابر یک است) یا وزن اتمی آن‌ها بین ۶۳/۵-۲۰۰/۶ g/mol است. مقادیر اندکی از این فلزات شامل: آنتیموان، آرسنیک، بیسموت، کادمیم، سرب، کروم، کبالت، مس، گالیم، طلا، آهن، سرب، منیزیم، جیوه، نیکل، پلاتین، نقره، ترلیم، تالیم، قلع، اورانیوم، وانادیم و روی، به صورت طبیعی در محیط زیست و رژیم غذایی انسان وجود دارند. با این وجود، تنها مقادیر بسیار اندکی از برخی از آن‌ها همانند آهن، روی، مس، منیزیم و... برای سلامتی انسان مورد نیاز می‌باشند، در حقیقت مقادیر زیاد هر کدام از این فلزات می‌تواند سبب مسمومیت‌های حاد و یا مزمن شود [۴-۶].

فعالیت‌های صنعتی و معدنی منابع اصلی آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین در محیط زیست و مواد غذایی می‌باشند. این عناصر می‌توانند از طریق زنجیره غذایی و یا آب و هوا و یا پوست وارد متابولیسم بدن موجودات زنده شوند [۳، ۷-۹]. تغلیظ فلزات سنگین در ارگان‌های زنده، حتی در سطوح غلظتی بسیار اندک، تولید سم‌های بیولوژیکی می‌کند. مسمومیت‌های ناشی از فلزات سنگین می‌تواند سبب آسیب دیدن و یا کاهش عملکرد مغز و سیستم دفاعی بدن، کاهش سطح انرژی و آسیب

1 -Heavy Metals

2 -Specific Gravity

به ترکیب شیمیایی خون، ریه‌ها، کلیه‌ها، کبد و دیگر ارگان‌های حیاتی بدن شود. در صورتی که بدن انسان در معرض طولانی مدت این سم‌ها قرار گیرد، سیستم عصبی و ماهیچه‌ای بدن دچار انحطاط تدریجی شده و بیماری‌هایی همانند آلزایمر، پارکینسون، انحطاط عضلانی و فلج چندگانه<sup>۱</sup> (MS) بروز می‌کنند. ایجاد آلرژی در اثر تماس با فلزات سنگین دور از انتظار نیست و همچنین گزارش شده است که تماس طولانی مدت با برخی از این فلزات و ترکیبات آن‌ها ممکن سبب ایجاد سرطان شود [۱۰].

شیر حاوی مواد معدنی ضروری مانند آهن (Fe)، روی (Zn) و کلسیم (Ca) است؛ با این حال، این محصول ممکن است به فلزات سنگین سمی مانند کادمیم (Cd)، سرب (Pb)، آرسنیک (As) و جیوه (Hg) که معمولاً سمی‌ترین فلزاتی هستند که در مواد غذایی یافت می‌شوند [۶، ۱۱] آلوده باشد. معمولاً نرخ انتقال فلزات سنگین از علوفه به شیر بسیار کم است و در حدود ۱:۵۰۰ گزارش شده است [۱۲] زیرا غدد پستانی به عنوان فیلترهای بیولوژیکی عمل کرده و مانع از ورود فلزات سمی به شیر می‌شوند [۱۳]. با این حال قابل ذکر است که تمام اشکال شیمیایی جیوه می‌تواند از واسطه جفت عبور کنند و همچنین در شیر ترشح شود [۱۴-۱۶]. سایر فلزات سنگین ممکن است، از ظروف شیر، در طی فرآوری و همچنین از آب آلوده‌ای که برای کشاورزی استفاده می‌شود، خوراک دام و محیط اطراف دام، به شیر وارد شوند [۱۷].

میزان حضور فلزات سنگین در شیر توسط سازمان‌های نظارتی در سراسر جهان کنترل می‌شود و در بسیاری از کشورها بیشینه رواداری برای فلزات سنگین در شیر در نظر گرفته شده است. احتمال آلودگی شیر به سرب از بقیه فلزات بیشتر است، طبق استاندارد کدکس [۱۸] و استاندارد ملی ایران [۱۹] بیشینه رواداری برابر با  $0.02 \text{ mg/Kg}$  برای سرب در شیر تعیین شده است. نشان داده شده است که در کشورهای در حال توسعه مانند لهستان [۲۰]، مصر [۲۱] و نیجریه [۲۲] بیشتر نمونه‌ها بیشتر از حد مجاز به سرب آلوده هستند؛ در حالی که به دلیل قوانین سختگیرانه‌تر، این آلودگی در کشورهای توسعه‌یافته بسیار کمتر است. به علاوه روش‌های اندازه‌گیری در کشورهای توسعه‌یافته دقیق‌تر از کشورهای در حال توسعه است. به طور متوسط آلودگی جهانی شیر به فلز سرب  $0.02\text{--}3/152 \text{ mg/Kg}$  است [۳]. مطالعات زیادی بر روی پایش سطح فلزات سنگین در ایران و جهان انجام شده است. این مطالعات نشان می‌دهد که به دلیل سرعت زیاد و کنترل نشده صنعتی شدن در کشورهای در حال توسعه میزان آلودگی به فلزات سنگین در این کشورها بسیار بیشتر از کشورهای

---

1 -Multiple Sclerosis (MS)

توسعه یافته است [۳]. در مطالعات انجام شده در سال‌های ۲۰۱۱-۲۰۱۶ سطح کادمیم در شیر در سطح جهانی  $0/002-0/250$  mg/Kg بوده است. این در حالی است که تنها محدوده استاندارد برای حد کادمیم در شیر توسط فدراسیون بین‌المللی محصولات لبنی (IDF) در سال ۱۹۹۰ برابر با mg/Kg  $0/026$  تعیین شده است. گرچه این مقدار بسیار قدیمی است با این حال همانند سرب مقادیر گزارش شده کادمیم در کشورهای در حال توسعه بسیار بالاتر از کشورهای توسعه یافته است [۳]. در مقایسه با سرب و کادمیم مطالعات بسیار کمی در مورد اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های شیر انجام شده است [۲۶-۲۳] در این مطالعات بیشترین سطح جیوه در شیر بز ( $1/226$  mg/Kg) و شیر گاو ( $0/490$ ) در پاکستان گزارش شده است [۲۳]. با این حال در هیچ استاندارد بی‌شینه رواداری برای جیوه در شیر و سایر لبنیات ارائه نشده است.

#### ۱-۲- منشا فلزات سنگین در شیر

فلزات سنگین معمولاً در طبیعت یافت می‌شوند و غلظت آن‌ها در مواد غذایی در نتیجه استفاده از آب فاضلاب تصفیه نشده و پساب‌های صنعتی برای آبیاری محصولات، به صورت روزانه افزایش می‌یابد. حیوانات به عنوان فیلتر کارآمد فلزات عمل می‌کنند و در نتیجه مقدار قابل توجهی از فلزات سنگین موجود در خوراک دام و محیط زیست، وارد شیر نمی‌شوند [۲۷]. آلودگی به فلزات در شیر حیوانات ممکن است از طریق ابزارها و ماشین‌آلاتی که در فرآوری و توزیع شیر استفاده می‌شوند، ایجاد شود. به همین دلیل، در مطالعات انجام شده شیر فرآوری شده در مقایسه با شیر خام، حاوی مقادیر بالاتری از فلزات سنگین است [۲۸]. همچنین در تحقیق دیگری نشان داده شده است که شیرهای فرآوری شده و شیرهایی که از مغازه‌ها خریداری می‌شوند، نسبت به محصولاتی که مستقیماً از مزرعه جمع‌آوری می‌شوند سطح سرب بالاتری دارند [۲۹].

علاوه بر این، ممکن است آلودگی خوراک دام به فلزات سنگین که معمولاً به دلیل آبیاری مناطق کشت با کانال آب آلوده یا آب فاضلاب یا استفاده از سموم دفع آفات و قارچ‌کش‌ها و حضور صنایع در نزدیکی این مناطق، ایجاد می‌شود، سبب انتقال بخشی از این آلودگی به شیر شوند [۳۰، ۳۱]. در مطالعه‌ای که در خصوص اثر آلودگی محیط زیست بر میزان فلزات سنگین شیر خام انجام شده است، غلظت بیشتری از فلزات سنگین در شیر بدست آمده از تولیدی‌های مجاور مناطق صنعتی

و مناطق دارای ترافیک قابل توجه در وسایل نقلیه در مقایسه با شیر بدست آمده از مناطق روستایی مشاهده شده است [۳۲]. در نتیجه می‌توان تا حدودی به این نتیجه رسید که میزان غلظت فلزات سنگین در شیر می‌تواند نشانگر آلودگی محیط زیست باشد [۲۰].

### ۱-۳- روش‌های اندازه‌گیری

آنالیز فلزات سنگین در محلول‌های آبی، می‌تواند بسته به آنالیت هدف و سطح مطلوب اندازه‌گیری شامل چندین روش باشد. در اندازه‌گیری فلزات سنگین در شیر به دلیل مقادیر بالای ترکیبات آلی در ماتریس نمونه، نیاز به مرحله پیش هضم<sup>۱</sup> است. مطلوبترین روش آماده‌سازی روش هضم اسیدی<sup>۲</sup> است که روش هضم مرطوب<sup>۳</sup> نیز نامیده می‌شود، با کاربرد کمتر روش هضم خشک<sup>۴</sup> یا خاکسترسازی<sup>۵</sup> نیز به کار می‌رود [۲۱، ۲۹، ۳۳].

فلزات سنگین در شیر را می‌توان با روش‌هایی مانند نشر القایی ذرات X-Ray<sup>۶</sup> [۳۴]، طیف‌سنجی مادون قرمز<sup>۷</sup> (MIR) [۳۵]، پتاسیومتری برهنه‌سازی<sup>۸</sup> [۳۶] و تیتراسیون تشکیل کمپلکس<sup>۹</sup> [۳۷] نیز اندازه‌گیری کرد. یکی از پرکاربردترین روش‌های اندازه‌گیری انواع فلزات سنگین در شیر و محصولات استفاده از دستگاه جذب اتمی مجهز به اتم‌ساز شعله<sup>۱۰</sup> برای مقادیر بالای فلزات سنگین است [۲۱، ۲۲، ۲۸]. با این حال اندازه‌گیری مقادیر پایین فلزات سنگین در دستگاه جذب اتمی، توسط اتم‌ساز کوره گرافیتی<sup>۱۱</sup> (GF) انجام می‌شود. طیف‌سنجی جذب اتمی در مقایسه با سایر روش‌ها دارای هزینه کمتر، اندازه‌گیری تقریباً سریعتر و سیستم عملکرد آسانتر است [۳۸]. اندازه‌گیری جیوه، آرسنیک و سلنیم توسط دستگاه تولید هیدرید<sup>۱۲</sup> انجام می‌شود. دستگاه پلاسمای جفت شده

---

1- Predigestion step

2 -Acid digestion

3 -Wet digestion

4 -Dry digestion

5 -Ashing

6 -Particleinduced emission of X-rays

7 -Mid infrared spectrometry

8- Potentiometric stripping

9 -Complexometric titration

10- Flame atomic absorption spectrometry

11- Grafit Furnace

12- Hydride generator

القایی مجهز به آشکارساز طیف‌سنج جرمی (ICP-MS) نیز برای اندازه‌گیری مقادیر کمتر فلزات استفاده می‌شود، با این حال به دلیل قیمت بالای آن کاربرد کمتری دارد [۳۹، ۴۰]

#### ۱-۴- سمیت

مسمومیت فلزی را می‌توان به عنوان عوارض ناشی از مصرف بیش از حد فلزات، بر روی سلامتی تعریف کرد. مسمومیت فلزی از طریق شیر در مقایسه با سایر مواد غذایی، به دلیل مصرف بیشتر آن توسط گروه‌های سنی آسیب‌پذیر، یعنی نوزادان و افراد مسن، که سرانه مصرف شیر در آن‌ها بین ۳۰ تا ۱۵۰ کیلوگرم در سال است، مساله بسیار جدیتری است [۴۱]. طبق تحقیقات انجام شده فلزاتی مانند نیکل (Ni)، کبالت (Co) و مس (Cu) دارای برخی از مزایای سلامتی برای انسان هستند، اما مصرف بیش از حد معین ممکن است خطرات سلامتی ایجاد کند، در حالی که برای فلزات سرب (Pb)، کادمیم (Cd) و جیوه (Hg)، هیچ گونه فواید سلامتی گزارش نشده است. مرزبندی مشخص بین میزان مصرف برای اثرات سمی و ضروری سلامتی عناصر معدنی هنوز یک مسئله حل نشده است [۳].

مسمومیت با فلزات به عواملی بستگی دارد که مهمترین آنها راه ورود به بدن، سن و جنس فرد در معرض، میزان مصرف و وضعیت فلز و میزان جذب آن است گزارش شده است که غلظت فلزات سنگین مانند Pb و Cd در شیر حیوانات با افزایش سن دام افزایش می‌یابد [۴۲]. همچنین گونه حیوان شیری نیز بر روی غلظت فلزات سنگین در شیر تاثیر می‌گذارد، مطالعات نشان می‌دهد که شیر بوفالو در مقایسه با شیر گاو دارای Pb و Cd بیشتری است، همچنین شیر بز میزان سرب بالاتری را نشان می‌دهد [۳، ۴۳].

سرب یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین موجود در زنجیره غذایی است. افزایش شهرنشینی و صنعتی شدن منجر به آلودگی بیشتر و بیشتر سرب در مواد غذایی می‌شود [۴۴]. میزان جذب سرب توسط کودکان در مقایسه با بزرگسالان ۴۰٪ بیشتر است، در حالی که کمبود عناصر اساسی مانند روی (Zn)، کلسیم (Ca) و سلنیوم (Se) در رژیم غذایی گزارش شده است که باعث افزایش میزان جذب سرب در بدن انسان می‌شود [۴۵]. سمیت سرب، در سیستم عصبی کودکان به دلیل آنکه بدن آن‌ها در حال رشد است، بیشترین مشکل ایجاد می‌کند. افزایش سطح سرب در خون کودکان نیز با ناتوانی‌های

ذهنی و رفتاری ارتباط دارد [۴۶, ۴۷]. سرب توسط مرکز تحقیقات بین‌المللی<sup>۱</sup> (IARC) به عنوان یک ماده سرطان‌زای احتمالی برای انسان (گروه ۲A) طبقه بندی شده است [۴۸]. سایر تأثیرات سرب بر روی بدن انسان شامل بیش‌فعالی، کاهش سطح ایمنی و کم‌خونی است [۴۹, ۵۰].

کادمیم یکی دیگر از آلاینده‌های سمی است که در شیر و محصولات لبنی گزارش می‌شود [۲۴, ۵۱] کادمیم عمدتاً در کلیه‌ها و کبد بدن انسان یافت می‌شود و آن‌ها را به اصلی‌ترین اندام‌هایی تبدیل می‌کند که در معرض سمیت این فلز قرار می‌گیرند. سمیت کادمیم یکی از عوامل ایجاد بیماری دردناکی به نام ایتای-ایتای<sup>۲</sup> است [۲۱]. علاوه بر این، قرار گرفتن در معرض کادمیم را به بیماری‌هایی مانند پوکی استخوان، فشار خون در زنان باردار، اختلالات متابولیسم کلسیم، تشکیل سنگ کلیه و افزایش غلظت کلسیم در ادرار<sup>۳</sup> نسبت داده شده است.

جیوه از جمله سمی‌ترین فلزات سنگینی است که در زنجیره غذایی یافت می‌شود. جیوه سبب اختلالات زیادی در سلامتی انسان می‌شود. اختلالات عصبی که در ژاپن (۱۹۵۰ میلادی) و عراق (۱۹۷۱-۷۲) یافت شدند به مصرف متیل مرکوری<sup>۴</sup> ارتباط داده شدند [۵۲]. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که جیوه سبب کاهش حافظه در کودکان می‌شود، به علاوه عامل اختلالات دیگری از جمله اختلالات تولید مثلی، عصبی، قلبی، ژنتیکی، حرکتی و سیستم ایمنی است [۵۳].

#### ۱-۵- محدودیت‌های نظارتی

به دلیل مصرف شیر در گروه‌های سنی که در معرض سمیت فلزات سنگین هستند، شیر تحت نظارت دقیقی قرار دارد. تعدادی از سازمان‌های نظارتی به دلیل سمیت قابل توجه، برای میزان سرب و کادمیم در شیر، بیشینه حد مجاز تعیین کرده‌اند. بیشینه میزان مجاز سرب در شیر توسط کمیسیون کدکس مواد غذایی [۵۴] و کمیسیون نظارتی (EC) ۱۸۸۱ اتحادیه اروپا [۵۵] برابر  $0.02 \text{ mg/Kg}$  توصیه شده است. بیشینه حد مجاز کادمیم توصیه شده در شیر توسط FAO / WHO [۵۶] برابر با  $0.01 \text{ mg/Kg}$ ، توسط فدراسیون بین‌المللی لبنیات (استاندارد IDF 1979)  $0.026 \text{ mg/Kg}$  و در استانداردهای کشورهای ترکیه و مالزی به ترتیب برابر با  $0.02 \text{ mg/Kg}$  و  $0.1 \text{ mg/Kg}$  است [۵۷]. طبق مقررات هند،

1- International Agency for Research on Cancer (IARC)  
2- Itai-itai disease  
3- Hypercalciuria  
4- Methyl Mercury



بیشینه حد مجاز سرب و کادمیم در شیر به ترتیب  $0.125-0.175$  mg/Kg و  $0.028$  mg/Kg است [۴۱]. در مصر، حد استاندارد سرب و کادمیم در شیر  $0.3$  mg/Kg و  $0.05$  mg/Kg است. بیشینه حد باقیمانده برای جیوه در شیر و فرآورده‌های شیری که در هند تحت پیشگیری از تقلب غذایی (PFA) اعمال شده است برابر با  $0.1$  mg/Kg است [۱۳].

## ۱-۶- سطح غلظت فلزات سنگین در شیر

طی چند دهه گذشته، به دلیل فعالیت‌های صنعتی بالا، تهیه انواع بیشتری از غذاهای فرآوری شده با تعداد بیشتری از ماشین آلات و همچنین به دلیل جابه‌جایی طولانی مدت مواد غذایی، فلزات سنگین به عنوان آلاینده‌های پایدار مواد غذایی بیشتر شناخته شده‌اند. مطالعات انجام شده در سطح جهان در محصولات مختلف غذایی نشان‌دهنده افزایش سطح غلظتی سرب و کادمیم در شیر و محصولات لبنی است، در حالی که غلظت آرسنیک و جیوه در غلظت‌های کمتری گزارش شده است. با این حال، ذکر این نکته ضروری است که گزارش‌های آلودگی فلزات در شیر و فرآورده‌های شیر ارائه شده در زیر، یافته‌های محققان مختلف ایران است که در آن از تکنیک‌های مختلف تحلیلی با محدودیت‌های مختلف تشخیصی استفاده شده است و بنابراین هدف از داده‌های ارائه شده در زیر فقط برای ایجاد ایده در مورد انواع آلاینده‌های فلزی موجود در شیر و فرآورده‌های شیر در ایران است. قابل ذکر است که تحقیقات زیادی بر روی سطح غلظتی جیوه در شیر انجام نشده است، بنابراین برای تکمیل، تعدادی از تحقیقات در سطوح بین‌المللی نیز در این بخش آورده شده است.

### ۱-۶-۱- سطوح غلظتی سرب در شیر در ایران

سرب یک آلاینده محیطی است که در همه جا وجود دارد و در نمونه‌های غذایی در مناطق مختلف گزارش می‌شود. همانگونه که اشاره شد عمده‌ترین تأثیرات منفی سرب در بدن انسان، اختلال در سیستم عصبی مرکزی و نارسایی کلیه است. فراوانی سرب در نمونه‌های شیر در ایران در جدول (۱-۱) ارائه شده است. طبق مطالعات انجام شده، در نمونه‌های شیر، بیشترین آلودگی به فلزات سنگین در مقادیر بالاتر از حد مجاز مربوط به فلز سرب است. بیشینه رواداری این فلز در شیر در استاندارد ملی ایران برابر با  $0.02$  mg/Kg تعیین شده است. میانگین سطح سرب در نمونه‌های شیر از کشورهای

مختلف در محدوده  $0.002-3/152 \text{ mg/Kg}$  گزارش شده است. نمونه‌های شیر کشورهای در حال توسعه مانند مصر، صربستان و لهستان  $100\%$  آلودگی به سرب را در مقادیر بیش از حد استاندارد نشان داده است. در مقابل، مشخص شد که در کشورهای توسعه یافته میزان آلودگی سرب در شیر به دلیل اجرای دقیق‌تر مقررات در مقایسه با کشورهای در حال توسعه، بسیار کمتر است. فراوانی سرب در مواد غذایی در کشورهای در حال توسعه نه تنها در شیر بلکه در سایر کالاهای غذایی نیز گزارش شده است که بیشتر به دلیل صنعتی شدن سریع و کنترل نشده است. سطح بالای سرب در نمونه‌های شیر از کشورهای در حال توسعه نیز ممکن است با افزایش میزان موارد نارسایی کلیه در این کشورها مرتبط باشد [۵۸].

نتایج جدول (۱-۱) مربوط به سطوح غلظتی سرب در نمونه‌های شیر (به همراه نتایج جدول (۱-۲) که مربوط به سطوح غلظتی کادمیم در نمونه‌های شیر است) نشان می‌دهد که به طور کلی سطوح غلظتی فلزات سنگین در نواحی صنعتی ایران (نواحی مرکزی و جنوب غربی) از سایر نواحی بالاتر است. این امر به خصوص در مورد نواحی که در آن صنعت نفت وجود دارد صدق می‌کند. در حالی که میانگین غلظت سرب در خوزستان و همدان بالاتر از حد بیشینه رواداری تعریف شده در استاندارد است. غلظت کلی سرب در شیر در ایران برابر با  $13/95 \mu\text{g/Kg}$  ( $0.014 \text{ mg/Kg}$ ) (با توزیع نرمال  $95\%$  در بازه  $9/72-18/11 \mu\text{g/Kg}$ ) است که از بیشینه رواداری کمتر است. میانگین غلظت سرب در شیر خام و شیر پاستوریزه به ترتیب برابر با  $13/72 \mu\text{g/Kg}$  ( $0.014 \text{ mg/Kg}$ ) و  $14/15 \mu\text{g/Kg}$  ( $0.014 \text{ mg/Kg}$ ) است، که همانطور که انتظار می‌رفت به دلیل مراحل فرآوری در شیر پاستوریزه مقداری بالاتر است.

جدول (۱-۱) سطوح غلظتی سرب در نمونه‌های شیر ایران در سال‌های ۲۰۰۸-۲۰۲۰ (۱۳۸۶-۱۳۹۹)

سال	کشور	نوع شیر	تعداد نمونه	محدوده (mg/Kg)	میانگین (mg/Kg)	دستگاه	مرجع
۲۰۲۰	ایران (گرگان)	شیر پاستوریزه	۶۰	-	۰/۰۲	ولتامتری	[۵۹]
۲۰۲۰	ایران (تهران)	شیر بسته‌بندی شیر خام		۰/۰۱۵-۰/۰۸۱ ۰/۹۱۱-۰/۳۶۹		پتانسیومتری برهنگی	[۶۰]
۲۰۱۹	ایران (تبریز)	شیر پاستوریزه	۱۰	۰/۰۰۶-۰/۰۱۲	-	GF-AAS	[۶۱]
۲۰۱۹	ایران	شیر خام	۱۱۰۰	-	۰/۰۱۲	GF-AAS	[۶۲]
۲۰۱۸	ایران (همدان)	شیر خام شیر پاستوریزه	۳۶ ۳۶		۰/۰۳ ۰/۰۲	ICP-OES	[۶۳]
۲۰۱۸	ایران (خوزستان)	شیر خام	۱۱۸	۰-۰/۲۵	۰/۰۴۷	GF-AAS	[۶۴]
۲۰۱۶	ایران (خرم‌آباد)	شیر خام	۲۴	۰/۰۰۴-۰/۰۰۸	۰/۰۰۲۷	GF-AAS	[۶۵]
۲۰۱۶	ایران	شیر خام شیر پاستوریزه	۵۰ ۵۰	- -	۰/۰۱۴ ۰/۰۱۰	ولتامتری	[۸]
۲۰۱۶	ایران (لرستان)	شیر خام	۸۵	۰-۰/۰۰۴۵ ۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۳۲	GF-AA	[۶۶]
۲۰۱۵	ایران (زابل)	شیر خام	۱۰۰	۰/۰۰۲۸-۰/۰۱۵	۰/۰۰۹۲	GF-AAS	[۶۷]
۲۰۱۵	ایران (آذربایجان غربی)	شیر بوفالو شیر میش	۱۰۰ ۱۰۰	۰/۰۱۴-۰/۰۲۰ ۰/۰۰۸-۰/۰۱۱	۰/۰۲۱ ۰/۰۱۰	GF-AAS	[۴۲]
۲۰۱۴	ایران (اراک)	شیر پاستوریزه	۱۵	۰/۰۰۳-۰/۰۲۷	۰/۰۱۲	ICP-MS	[۲۳]
۲۰۱۴	ایران (فارس)	شیر خام	۹۶	۰/۰۰۱-۰/۰۲۳	۰/۰۱	FAAS	[۶۸]
۲۰۱۳	ایران	شیر خام	۵۲	۰/۰۰۱۸-۰/۰۳۰	۰/۰۰۹۵	GF-AAS	[۶۹]
۲۰۱۳	ایران (مشهد)	شیر خام	۶۰	۰/۰۰۲-۰/۰۴۴	۰/۰۱۱۸	GF-AAS	[۷۰]
۲۰۱۳	ایران (شمال غربی)	شیر خام	۷۲۰	۰/۰۰۴-۰/۰۲۵	۰/۰۱۲۹	GF-AAS	[۲۴]
۲۰۱۲	ایران	شیر خام	۱۰۹	۰/۰۰۲-۰/۰۳۹	۰/۰۱۳	GF-AAS	[۷۱]
۲۰۱۲	ایران (اراک)	شیر خام	۴۸	۰/۰۰۱-۰/۰۶۵	۰/۰۱۶	GF-AAS	[۷۲]
۲۰۱۰	ایران (اصفهان)	شیر خام	۳۰	۰/۰۲۵-۰/۰۱۶۷	۰/۰۱	FAAS	[۷۳]
۲۰۰۸	ایران	شیر خام	۹۷	۰/۰۰۱-۰/۰۴۶	۰/۰۰۷۹	FAAS	[۷۴]

طیف‌سنج جذب اتمی- اتم ساز کوره گرافیتی: GF-AAS

طیف‌سنج جذب اتمی- اتم ساز شعله: FAAS

پلاسمای جفت شده القایی- طیف‌سنج جرمی: ICP-MS

### ۱-۶-۲- سطح غلظتی کادمیم در شیر در ایران

کادمیم فلزی بسیار سمّی است که در درجه اول کلیه‌ها، سیستم اسکلت و کبد را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نمونه‌های شیر با حد استاندارد  $0/0026 \text{ mg/Kg}$  پیشنهاد شده توسط IDF (1990) برای کادمیم در شیر مقایسه شد، اگرچه این حد منسوخ شده است، اما هنوز هم تنها بیشینه مجاز کادمیم در شیر است. نمونه‌های شیر از کشورهای مختلف دارای میانگین سطح کادمیم در محدوده  $0/250 \text{ mg/Kg}$  -  $0/002$  بودند.  $100\%$  نمونه‌های شیر از کشورهای در حال توسعه مانند پاکستان، نیجریه، فیلیپین، مجارستان و مصر، آلودگی به کادمیم در مقادیر بالاتر از بیشینه رواداری نشان داده‌اند که نشان دهنده خطر قابل توجه بیماری‌های کبدی و کلیوی در این کشورها است. رشد سریع و کنترل نشده صنعتی شدن در کشورهای در حال توسعه دلیل اصلی افزایش سطح کادمیم در مواد غذایی است [۷۵]. در مقابل، کشورهای پیشرفته‌تر مانند اسپانیا، کرواسی و کره هیچگونه یا حداقل آلودگی کادمیم را در مقادیر بالاتر از بیشینه رواداری دارند که این امر نشان دهنده اجرای موفقیت‌آمیز مقررات در این کشورها است.

به طور کلی میانگین غلظت کادمیم در شیرهای خام و پاستوریزه، در همدان و اراک بالاتر از حد انتظار است. با این وجود، غلظت کلی کادمیم در شیر در ایران حدود  $3/55 \mu\text{g/Kg}$  ( $\text{mg/Kg}$ )  $0/003$  (در محدود  $0/002-0/009 \text{ mg/Kg}$ ) است.

جدول (۲-۱) سطوح غلظتی کادمیم در نمونه‌های شیر ایران در سال‌های ۲۰۱۰-۲۰۲۰ (۱۳۸۸-۱۳۹۹)

سال	کشور	نوع شیر	تعداد نمونه	محدوده (mg/Kg)	میانگین (mg/Kg)	دستگاه	مرجع
۲۰۲۰	ایران (گرگان)	شیر پاستوریزه	۶۰	-	۰/۰۲۳	ولتامتری	[۵۹]
۲۰۲۰	ایران (تهران)	شیر بسته‌بندی		۰/۰۱۷-۰/۲۱۵		پتانسیومتری	[۶۰]
		شیر خام		۰/۰۱۲-۰/۰۸۶		برهنگی	
۲۰۱۹	ایران (تبریز)	شیر پاستوریزه	۱۰	۰/۰۰۲-۰/۰۰۶	-	GF-AAS	[۶۱]
۲۰۱۹	ایران	شیر خام	۱۱۰۰	۰/۰۰۰۶-۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۳۶	GF-AAS	[۶۲]
۲۰۱۸	ایران (همدان)	شیر خام	۳۶		۰/۰۰۰۴	ICP-OES	[۶۳]
		شیر پاستوریزه	۳۶		۰/۰۰۵۶		
۲۰۱۸	ایران (خوزستان)	شیر خام	۱۱۸	۰-۰/۱	۰/۰۰۴۷	GF-AAS	[۶۴]
۲۰۱۶	ایران (خرم‌آباد)	شیر خام	۲۴	۰/۰۰۰۱-۰/۰۰۱۹	۰/۰۰۰۱	GF-AAS	[۶۵]
۲۰۱۶	ایران	شیر خام	۵۰	-	۰/۰۰۰۵۱	ولتامتری	[۸]
		شیر پاستوریزه	۵۰	-	۰/۰۰۰۴۹		
۲۰۱۵	ایران (زابل)	شیر خام	۱۰۰	۰/۰۰۱۵-۰/۰۰۷	۰/۰۰۴۵	GF-AAS	[۶۷]
۲۰۱۵	ایران (آذربایجان غربی)	شیر خام	۱۰۰	۰/۰۰۱-۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	GF-AAS	[۴۲]
۲۰۱۴	ایران (اراک)	شیر پاستوریزه	۱۵	۰/۰۰۰۸-۰/۰۰۸	۰/۰۰۳۹	ICP-MS	[۲۳]
۲۰۱۳	ایران	شیر خام	۵۲	۰/۰۰۰۱۸-۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۱۹	GF-AAS	[۶۹]
۲۰۱۳	ایران (شمال غربی)	شیر خام	۷۲۰	۰-۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۰۳	GF-AAS	[۲۴]
۲۰۱۲	ایران (همدان)	شیر خام	۴۸	۰/۰۰۲-۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	GF-AAS	[۷۶]
۲۰۱۲	ایران (اراک)	شیر خام	۴۸	۰-۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۲۱	GF-AAS	[۷۲]
۲۰۱۰	ایران (اصفهان)	شیر خام	۳۰	۰/۰۰۱-۰/۰۰۲	۰/۰۰۱۹	FAAS	[۷۳]

GF-AAS: طیف‌سنج جذب اتمی- اتم ساز کوره گرافیتی

FAAS: طیف‌سنج جذب اتمی- اتم ساز شعله

ICP-MS: پلاسمای جفت شده القایی- طیف‌سنج جرمی

### ۱-۶-۳- سطح غلظتی جیوه در شیر در ایران و جهان

مطالعات انجام شده نشان داده است که جیوه (Hg) باعث ایجاد تعدادی از اختلالات سلامتی در انسان از جمله ژنتیک، سیستم ایمنی، سیستم عصبی و اختلالات قلبی می‌شود [۵۳]. مطالعات کمی بر روی مقادیر جیوه در شیر انجام شده است (جدول (۳-۱) بنابراین در جدول (۳-۱) علاوه بر مطالعاتی که در ایران انجام شده، تحقیقاتی که در سطح جهان انجام شده نیز قرار داده شده است. حداکثر میزان جیوه

گزارش شده در نمونه‌های شیر بز ( ۱/۲۲۶ mg/Kg ) و شیر گاو ( ۰/۴۹۰ mg/Kg ) از پاکستان بود؛ در حالی که سطوح غلظتی جیوه در شیر در چین زیر حد تشخیص ( ۰/۰۱۵ mg/Kg ) مشاهده شد. همچنین در ترکیه [۳۲]، گزارش شده است که مقادیر جیوه در نمونه‌های شیر خام کاملاً کمتر از حد تشخیص ( ۰/۰۰۵ mg/Kg ) است. داده‌های حاضر نشان می‌دهد که سطح جیوه در نمونه‌های شیر به جز در پاکستان در حد ایمنی است.

جدول (۱-۳) سطوح غلظتی جیوه در نمونه‌های شیر از کشورهای مختلف در سال‌های ۲۰۱۱-۲۰۱۶

سال	کشور	نوع شیر	تعداد نمونه	محدوده (mg/Kg)	میانگین (mg/Kg)	حد تشخیص (mg/Kg)	دستگاه	مرجع
۲۰۱۶	ایتالیا	شیر گوسفند	۴۶	> ۰/۰۰۳	> ۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	ICP-MS	[۷۷]
۲۰۱۶	چین	شیر گاو	۴۰	-	۰/۰۰۵	۰/۰۰۰۲	ICP-MS	[۷۸]
۲۰۱۵	ایران	شیر گاو	۳۰	۰/۰۰۷-۰/۰۱۴	۰/۰۰۹	-	CV-AAS	[۲۵]
۲۰۱۴	ایران	شیر پاستوریزه	۶۰	-	۰/۰۲۱	-	ICP-MS	[۲۳]
۲۰۱۳	ایران	شیر گاو	۷۲۰	۰/۰۰۲-۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	CV-AAS	[۲۴]
		شیر گوسفند	۷۲۰	۰/۰۰۳-۰/۰۰۴	۰/۰۰۳			
۲۰۱۱	کرواسی	شیر گاو میش	۱۵۷	۰/۰۰۱-۰/۰۹۰	-	۰/۰۰۱	CV-AAS	[۷۹]
۲۰۱۱	پاکستان	شیر گاو میش	۴۵۰	۰/۴۸۲-۰/۴۹۰	۰/۴۹۰	-	CV-AAS	[۸۰]
		شیر بز	۴۵۰	۱/۲۰۵-۱/۲۲۶	۰/۲۲۶			

طیف‌سنج جذب اتمی بخار سرد: CV-AAS

پلاسمای جفت شده القایی - طیف‌سنج جرمی: ICP-MS

## ۱-۷- کنترل فلزات سنگین در شیر

فلزات سنگین می‌توانند از طریق تخلیه مستقیم پساب‌های سایت‌های آلوده صنعتی، در کانال‌ها و رودخانه‌ها به محیط زیست منتقل شوند. سیلاب‌ها و روان‌آب‌های جاری در محیط‌های شهری نیز می‌توانند حاوی مقادیر قابل توجهی از فلزات سنگین باشند. این فلزات سنگین سرانجام به زمین‌های کشاورزی محل پرورش خوراک دام می‌رسند [۸۱]. در نهایت، این فلزات ممکن است از مصرف غذا و یا آب آلوده به حیوانات شیری یا از طریق ظروفی که در حمل و نقل و فرآوری شیر استفاده می‌شود، به شیر وارد شوند و گاهی در یکی از متداولترین تقلباتی که در شیر رخ می‌دهد، آن را با آب آلوده

رقیق می‌کنند. کاهش و حذف منابع آلودگی، موثرترین و آسانترین روش برای کاهش آلودگی‌ها در تمامی مواد غذایی از جمله شیر و محصولات تولیدی از آن است.

استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، یکی از موثرترین روش‌ها به منظور کاهش غلظت آلاینده‌های فلزی است [۸۲]. به طور کلی، رسوب دادن ترکیب هیدروکسید فلزات سنگین، پرکاربردترین روش برای کاهش غلظت این آلاینده‌ها است. از جمله روش‌های پیشرفته‌تر می‌توان فیلتراسیون نانو<sup>۱</sup> (NF)، اسمز معکوس<sup>۲</sup> (RO) و تبادل یونی اشاره کرد. گرچه استفاده از این تکنولوژی‌ها ممکن است در مقیاس بزرگ در مناطق در حال توسعه ممکن نباشد. کاهش آلودگی فلزات سنگین در شیر ممکن است از طریق تغییر در روند تولید شیر نیز محقق شود. سطح فلزات سنگین باید به طور منظم در آب مورد استفاده برای نوشیدن حیوانات و علوفه دام های شیرد، نظارت شود. به منظور جلوگیری از آلودگی فلزات در حین فرآوری و نگهداری محصول، باید اقدامات احتیاطی انجام شود و در طی این مراحل فقط از مواد با درجه مواد غذایی استفاده شود. گله‌های حیوانات و زمین‌های مورد استفاده برای کشت علوفه حیوانات باید دور از مناطق پرتردد صنعتی و سنگین انتخاب شوند تا از احتمال آلودگی فلز جلوگیری شود.

گزینه‌های محدودی برای حذف فلزات سنگین از خود ماتریس شیر وجود دارد. با این حال، در مطالعه‌ای با موفقیت از امواج فراصوت با فرکانس پایین برای از بین بردن فلزات سنگین Hg، Pb و As در شیر، بدون تاثیر منفی بر خصوصیات شیمیایی و فیزیکی آن، استفاده شده است [۸۳]. برای یافتن روش اقتصادی مناسب و به راحتی قابل پیاده سازی برای از بین بردن آلودگی فلزات سنگین در شیر، باید تلاش‌های بیشتری انجام شود.

در نهایت همچنان نظارت بر غلظت آلاینده‌های مختلف در شیرهای تولیدی و عدم صدور مجوز استفاده از نمونه‌های آلوده یکی از سریع‌ترین موثرترین راه‌های جلوگیری از ورود آلاینده‌ها به زنجیره غذایی جامعه است. در این تحقیق تلاش شده است تا با روش‌های استاندارد به دیدگاهی در مورد سطوح غلظتی فلزات سنگین در شیرهای توزیع شده در سطح تهران دست یافت.

---

1- Nano-filtration (NF)  
2- Reverse osmosis (OS)

## فصل ۲

روش تحقیق، مواد و روش‌های آزمایش



## ۲-۱- مقدمه

در این تحقیق، روش‌های BI EN 13805:2014 برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم و استاندارد ملی ۲۲۷۰۷ برای اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های شیر استان تهران به کار برده شده‌اند.

## ۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها

### ۲-۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌ها

۱. هیدروکلریک اسید، درصد خلوص ۳۷٪ (کسر جرمی)
  ۲. هیدروکلریک اسید (C=۶mol/l)، ۵۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید را با آب به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده شد.
  ۳. نیتریک اسید، با درصد خلوص از ۶۵٪ (کسر جرمی)
  ۴. محلول سدیم بورهیدرات، با غلظت (w/v) ۰/۳ : ۰/۳ گرم سدیم بورهیدرات با ۰/۵ گرم سدیم هیدروکسید در آب حل شده و تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر شد. این محلول در تولید هیدرید در اندازه‌گیری جیوه کاربرد دارد.
  ۵. هیدروژن پراکسید، با درصد خلوص ۳۰٪
  ۶. محلول استاندارد سرب (Pb) با غلظت ۱۰۰۰ mg/L از شرکت Chem Lab
  ۷. محلول استاندارد کادمیم (Cd) با غلظت ۱۰۰۰ mg/L از شرکت Chem Lab
  ۸. محلول استاندارد جیوه (Hg) با غلظت ۱۰۰۰ mg/L از شرکت Chem Lab
- محلول‌های کالیبراسیون : به منظور تهیه منحنی کالیبراسیون خطی برای هر عنصر، هریک از محلول‌های استاندارد ذکر شده با آب بدون یون به غلظت مناسب رسانده شدند.

## ۲-۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

۱) دستگاه جذب اتمی شرکت Varian مدل 220FS مجهز به کوره گرافیتی و نرم‌افزار کاربری SPECTRAA برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم استفاده شد. برنامه حرارتی استفاده شده برای سرب و کادمیم به ترتیب در جدول‌های (۱-۲) و (۲-۲) ارائه شده است. برای اندازه‌گیری سرب اصلاح کننده شیمیایی ارتوفسفریک اسید استفاده شده است.

جدول (۱-۲) برنامه دمایی کوره گرافیتی برای سرب

مرحله	دما (°C)	زمان (ثانیه)	جریان گاز آرگون (لیتر بر دقیقه)	خوانش
۱	۸۵	۵	۳/۰	-
۲	۹۵	۴۰	۳/۰	-
۳	۱۲۰	۱۰	۳/۰	-
۴	۴۰۰	۵	۳/۰	=
۵	۴۰۰	۱	۳/۰	-
۶	۴۰۰	۲	۰	-
۷	۲۱۰۰	۱	۰	×
۸	۲۱۰۰	۲	۰	×
۹	۲۱۰۰	۲	۳/۰	-

جدول (۲-۲) برنامه دمایی کوره گرافیتی برای کادمیم

مرحله	دما (°C)	زمان (ثانیه)	جریان گاز آرگون (لیتر بر دقیقه)	خوانش
۱	۸۵	۵	۳/۰	-
۲	۹۵	۴۰	۳/۰	-
۳	۱۲۰	۱۰	۳/۰	-
۴	۲۵۰	۵	۳/۰	=
۵	۲۵۰	۱	۳/۰	-
۶	۲۵۰	۲	۰	-
۷	۱۸۰۰	۰/۸	۰	×
۸	۱۸۰۰	۲	۰	×
۹	۱۸۰۰	۲	۳/۰	-

۲) دستگاه جذب اتمی شرکت Varian مدل 10Plus مجهز به دستگاه هیدرید پیوسته مدل .VGA77

۳) دستگاه هضم فشاری با سیستم گرمایش به روش امواج ریز موج

۴) صفحه داغ الکتریکی با قابلیت تنظیم دما

۵) گرمکن حرارتی با قابلیت تنظیم دما

۶) ظروف از جنس پلی اتیلن درب‌دار

### ۲-۲-۳- آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم

با توجه به اثرات ماتریس نمونه‌های غذایی مانند شیر، در اندازه‌گیری فلزات سنگین با کمک دستگاه جذب اتمی، نیاز است تا ماتریس این مواد پیش از آزمون به صورت کامل از بین بروند، بدین منظور از روش‌های متفاوتی هضم نمونه استفاده می‌شود. روش هضم خشک که در استاندارد ملی ایران به شماره ۹۲۶۶ شرح داده شده است، در ابتدا برای هضم استفاده شد، با این حال اثرات ماتریس در این روش به صورت کامل از بین نمی‌رفت و با چند بار تکرار آزمون با مقادیر متفاوت نمونه، نمونه مرجع گواهی شده (CRM) و نمونه غنی شده نتایج با صحت و تکرار پذیری مناسب بدست نیامد. بنابراین به

منظور حذف اثرات ماتریس از روش استاندارد هضم فشاری مطابق استاندارد BI EN 13805:2014 [۸۴] استفاده شد.

بدین منظور حدود ۵ گرم از آزمایش را با ترازوی آزمایشگاهی با دقت نزدیک به ۰/۰۰۰۱ گرم، داخل یک ظرف از جنس پلی اتیلن، توزین شد. به ظرف حاوی نمونه ۵ میلی لیتر از اسید نیتریک غلیظ به همراه ۱ میلی لیتر هیدروژن پراکسید افزوده شد. سپس درب ظرف محکم بسته شد و محتویات آن داخل آن در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت قرار داده شد. سپس باقی مانده نمونه در آب بدون یون حل شده و پس از صاف کردن در بالن با حجم ۱۰ میلی لیتر به حجم رسانده شد. محلول حاصل به وسیله دستگاه جذب اتمی کوره برای به منظور تعیین غلظت سرب و کادمیم آزمون شده است. تمامی این مراحل برای آماده سازی ماده مرجع نیز استفاده شد با این تفاوت که با توجه به غلظت مشخص شده از ماده مرجع حدود ۰/۳ گرم از آن با دقت وزن شد.

#### ۲-۲-۴- آماده سازی نمونه برای جیوه

حدود ۳g از نمونه داخل ظروف مخصوص دستگاه هضم ریزموج وزن شده، به آن ها مقدار ۲ میلی لیتر اسید نیتریک و ۱ میلی لیتر پراکسید هیدروژن اضافه شده و برای انجام هضم داخل دستگاه ریز موج قرار داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه به توان ۱۵۰۰ وات در دمای ۱۸۰ سانتی گراد تحت امواج ریزموج قرار گرفت. پس از رسیدن به دمای اتاق ظروف باز شده و محتوای آن ها در بالن ژوژه مناسب به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شدند (در دو سری از نمونه ها با وزن اولیه ۱/۵g و حجم نهایی ۲۵ میلی لیتر آماده سازی انجام شد). سپس غلظت محلول های آماده شده توسط دستگاه جذب اتمی، مجهز به هیدرید با روش بخار سرد اندازه گیری شدند.

## ۲-۲-۵- تضمین کیفیت روش‌های آزمون

به منظور بررسی صحت و دقت روش آزمون از نمونه مرجع گواهی شده<sup>۱</sup> (CRM) استفاده شده است. مطابق استاندارد کدکس مقادیر بازیابی ۷۰ تا ۱۲۰ مورد قبول است. برای آزمون جیوه مقادیر بازیابی با نمونه غنی شده نیز بررسی شد. نتایج تمامی این موارد در بخش ۳-۳ ارائه شده است. قابل ذکر است که، مقادیر حد تشخیص کیفی (LOD) و حد تشخیص کمی (LOQ) دستگاهی در مرحله اول به منظور اطمینان از صحت نتایج خوانده شده، محاسبه شدند، که نتایج آن در بخش ۳-۲ ارائه خواهند شد.

## ۲-۲-۶- محاسبات نهایی

کسر جرمی هر عنصر (C)، بر حسب میلی‌گرم در هر کیلوگرم نمونه را با استفاده از فرمول زیر محاسبه کنید:

$$C = \frac{(a - b) \times v}{M}$$

که در آن:

C مقدار غلظت عنصر مورد نظر در آزمایش، بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم؛

a، متوسط غلظت عنصر مورد نظر در محلول آزمون بر حسب میلی‌گرم در لیتر، که از روی منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید؛

b، متوسط غلظت عنصر مورد نظر در محلول تهی (یا شاهد) بر حسب میلی‌گرم در لیتر که از روی منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید؛

v، حجم محلول مورد آزمون پس از هضم و به حجم رساندن بر حسب میلی‌لیتر؛

m، جرم آزمون بر حسب گرم.

نتایج آزمون پس از احتساب مقادیر بازیابی گزارش شده‌اند.

---

1- Certificated references material (CRM)

فصل ۳

نتایج

### ۳-۱- مقدمه

صحت نتایج با آزمون بر روی نمونه مرجع تضمین شده (CRM) شیر خشک بررسی شد. همچنین دقت نتایج حاصل نیز با سه تکرار بر روی نمونه CRM بدست آمده است. میزان حد تشخیص کیفی (LOD) و حد تشخیص کمی (LOQ) دستگاه نیز ارائه شده است. مقادیر زیر LOQ، به صورت  $LOQ <$  و مقادیر زیر مقدار LOD به صورت ND (ND:Not-Detected) گزارش شدند. همزمان با نمونه‌ها، نمونه شاهد (نمونه‌ای حاوی تمام واکنشگرها به جز خود نمونه است و تمامی مراحل آزمون بر روی اجرا شده است) نیز آزمون شده است. در صورتی جذب نمونه زیر مقدار شاهد باشد، نتیجه به صورت ND گزارش شده است.

### ۳-۲- محاسبات حد تشخیص کیفی و حد تشخیص کمی

به منظور محاسبه حد تشخیص کم (LOQ) و کیفی (LOD) دستگاهی، ابتدا منحنی کالیبراسیون کاری متداول دستگاه رسم شده و سپس نمونه شاهد استاندارد که عاری از آنالیت هدف است، به طور متناوب خوانش شد (حداقل ۵ بار). سپس از مقادیر انحراف استاندارد<sup>۱</sup> (SD) نمونه شاهد با استفاده از رابطه زیر برای محاسبه LOD و LOQ به کار برده شده‌اند:

$$LOD = \frac{3 \times SD_b}{m}$$
$$LOQ = \frac{10 \times SD_b}{m}$$

در دو رابطه فوق  $SD_b$  انحراف استاندارد نمونه شاهد و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون است. قابل ذکر است که مقادیر جذب در منحنی کالیبراسیون در روزهای مختلف کاملاً یکسان نیستند، اما با توجه به پایش متناوبی که در مقادیر جذب در آزمایشگاه انجام می‌گیرد، مقادیر جذب استانداردهای در حدود اطمینان آزمایشگاه قرار دارند، در نتیجه مقادیر LOD و LOQ بدست آمده در زمان کاری مورد قبول است.

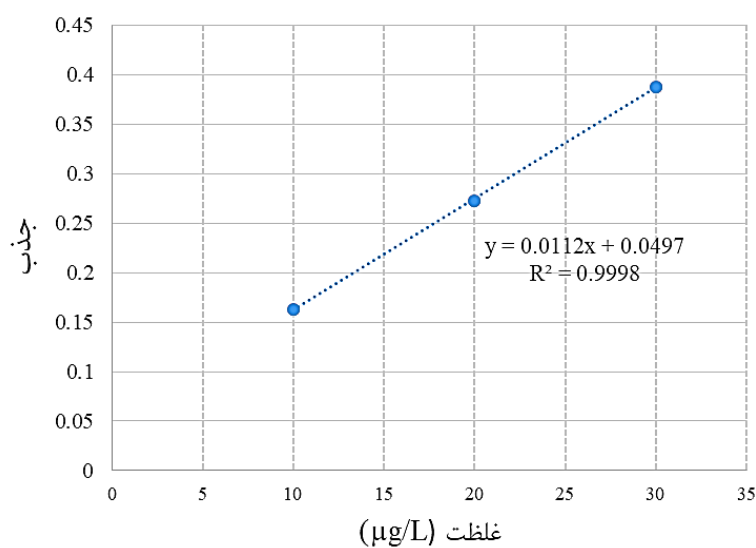
---

1- Standard deviation

### ۳-۲-۱- منحنی کالیبراسیون و محاسبه حد تشخیص کمی و کیفی دستگاهی سرب

جدول (۱-۳) مقادیر جذب نمونه‌های استاندارد در منحنی کالیبراسیون سرب

غلظت (µg/L)	۱۰	۲۰	۳۰
جذب	۰/۱۶۳۰	۰/۲۷۲۶	۰/۳۸۷۸



شکل (۱-۳) منحنی کالیبراسیون و معادله خط سرب

جدول (۲-۳) مقادیر جذب نمونه شاهد سرب و محاسبه  $LOQ_{Pb}$  و  $LOD_{Pb}$

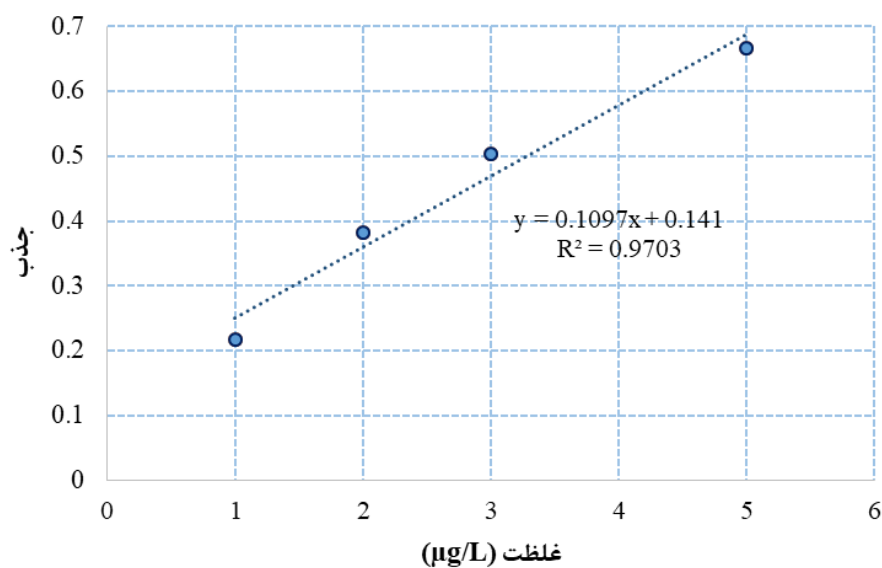
۰/۰۱۸۵	۰/۰۳۰۳	۰/۰۲۰۷	۰/۰۲۱۹	۰/۰۲۳۷	۰/۰۲۳۹	۰/۰۱۹۱	۰/۰۲۰۴	۰/۰۱۹۲	۰/۰۱۹۱	۰/۰۲۰۵
$SD_b: ۰/۰۰۳۴۱۸$										
$LOD_{Pb}: ۰/۹۱۵ \mu\text{g/L}$										
$LOQ_{Pb}: ۳/۰۵ \mu\text{g/L}$										



### ۲-۲-۳- منحنی کالیبراسیون و محاسبه حد تشخیص کمی و کیفی دستگاهی کادمیم

جدول (۳-۳) مقادیر جذب نمونه‌های استاندارد در منحنی کالیبراسیون کادمیم

غلظت (µg/L)	۱	۲	۳	۵
جذب	۰/۲۱۷۲	۰/۳۸۲۹	۰/۵۰۳۱	۰/۶۶۷۱



شکل (۲-۳) منحنی کالیبراسیون و معادله خط کادمیم

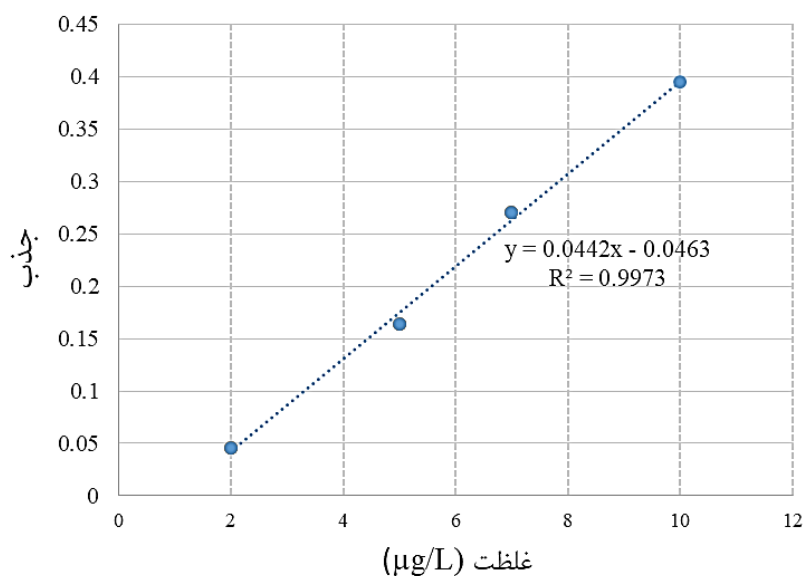
جدول (۴-۳) مقادیر جذب نمونه شاهد کادمیم و محاسبه  $LOQ_{Cd}$  و  $LOD_{Cd}$

۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۱۹	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۴۰	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۶۲	۰/۰۰۶۰
										۰/۰۰۳۴
$SD_b: ۰/۰۰۲۵۵$										
$LOD_{Cd}: ۰/۰۶۹ \mu\text{g/L}$										
$LOQ_{Cd}: ۰/۲۳۲ \mu\text{g/L}$										

### ۳-۲-۳- منحنی کالیبراسیون و محاسبه حد تشخیص کمی و کیفی دستگاهی جیوه

جدول (۵-۳) مقادیر جذب نمونه‌های استاندارد در منحنی کالیبراسیون جیوه

غلظت (μg/L)	۲	۵	۷	۱۰
جذب	۰/۰۴۶	۰/۱۶۴	۰/۲۷۰	۰/۳۹۵



شکل (۳-۳) منحنی کالیبراسیون و معادله خط جیوه

جدول (۶-۳) مقادیر جذب نمونه شاهد جیوه و محاسبه LOD<sub>Hg</sub> و LOQ<sub>Hg</sub>

۰/۰۰۵	۰/۰۰۶	۰/۰۰۷	۰/۰۱۳	۰/۰۰۸	۰/۰۱۰	۰/۰۰۴	۰/۰۰۹	۰/۰۱۶	۰/۰۱۷	۰/۰۱۲
									۰/۰۱۳	۰/۰۱۴
SD <sub>b</sub> : ۰/۰۰۴۲۱										
LOD <sub>Hg</sub> : ۰/۲۹ μg/L										
LOQ <sub>Hg</sub> : ۰/۹۵ ≈ ۱ μg/L										

### ۳-۳- بررسی صحت و دقت روش آزمون

همچنان که ذکر شد، صحت و دقت آزمون با انجام آزمون بر روی نمونه CRM اجرا شده است. گواهی نمونه CRM در شکل (۳-۵) ارائه شده است. محاسبات صحت و مقادیر بازیابی و همچنین محاسبات تکرار پذیری نیز در جدول (۳-۷) ارائه شده است. قابل ذکر است مقادیر بازیابی جیوه با اضافه کردن ۲۰ میکرولیتر از محلول استاندارد Hg با غلظت ۱۰ mg/L به شیر نیم چرب پگاه برابر با ۱۱۸٪ محاسبه شده است.

جدول (۳-۷) محاسبات مقادیر بازیابی و تکرار پذیری برای نمونه گواهی شده (CRM) - بررسی صحت و دقت روش

RSD%	بازیابی %	غلظت گزارش شده (mg/Kg)	غلظت محاسبه شده (mg/Kg)	غلظت خوانش شده (µg/Kg)	حجم نهایی (mL)	وزن اولیه (g)	ردیف
<b>سرب (Pb)</b>							
	۷۷/۸	۰/۲۰۷	۰/۱۶۱	۴/۶۸	۱۰/۶	۰/۳۰۷۹	۱
۷/۹۳	۹۲/۷	۰/۲۰۷	۰/۱۹۲	۵/۸۳	۱۰	۰/۳۰۳۶	۲
	۸۷/۶	۰/۲۰۷	۰/۱۸۱	۵/۴۸	۱۰	۰/۳۰۲۲	۳
	۹۲/۲	۰/۲۰۷	۰/۱۹۱	۵/۷۵	۱۰	۰/۳۰۱۱	۴
<b>کادمیم (Cd)</b>							
	۹۱/۹	۰/۱۰۶	۰/۰۹۷	۲/۸۳۰	۱۰/۶	۰/۳۰۷۹	۱
۴/۶۴	۹۹/۰	۰/۱۰۶	۰/۱۰۵	۳/۲۰۷	۱۰	۰/۳۰۳۶	۲
	۱۰۱/۹	۰/۱۰۶	۰/۱۰۸	۳/۲۵۹	۱۰	۰/۳۰۲۲	۳
	۱۰۰	۰/۱۰۶	۰/۱۰۶	۳/۲۰۱	۱۰	۰/۳۰۱۱	۴
<b>جیوه (Hg)</b>							
	۱۱۱/۲	۰/۵۲	۰/۵۸	۴/۶۲	۵۰	۰/۳۹۹۴	۱
۵/۱۹	۱۰۶	۰/۵۲	۰/۵۵	۳/۵۹	۵۰	۰/۳۲۴۵	۲
	۱۱۱/۵	۰/۵۲	۰/۵۸	۳/۸۵	۵۰	۰/۳۳۰۰	۳
	۱۰۰	۰/۵۲	۰/۵۲	۳/۵۲	۵۰	۰/۳۳۸۵	۴

در آزمون جیوه به علت بالا بودن جذب نمونه شاهد در طول موج خوانش جیوه، جذب شاهد از جذب خوانش شده در کلیه موارد کم شده است.



JOINT RESEARCH CENTRE  
Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

### ERM® - BD151

SKIMMED MILK POWDER		
	Mass Fraction	
	Certified value <sup>1,2)</sup> [g/kg]	Uncertainty <sup>2,3)</sup> [g/kg]
Ca	13.9	0.7
Cl	9.8	1.2
K	17.0	0.8
Mg	1.26	0.07
Na	4.19	0.23
P	11.0	0.6
	Certified value <sup>1,2)</sup> [mg/kg]	Uncertainty <sup>2,3)</sup> [mg/kg]
Cd	0.106	0.013
Cu	5.00	0.23
Fe	53	4
Hg	0.52	0.04
I	1.78	0.17
Mn	0.29	0.03
Pb	0.207	0.014
Se	0.19	0.04
Zn	44.9	2.3

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System of Units (SI).  
2) Certified mass fractions are corrected for the water content of the material (and expressed as dry mass), determined as described in the section "Instructions for use and intended use".  
3) The uncertainty is expanded with a coverage factor  $k = 2$  corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 500 mg for Fe and 200 mg for all other elements.

Accepted as an ERM<sup>®</sup>, Geel, August 2013

Latest revision: January 2017

Signed:

Dr Doris Florian  
European Commission, Joint Research Centre  
Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials  
Retieseweg 111  
B-2440 Geel, Belgium



Registration No. 268-RM  
ISO Guide 34 for the  
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.

Page 1 of 3

شکل (۳-۴) گواهی ماده مرجع (CRM) مورد استفاده برای بررسی صحت و دقت روش اندازه گیری سرب، کادمیم و جیوه در نمونه های شیر

### ۳-۴- نتایج آزمون

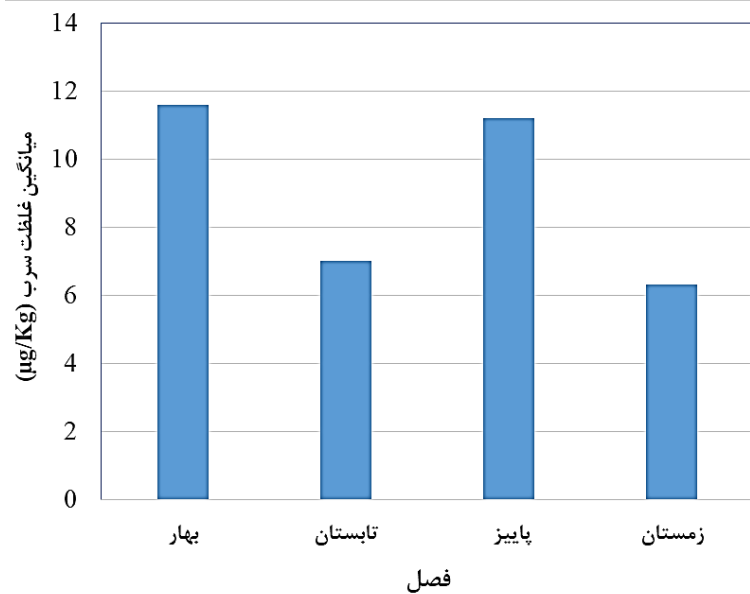
در هر فصل نمونه‌ها مطابق روش‌های ارائه شده در فصل دو مورد آزمون قرار گرفتند، نتایج تفاوت چشمگیری بین سطح آلودگی در نمونه‌های مختلف نشان نمی‌دهد، قابل ذکر است که با بررسی‌های انجام شده مشخص شده که تاثیر ماتریس در اندازه‌گیری میزان سرب بسیار مشهود است، به منظور اطمینان از نتایج آزمون چندین بار و با روش‌های مختلف بر روی نمونه‌ها انجام گرفت و در انتها با آزمون همزمان نمونه‌ها با نمونه CRM انجام گرفت. قابل ذکر است که میزان بازیابی بر روی نتایج نهایی اعمال شده است.

### ۳-۴-۱- نتایج آزمون اندازه‌گیری سرب در شیرهای پاستوریزه استان تهران تولید شده در

سال ۱۳۹۹

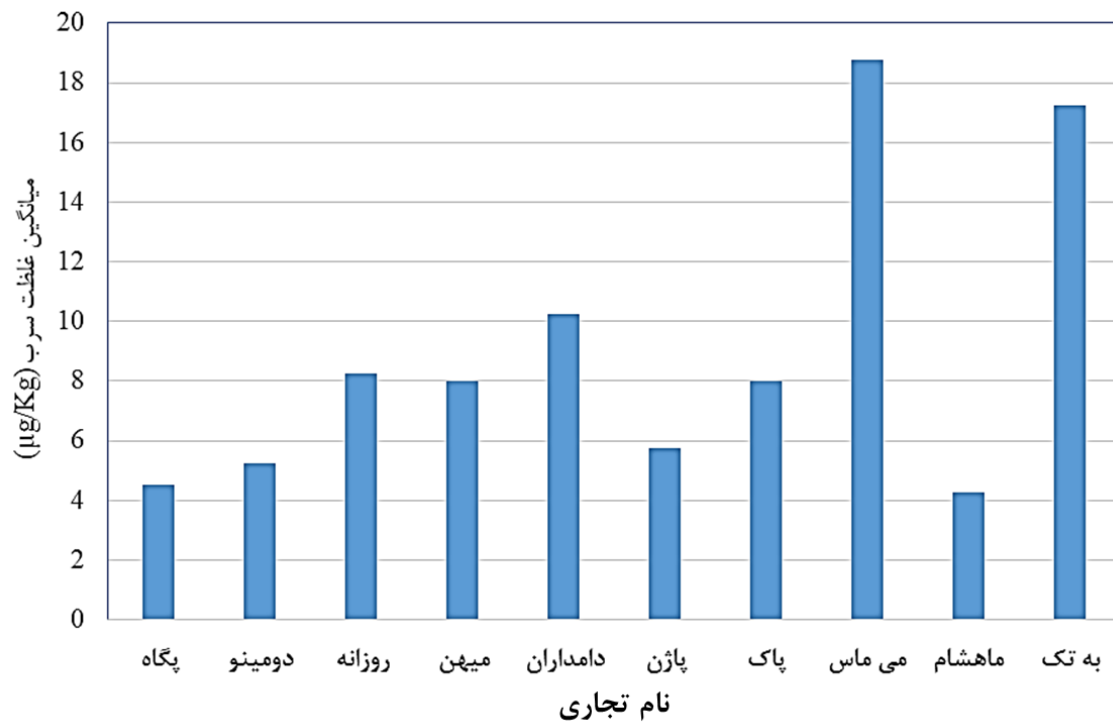
نتایج آزمون اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های شیر در جدول (۳-۸) ارائه شده است. از آنجایی که در نهایت تمامی نمونه‌ها در یک زمان آزمون شدند، به منظور اعمال مقادیر بازیابی، از میانگین بازیابی چهار تکرار نمونه CRM، برابر با ۸۷/۶٪ استفاده شده است. اشاره به این نکته هم ضروری است که در مواردی که غلظت خوانش شده محلول کمتر از مقدار LOQ دستگاه است، از اعمال مقادیر بازیابی بر روی نتایج اجتناب شده است.

نتایج آزمون نشان می‌دهد که تقریباً در تمامی موارد به جز یک مورد در فصل بهار (نمونه شیر می‌ماس)، سطوح غلظتی سرب در محدوده مجاز قرار دارد. کمترین غلظت سرب در فصل زمستان (با میانگین ۰/۰۰۶ mg/Kg) مشاهده شده است، در حالی که نمونه‌های آزمون شده در فصل بهار (میانگین ۰/۰۱۱ mg/Kg) و پاییز (میانگین ۰/۰۱۱ mg/Kg) مقادیر سرب بیشتری نشان می‌دهند (در انجام محاسبات میانگین، غلظت نمونه‌های که دارای غلظت زیر مقادیر حد تشخیص کمی هستند، صفر در نظر گرفته شده است)؛ گرچه با در نظر گرفتن بازه غلظتی در هر فصل، این تفاوت میانگین غلظت سرب در فصول مختلف در حدی نیست که بتوان بر اساس آن در مورد تاثیر فصل بر روی آلودگی به سرب در نمونه‌ها اظهار نظر کرد (شکل (۳-۵)).



شکل (۳-۵) نمودار میانگین غلظت سرب در نمونه‌های شیر در فصول مختلف در سال ۱۳۹۹ (بیشینه رواداری سرب در شیر برابر با ۲۰ µg/kg است)

با توجه به نتایج مشخص است که نمی‌توان ارتباطی میان چربی شیر و میزان سرب در نمونه‌ها پیدا کرد. گرچه دو برند می‌ماس و به‌تک به صورت میانگین مقادیر بالاتری از سرب را نشان می‌دهند (شکل (۳-۶))، میانگین غلظتی سرب در تمامی موارد زیر محدوده مجاز است؛ همان‌طور که انتظار می‌رود، سطوح غلظتی در طول سال ثابت نیست و احتمال آلودگی موردی بسیار بالا است. به طور کلی در ۳۷/۵٪ نمونه‌ها، غلظت اندازه‌گیری شده سرب کمتر مقدار حد تشخیص کمی و یا کیفی دستگاه بوده است. در ۲۰٪ موارد غلظت سرب در نمونه‌ها کمتر و یا مساوی ۱۰ mg/Kg است. در ۱۰٪ موارد نیز غلظت محاسبه شده نهایی بالاتر از حد بیشینه رواداری تعیین شده یعنی ۲۰ mg/Kg است، گرچه قابل توجه است که با توجه به میزان تکرارپذیری روش و همچنین خطاهای احتمالی و سطح غلظتی این نمونه‌ها، تنها در یک مورد می‌توان نمونه را مردود اعلام کرد و در سایر موارد نمونه‌ها با مقادیری سرب در مرز بیشینه رواداری مورد تایید هستند.



شکل (۳-۶) میانگین غلظت سرب در نمونه‌های شیر در چهار فصل سال به تفکیک نام‌های تجاری مورد آزمون

جدول (۳-۸) نتایج نهایی اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های شیر تولید سال ۱۳۹۹ در چهار فصل

نام تجاری	در صد چربی	تاریخ تولید	وزن اولیه (g)	حجم نهایی (mL)	غلظت خوانش شده (µg/L)	غلظت محاسبه شده (µg/Kg)	غلظت نهایی با احتساب مقادیر بازیابی (mg/Kg)	مقایسه نتایج با بیشینه رواداری استاندارد (۰/۰۲ mg/Kg)
<b>بهار</b>								
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۲/۰۴	۵/۰۴۳۷	۱۰	۲/۴۶	LOQ>	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۰۱	۵/۰۸۸۰	۱۰	۵/۶۷	۱۱/۱۴	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۲/۲۲	۵/۰۲۵۷	۱۰	۶/۸۰	۱۳/۵۳	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۰۷	۵/۱۹۲۵	۱۰	۱۰/۳۹	۲۰/۰۰	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۰	۵/۰۴۲۲	۱۰	۳/۳۱	۵/۴۸	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۰	۵/۱۴۱۳	۱۰	۰/۸۹	ND	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۰۱۰۷	۱۰	۱/۸۵	LOQ>	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۲۳۴۰	۱۰	۱۶/۴۳	۳۱/۳۹	مردود
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۰۴۳۷	۱۰	۲/۴۷	LOQ>	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۳۰۹۲	۱۰	۱۱/۴۱	۲۱/۴۹	قبول
<b>تابستان</b>								
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۴/۲۲	۵/۲۰۸۶	۱۰	۳/۸۲	۷/۳۳	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۰۱	۵/۱۱۹۳	۱۰	۱/۴۱	LOQ>	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۴/۰۵	۵/۱۶۴۳	۱۰	۲/۰۴	LOQ>	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۰۳	۵/۰۱۹۶	۱۰	۳/۹۷	۷/۹۱	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۵	۵/۱۱۰۵	۱۰	۶/۹۹	۱۳/۶۸	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۵	۵/۱۰۹۵	۱۰	۱/۸۵	LOQ>	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۱۲	۵/۱۱۰۱	۱۰	۵/۸۰	۱۱/۳۵	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۷	۵/۰۸۰۸	۱۰	۴/۸۹	۹/۶۲	قبول
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۲	۵/۰۵۷۳	۱۰	-	ND	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۶	۵/۳۱۳۲	۱۰	۶/۷۸	۱۲/۷۶	قبول



ردیف	نام تجاری	در صد چربی	تاریخ تولید	وزن اولیه (g)	حجم نهایی (mL)	غلظت خوانش شده ( $\mu\text{g/L}$ )	غلظت محاسبه شده ( $\mu\text{g/Kg}$ )	غلظت نهایی با احتساب مقادیر بازیابی (mg/Kg)	مقایسه نتایج با بیشینه رواداری استاندارد ( $0/0.2 \text{ mg/Kg}$ )
<b>پاییز</b>									
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۵	۵/۰۳۰۴	۱۰	۴/۵۴	۹/۰۳	۰/۰۱۰	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۷/۲۴	۵/۳۲۵۳	۱۰	۱/۲۵	LOQ>	LOQ>	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۸/۱۰	۵/۰۶۵۳	۱۰	۲/۵۶	LOQ>	LOQ>	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۷/۲۴	۵/۰۰۲۴	۱۰	۲/۴۰	LOQ>	LOQ>	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۴	۵/۱۴۲۰	۱۰	۵/۳۹	۱۰/۴۸	۰/۰۱۲	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۴	۵/۰۳۲۴	۱۰	۵/۳۸	۱۰/۶۹	۰/۰۱۲	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۶	۵/۰۵۹۳	۱۰	۸/۶۱	۱۷/۰۲	۰/۰۱۹	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۹/۲۶	۵/۰۷۷۶	۱۰	۸/۸۶	۱۷/۴۵	۰/۰۲۰	قبول
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۹/۲۵	۵/۱۳۵۴	۱۰	۷/۷۰	۱۴/۹۹	۰/۰۱۷	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۵	۵/۸۵۹۰	۱۰	۱۱/۴۱	۱۹/۴۷	۰/۰۲۲	قبول
<b>زمستان</b>									
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۹/۳۰	۵/۱۴۸۲	۱۰	۲/۲۴	LOQ>	LOQ>	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۸/۱۵	۵/۰۰۰۶	۱۰	۳/۶۴	۷/۲۸	۰/۰۰۸	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۷/۰۹	۵/۲۰۶۰	۱۰	۸/۱۰	۱۵/۵۶	۰/۰۱۸	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۴	۵/۰۰۵۰	۱۰	۱/۰۷	LOQ>	LOQ>	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۲۰۵	۱۰	۳/۷۶	۷/۴۹	۰/۰۰۸	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۰۲۶	۱۰	۴/۸۴	۹/۶۷	۰/۰۱۱	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۲۰۱۰	۱۰	۰/۷۸	ND	ND	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۳۷۰	۱۰	۳/۸۵	۷/۶۴	۰/۰۰۹	قبول
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۱۰۰	۱۰	۱/۶۹	LOQ>	LOQ>	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۵۲۸۷	۱۰	۴/۵۹	۸/۳۰	۰/۰۰۹	قبول

- در مواردی که مقدار خوانش شده زیر مقدار LOQ دستگاه ( $3 \mu\text{g/L}$ ) باشد، نتایج نهایی به صورت LOQ> شده است.

- در صورتی که جذب خوانش شده، کمتر از مقدار LOD دستگاه ( $0/915 \mu\text{g/L}$ ) و یا کمتر از جذب آب (نمونه شاهد استاندارد) باشد (مقادیر خوانش شده به صورت - نشان داده شده‌اند) و نتایج نهایی به صورت ND:(Not-Detected) گزارش شده‌اند.

### ۳-۴-۲- نتایج آزمون اندازه‌گیری کادمیم در شیر پاستوریزه استان تهران تولید شده در

سال ۱۳۹۹

نتایج آزمون اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های شیر در جدول (۴-۸) ارائه شده است. از آنجایی که در نهایت تمامی نمونه‌ها در یک زمان آزمون شدند، به منظور اعمال مقادیر بازیابی، با توجه به مقادیر بازیابی نمونه‌های CRM، میزان بازیابی برابر با ۱۰۰٪ در نظر گرفته شده است، و در نتیجه تغییری در نتایج نهایی ارائه نشده است. مجدداً، اشاره به این نکته هم ضروری است که در مواردی که خوانش دستگاهی کمتر از مقدار LOQ دستگاه است، از اعمال مقادیر بازیابی بر روی نمونه‌ها اجتناب شده است.

در تمامی موارد، غلظت نمونه‌ها در زیر بیشینه رواداری تعریف شده است. همچنین در بیشتر موارد نیز غلظت در محلول آماده شده نمونه زیر مقدار حد تشخیص کمی دستگاهی است. نتایج بدست آمده در تطبیق خوبی با نتایج بدست آمده از تحقیقات انجام شده در سطح کشور در محاسبه مقادیر کادمیم در نمونه‌های شیر است (جدول (۱-۲)). با این حال توجه به این نکته نیز ضروری است که در نمونه شیر به‌تک از چهار نمونه ارسالی، سه نمونه آلوده به مقادیری از فلز کادمیم هستند، گرچه این مقادیر قابل صرف‌نظر کردن است.

جدول (۳-۹) نتایج نهایی اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های شیر تولید سال ۱۳۹۹ در چهار فصل

نام تجاری	در صد چربی	تاریخ تولید	وزن اولیه (g)	حجم نهایی (mL)	غلظت خوانش شده (µg/L)	غلظت محاسبه شده (µg/Kg)	غلظت نهایی با احتساب مقادیر بازیابی (mg/Kg)	مقایسه نتایج با بیشینه رواداری استاندارد (۰/۰۰۲۶ mg/Kg)
<b>بهار</b>								
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۲/۰۴	۵/۰۴۳۷	۱۰	-	ND	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۰۱	۵/۰۸۸۰	۱۰	۰/۶۳۹	۱/۲۶	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۲/۲۲	۵/۰۲۵۷	۱۰	-	ND	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۸/۱۰/۰۷	۵/۱۹۲۵	۱۰	۰/۰۰۸	ND	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۰	۵/۰۴۲۲	۱۰	-	ND	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۰	۵/۱۴۱۳	۱۰	-	ND	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۰۱۰۷	۱۰	-	ND	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۲۳۴۰	۱۰	۰/۱۱۸	LOQ>	قبول
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۰۴۳۷	۱۰	-	ND	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۵/۳۰۹۲	۱۰	۰/۳۲۸	۰/۶۸	قبول
<b>تابستان</b>								
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۴/۲۲	۵/۲۰۸۶	۱۰	۰/۰۲۸	ND	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۰۱	۵/۱۱۹۳	۱۰	-	ND	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۴/۰۵	۵/۱۶۴۳	۱۰	-	ND	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۰۳	۵/۰۱۹۶	۱۰	۰/۱۶۶	LOQ>	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۵	۵/۱۱۰۵	۱۰	-	ND	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۵	۵/۱۰۹۵	۱۰	-	ND	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۱۲	۵/۱۱۰۱	۱۰	۰/۱۵۰	LOQ>	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۷	۵/۰۸۰۸	۱۰	۰/۴۴۲	۰/۸۷۰	قبول
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۲	۵/۰۵۷۳	۱۰	۰/۰۱۷	ND	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۶	۵/۳۱۳۲	۱۰	۰/۱۴۳	LOQ>	قبول

ردیف	نام تجاری	در صد چربی	تاریخ تولید	وزن اولیه (g)	حجم نهایی (mL)	غلظت خوانش شده (µg/L)	غلظت محاسبه شده (µg/Kg)	غلظت نهایی با احتساب مقادیر بازیابی (mg/Kg)	مقایسه نتایج با بیشینه رواداری استاندارد (0/0026 mg/Kg)
<b>پاییز</b>									
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۵	۵/۰۳۰۴	۱۰	۰/۰۷۲	ND	ND	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۷/۲۴	۵/۳۲۵۳	۱۰	-	ND	ND	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۸/۱۰	۵/۰۶۵۳	۱۰	-	ND	ND	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۷/۲۴	۵/۰۰۲۴	۱۰	-	ND	ND	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۴	۵/۱۴۲۰	۱۰	۰/۱۸۶	LOQ>	LOQ>	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۴	۵/۰۳۲۴	۱۰	۰/۰۱۳	ND	ND	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۶	۵/۰۵۹۳	۱۰	۰/۱۴۲	LOQ>	LOQ>	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۹/۲۶	۵/۰۷۷۶	۱۰	۰/۱۰۴	LOQ>	LOQ>	قبول
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۹/۲۵	۵/۱۳۵۴	۱۰	-	ND	ND	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۵	۵/۸۵۹۰	۱۰	۰/۱۸۶	LOQ>	LOQ>	قبول
<b>زمستان</b>									
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۹/۳۰	۵/۱۴۸۲	۱۰	۰/۱۶۰	LOQ>	LOQ>	قبول
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۸/۱۵	۵/۰۰۰۶	۱۰	-	ND	ND	قبول
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۷/۰۹	۵/۲۰۶۰	۱۰	-	ND	ND	قبول
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۴	۵/۰۰۵۰	۱۰	-	ND	ND	قبول
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۲۰۵	۱۰	-	ND	ND	قبول
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۰۲۶	۱۰	۰/۱۹۶	LOQ>	LOQ>	قبول
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۲۰۱۰	۱۰	-	ND	ND	قبول
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۳۷۰	۱۰	-	ND	ND	قبول
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۰۱۰۰	۱۰	-	ND	ND	قبول
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۵/۵۲۸۷	۱۰	۰/۱۹۵	LOQ>	LOQ>	قبول

- در مواردی که مقدار خوانش شده زیر مقدار LOQ دستگاه (0/232 µg/L) باشد، نتایج نهایی به صورت LOQ> شده است.

- در صورتی که جذب خوانش شده، کمتر از مقدار LOD دستگاه ((0/069 µg/L)) و یا کمتر از جذب آب (نمونه شاهد استاندارد) باشد (مقادیر خوانش شده به صورت - نشان داده شده‌اند) و نتایج نهایی به صورت (Not-Detected): ND گزارش شده‌اند.

### ۳-۴-۳- نتایج آزمون اندازه‌گیری جیوه در شیر پاستوریزه استان تهران تولید شده در

سال ۱۳۹۹

بر خلاف انتظار، جیوه در برخی از نمونه‌های آزمون شده دارای مقادیر غلظتی بالاتر از LOQ دستگاهی است. البته قابل ذکر است که نمونه شاهد در طول موج اندازه‌گیری دارای جذب قابل توجهی است که میزان این جذب از جذب نمونه‌ها کم شده است. در بیشتر موارد مقادیر جیوه در نمونه‌های شیر کمتر از حد تشخیص دستگاهی است، با این حال این مقادیر بالاتر از حد تشخیص کیفی (LOD) نیز می‌باشد. همچنین در شش مورد مقدار جیوه بالاتر از حد تشخیص کمی دستگاه است، گرچه باید توجه نمود که مقادیر غلظت خوانش شده نزدیک مقدار LOQ دستگاه است و در عمل این مقادیر ناچیز محسوب می‌شوند. نتایج نهایی با احتساب میانگین مقادیر بازیابی که از نمونه گواهی شده بدست آمده (۱۰۷٪) گزارش شده‌اند.

جدول (۳-۱۰) نتایج نهایی اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های شیر تولید سال ۱۳۹۹ در چهار فصل

نام تجاری	در صد چربی	تاریخ تولید	وزن اولیه (g)	حجم نهایی (mL)	غلظت خوانش شده (µg/L)	غلظت محاسبه شده (µg/Kg)	غلظت نهایی با احتساب مقادیر بازیابی (mg/Kg)	بهار
پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۲/۰۴	۱/۱۲۸۴	۲۵	-	ND	ND	۱
دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۰۱	۱/۴۷۸۵	۲۵	۱/۴۰	۲۳/۶۷	۰/۰۲۲	۲
روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۲/۲۲	۱/۳۴۲۴	۲۵	۰/۰۳	ND	ND	۳
میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۰۷	۱/۲۹۸۸	۲۵	۰/۳۰	LOQ>	LOQ>	۴
دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۰	۱/۶۷۰۱	۲۵	۰/۶۱	LOQ>	LOQ>	۵
پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۰	۱/۴۲۲۳	۲۵	۰/۷۵	LOQ>	LOQ>	۶
پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۱/۳۶۸۵	۲۵	۰/۴۰	LOQ>	LOQ>	۷
می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۱/۳۱۴۹	۲۵	۰/۴۶	LOQ>	LOQ>	۸
ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۱/۵۶۹۹	۲۵	۰/۸۴	LOQ>	LOQ>	۹
به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۳/۱۱	۱/۸۶۲۸	۲۵	۰/۷۰	LOQ>	LOQ>	۱۰
<b>تابستان</b>								
پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۴/۲۲	۱/۵۳۲۰	۲۵	۰/۸۴	LOQ>	LOQ>	۱
دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۰۱	۱/۵۷۲۱	۲۵	-	ND	ND	۲
روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۴/۰۵	۱/۵۴۹۹	۲۵	۰/۸۴	LOQ>	LOQ>	۳
میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۰۳	۱/۵۷۴۷	۲۵	-	ND	ND	۴
دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۵	۱/۵۳۹۹	۲۵	-	ND	ND	۵
پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۵	۱/۵۳۷۷	۲۵	۱/۴۸	۲۴/۰۶	۰/۰۲۲	۶
پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۱۲	۱/۵۹۳۱	۲۵	۱/۰۵	۱۶/۴۷	۰/۰۱۵	۷
می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۷	۱/۵۴۲۳	۲۵	-	ND	ND	۸
ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۲	۱/۶۱۷۵	۲۵	-	ND	ND	۹
به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۵/۲۶	۱/۶۳۲۸	۲۵	-	ND	ND	۱۰

ردیف	نام تجاری	در صد چربی	تاریخ تولید	وزن اولیه (g)	حجم نهایی (mL)	غلظت خوانش شده (µg/L)	غلظت محاسبه شده (µg/Kg)	غلظت نهایی با احتساب مقادیر باز یابی (mg/Kg)
<b>پاییز</b>								
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۵	۳/۳۸۱۰	۵۰	۰/۳۹	LOQ>	LOQ>
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۷/۲۴	۳/۰۲۰۱	۵۰	۰/۲۹	ND	ND
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۸/۱۰	۳/۲۹۹۶	۵۰	۰/۶۵	LOQ>	LOQ>
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۷/۲۴	۳/۰۹۹۴	۵۰	۰/۳۲	LOQ>	LOQ>
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۴	۳/۱۵۰۷	۵۰	۰/۰۶	ND	ND
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۴	۳/۰۲۰۱	۵۰	-	ND	ND
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۶	۳/۲۶۱۸	۵۰	۰/۲۷	ND	ND
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۹/۲۶	۳/۲۷۵۳	۵۰	-	ND	ND
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۹/۲۵	۳/۱۲۹۰	۵۰	۰/۰۳	ND	ND
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۰۸/۲۵	۳/۳۰۹۷	۵۰	-	ND	ND
<b>زمستان</b>								
۱	پگاه	شیر نیم چرب	۱۳۹۹/۰۹/۳۰	۳/۱۱۱۳	۵۰	-	ND	ND
۲	دومینو	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۰۸/۱۵	۳/۰۳۹۰	۵۰	-	ND	ND
۳	روزانه	سوپر شیر	۱۳۹۹/۰۷/۰۹	۳/۰۳۹۸	۵۰	-	ND	ND
۴	میهن	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۴	۳/۳۰۲۹	۵۰	۱/۶۹	۲۵/۵۸	۰/۰۲۴
۵	دامداران	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۳/۱۸۳۰	۵۰	۱/۱۳	۱۷/۷۵	۰/۰۱۶
۶	پاژن	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۳/۳۴۸۸	۵۰	۰/۶۹	LOQ>	LOQ>
۷	پاک	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۳/۳۵۲۸	۵۰	۰/۷۸	LOQ>	LOQ>
۸	می ماس	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۳/۱۷۰۱	۵۰	۰/۸۳	LOQ>	LOQ>
۹	ماهشام	شیر پرچرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۳/۲۱۲۸	۵۰	۱/۶۴	۲۵/۵۵	۰/۰۲۴
۱۰	به تک	شیر کم چرب	۱۳۹۹/۱۰/۱۵	۳/۱۹۰۸	۵۰	۰/۸۹	LOQ>	LOQ>

- در مواردی که مقدار خوانش شده زیر مقدار LOQ دستگاہ (۰/۹۵ µg/L) باشد، نتایج نهایی به صورت LOQ> شده است.

- در صورتی که جذب خوانش شده، کمتر از مقدار LOD دستگاہ ((۰/۲۹ µg/L) و یا کمتر از جذب آب (نمونه شاهد استاندارد) باشد (مقادیر خوانش شده به صورت

- نشان داده شده‌اند) و نتایج نهایی به صورت (Not-Detected):ND گزارش شده‌اند.

### ۳-۵- بحث و نتیجه‌گیری

در ابتدا لازم به ذکر است که نتیجه تحقیقات انجام شده در طی این طرح نشان داد که روش هضم نمونه شیر، تاثیر قابل توجهی در نتیجه نهایی اندازه‌گیری سرب می‌گذارد. همچنین در مورد سرب، محاسبات مقادیر بازیابی با کمک نمونه غنی شده با شکست مواجه شد؛ در حالی که در نمونه گواهی شده (CRM) نتایج با مقادیر بازیابی و تکرار پذیری مناسب بدست آمده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از مقادیر بازیابی که از طریق نمونه غنی شده در محاسبه سطوح غلظتی سرب در نمونه‌های شیر مناسب نیست. این مورد در اندازه‌گیری کادمیم و جیوه صدق نمی‌کند. هرچند همانگونه که ذکر آن رفت، جذب نمونه شاهد در اندازه‌گیری جیوه در شیر، قابل توجه است و در نتیجه ضروری است پیش از خوانش مقادیر جذب شاهد از جذب نمونه کم شود.

به طور کلی انتظار نمی‌رود که بتوان ارتباطی میان غلظت سرب، کادمیم و جیوه با علائم تجاری، فصل نمونه‌برداری و یا میزان چربی شیر یافت. با این حال قابل ذکر است که سرب مهم‌ترین آلاینده فلزی شیر است. سطوح غلظتی کادمیم در تمامی موارد در شیر پایین است. همچنین با وجود آنکه غلظت اندازه‌گیری شده جیوه در نمونه‌ها در بیشتر موارد غلظتی کمتر از  $LOQ_{Hg}$  نشان می‌دهد، ولی بیشتر موارد غلظت جیوه بالاتر از  $LOD_{Hg}$  است. این امر می‌تواند نشانه آغاز افزایش نگرانی‌ها در مورد غلظت آلاینده جیوه در نمونه‌های شیر باشد.



## فصل ٤

### منابع و ماخذ

- [1]Malbe, M., Otsavel, T., Kodis, I., and Viitak, A. (2010) Content of selected micro and macro elements in dairy cows' milk in Estonia. *Agron. Res.* 8, 323-326
- [2]Meshref, A.M.S., Moselhy, W.A., and Hassan, N.E.-H.Y. (2014) Heavy metals and trace elements levels in milk and milk products. *J. Food Meas. Charact.* 8, 381-388
- [3]Ismail, A., Riaz, M., Akhtar, S., Goodwill, J.E., and Sun, J. (2019) Heavy metals in milk: global prevalence and health risk assessment. *Toxin Rev.* 38, 1-12
- [4]Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., and Zhu, Y.G. (2008) Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environ. Pollut.* 152, 686-692
- [5]Briffa, J., Sinagra, E., and Blundell, R. (2020) Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 6, e04691
- [6]Gumpu, M.B., Sethuraman, S., Krishnan, U.M., and Rayappan, J.B.B. (2015) A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach. *Sens Actuators, B Chem* 213, 515-533
- [7]Boudebouz, A., Boudalia, S., Bousbia, A., Habila, S., Boussadia, M.I., and Gueroui, Y. (2021) Heavy metals levels in raw cow milk and health risk assessment across the globe: A systematic review. *Sci. Total Environ.* 751, 141830
- [8]Shahbazi, Y., Ahmadi, F., and Fakhari, F. (2016) Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals. *Food Chem.* 192, 1060-1067
- [9]Zwierchowski, G. and Ametaj, B.N. (2018) Minerals and Heavy Metals in the Whole Raw Milk of Dairy Cows from Different Management Systems and Countries of Origin: A Meta-Analytical Study. *J. Agric. Food Chem.* 66, 6877-6888
- [10]World Health Organization. Regional Office for, E. and Joint, W.H.O.C.T.F.o.t.H.A.o.A.P. (2007) Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Copenhagen : WHO Regional Office for Europe
- [11]Bagal-Kestwal, D., Karve, M.S., Kakade, B., and Pillai, V.K. (2008) Invertase inhibition based electrochemical sensor for the detection of heavy metal ions in aqueous system: Application of ultra-microelectrode to enhance sucrose biosensor's sensitivity. *Biosens. Bioelectron.* 24, 657-664
- [12]Blüthgen, A. (2000) Contamination of milk from feed. *Bulletin of the International Dairy Federation* 356, 43-47
- [13]Nag, S.K. (2010) Contaminants in milk: Routes of contamination, analytical techniques and methods of control. In *Improving the Safety and Quality of Milk*, pp. 146-178
- [14]Armenta, S. and de la Guardia, M. (2011) Determination of Mercury in Milk by Cold Vapor Atomic Fluorescence: A Green Analytical Chemistry Laboratory Experiment. *J. Chem. Educ.* 88, 488-491
- [15]Cava-Montesinos, P., Ródenas-Torralla, E., Morales-Rubio, Á., Luisa Cervera, M., and de la Guardia, M. (2004) Cold vapour atomic fluorescence determination of mercury in milk by slurry sampling using multicommutation. *Anal. Chim. Acta* 506, 145-153

- [16]Antunović, Z., Mioč, B., Klir, Ž., Širić, I., Držaić, V., Lončarić, Z., Bukvić, G., and Novoselec, J. (2020) Concentrations of mercury and other elements in ewes' milk: Effect of lactation stage. *Chemosphere* 261, 128128
- [17]Zain, S.M., Behkami, S., Bakirdere, S., and Koki, I.B. (2016) Milk authentication and discrimination via metal content clustering – A case of comparing milk from Malaysia and selected countries of the world. *Food Control* 66, 306-314
- [18]CODEX (1995) CODEX general standard for contamination in food and feed (CODEX STAN 193-1995)
- [19] استاندارد ملی ایران، ۱۳۹۶۸ خوراک انسان-دام- بیشینه رواداری فلزات سنگین
- [20]Pilarczyk, R., Wójcik, J., Czerniak, P., Sablik, P., Pilarczyk, B., and Tomza-Marciniak, A. (2013) Concentrations of toxic heavy metals and trace elements in raw milk of Simmental and Holstein-Friesian cows from organic farm. *Environ. Monit. Assess.* 185, 8383-8392
- [21]Malhat, F., Hagag, M., Saber, A., and Fayz, A.E. (2012) Contamination of cows milk by heavy metal in Egypt. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88, 611-613
- [22]Ogabiela, E.E., Udiba, U.U., Adesina, O.B., Hammuel, C., Ade-Ajayi, F.A., Yebpella, G.G., Mmereole, U.J., and Abdullahi, M. (2011) Assessment of metal levels in fresh milk from cows grazed around Challawa Industrial Estate of Kano, Nigeria. *Journal of Basic and Applied Scientific Research* 1, 533-538
- [23]Rezaei, M., Akbari Dastjerdi, H., Jafari, H., Farahi, A., Shahabi, A., Javdani, H., Teimoori, H., Yahyaei, M., and Malekirad, A. (2014) Assessment of dairy products consumed on the Arak market as determined by heavy metal residues. *Health (N. Y.)* 6, 323-327
- [24]Najarnezhad, V. and Akbarabadi, M. (2013) Heavy metals in raw cow and ewe milk from north-east Iran. *Food Additives and Contaminants: Part B* 6, 158-162
- [25]Arianejad, M., Alizadeh, M., Bahrami, A., and Arefhoseini, S.R. (2015) Levels of Some Heavy Metals in Raw Cow's Milk from Selected Milk Production Sites in Iran: Is There any Health Concern? *Health promotion perspectives* 5, 176-182
- [26]Javed, I., Jan, I., Muhammad, F., Zia ur, R., Zargham Khan, M., Aslam, B., and Sultan, J.I. (2009) Heavy Metal Residues in the Milk of Cattle and Goats During Winter Season. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 616-620
- [27]Raikwar, M., Puneet, K., and Singh, M. (2008) Toxic effect of heavy metals in livestock health. *Veterinary World* 1
- [28]Lukáčová, A., Massányi, P., Greň, A., and Golian, J. (2012) Concentration of selected elements in raw and ultra heat treated cow milk. *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* 2, 795-802
- [29]Kazi, T.G., Jalbani, N., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Afridi, H.I., Arain, M.B., Jamali, M.K., and Shah, A.Q. (2009) Assessment of toxic metals in raw and processed milk samples using electrothermal atomic absorption spectrophotometer. *Food Chem. Toxicol.* 47, 2163-2169
- [30]Cai, Q., Long, M.L., Zhu, M., Zhou, Q.Z., Zhang, L., and Liu, J. (2009) Food chain transfer of cadmium and lead to cattle in a lead-zinc smelter in Guizhou, China. *Environ. Pollut.* 157, 3078-3082

- [31]Iftikhar, B., Arif, S., Siddiqui, S., and Khattak, R. (2014) Assessment of toxic metals in dairy milk and animal feed in Peshawar, Pakistan. *British Biotechnology Journal* 4, 883-893
- [32]Simsek, O., Gültekin, R., Öksüz, O., and Kurultay, S. (2000) The effect of environmental pollution on the heavy metal content of raw milk. *Food / Nahrung* 44, 360-363
- [33]Demirel, S., Tuzen, M., Saracoglu, S., and Soylak, M. (2008) Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials. *J. Hazard. Mater.* 152, 1020-1026
- [34]Solis, C., Isaac-Olive, K., Mireles, A., and Vidal-Hernandez, M. (2009) Determination of trace metals in cow's milk from waste water irrigated areas in Central Mexico by chemical treatment coupled to PIXE. *Microchem. J.* 91, 9-12
- [35]Sola-Larrañaga, C. and Navarro-Blasco, I. (2009) Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, Spain. *Food Chem.* 112, 189-196
- [36]Suturović, Z., Kravić, S., Milanović, S., Đurović, A., and Brezo, T. (2014) Determination of heavy metals in milk and fermented milk products by potentiometric stripping analysis with constant inverse current in the analytical step. *Food Chem.* 155, 120-125
- [37]Hussain, Z., Nazir, A., Shafique, U., and Salman, M. (2010) Comparative Study for The Determination of Metals in Milk Samples Using Flame-AAS and EDTA Complexometric Titration. *Journal of Scientific Research* 40, 9-14
- [38]Cigdem, E., Filiz Senkal, B., and Yaman, M. (2013) Determination of lead in milk and yoghurt samples by solid phase extraction using a novel aminothioazole-polymeric resin. *Food Chem.* 137, 55-61
- [39]Konuspayeva, G., Jurjanz, S., Loiseau, G., Barci, V., Akhmetsadykova, S., Meldebekova, A., and Faye, B. (2011) Contamination of camel milk (heavy metals, organic pollutants and radionuclides) in Kazakhstan. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* 2, 90-96
- [40]Khan, N., Jeong, I.S., Hwang, I.M., Kim, J.S., Choi, S.H., Nho, E.Y., Choi, J.Y., Park, K.S., and Kim, K.S. (2014) Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chem.* 147, 220-224
- [41]Tripathi, R.M., Raghunath, R., Sastry, V.N., and Krishnamoorthy, T.M. (1999) Daily intake of heavy metals by infants through milk and milk products. *Sci. Total Environ.* 227, 229-235
- [42]Najarnezhad, V., Jalilzadeh-Amin, G., Anassori, E., and Zeinali, V. (2015) Lead and cadmium in raw buffalo, cow and ewe milk from west Azerbaijan, Iran. *Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance* 8, 123-127
- [43]Enb, A., Abou Donia, M.A., Abd-Rabou, N.S., Abou-Arab, A.A.K., and El-Senaity, M.H. (2009) Chemical composition of raw milk and heavy metals behavior during processing of milk products. *Global Veterinaria* 3, 268-275
- [44]Swarup, D., Patra, R.C., Naresh, R., Kumar, P., and Shekhar, P. (2005) Blood lead levels in lactating cows reared around polluted localities; transfer of lead into milk. *Sci. Total Environ.* 349, 67-71
- [45](WHO), W.H.O. (1995) *Inorganic Lead. WHO Environmental Health Criteria Series.* World Health Organization

- [46]Edwards, M., Triantafyllidou, S., and Best, D. (2009) Elevated blood lead in young children due to lead-contaminated drinking water: Washington, DC, 2001-2004. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1618-1623
- [47]Dabeka, R., Fouquet, A., Belisle, S., and Turcotte, S. (2011) Lead, cadmium and aluminum in Canadian infant formulae, oral electrolytes and glucose solutions. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment* 28, 744-753
- [48]Yaman, M. (2006) Comprehensive comparison of trace metal concentrations in cancerous and non-cancerous human tissues. *Curr. Med. Chem.* 13, 2513-2525
- [49]Mishra, K.P. (2009) Lead exposure and its impact on immune system: A review. *Toxicol. In Vitro* 23, 969-972
- [50]Wang, Q., Zhao, H.H., Chen, J.W., Gu, K.D., Zhang, Y.Z., Zhu, Y.X., Zhou, Y.K., and Ye, L.X. (2009) Adverse health effects of lead exposure on children and exploration to internal lead indicator. *Sci. Total Environ.* 407, 5986-5992
- [51]Qin, L., Wang, X., Li, W., Tong, X., and Tong, W. (2009) The Minerals and Heavy Metals in Cow's Milk from China and Japan. *J. Health Sci.* 55, 300-305
- [52]Ratcliffe, H.E., Swanson, G.M., and Fischer, L.J. (1996) Human Exposure to Mercury: A Critical Assessment of the Evidence of Adverse Health Effects. *J. Toxicol. Environ. Health* 49, 221-270
- [53]Zahir, F., Rizwi, S.J., Haq, S.K., and Khan, R.H. (2005) Low dose mercury toxicity and human health. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 20, 351-360
- [54]Commission, C.A. (2011) *Report of the 50th session of the Codex committee on food additives and contaminants. Hague: Codex Alimentarius Commission.*
- [55]Union, E. (2006) *Commission regulation (EC) no. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.* Official journal of European union
- [56]Commission, C.A. (1999) *Discussion paper on maximum level for Pb in milk and secondary milk products. Joint FAO/WHO food standards programme, twenty third session.*
- [57]Ayar, A., Sert, D., and Akin, N. (2009) The trace metal levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia - Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 152, 1-12
- [58]Awuah, K.T., Finkelstein, S.H., and Finkelstein, F.O. (2013) Quality of life of chronic kidney disease patients in developing countries. *Kidney International Supplements* 3, 227-229
- [59]Feizi, R., Hamidi, F., Jaafarzadeh, N., Ghahrchi, M., and zafarzadeh, A. (2020) Determination and health risk assessment of heavy metals (Pb, Cd, Cu and Zn) in different brands of pasteurized milk. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*
- [60]Sadeghi, N., Behzad, M., Razavi, S.H., Jannat, B., Oveisi, M.R., and Hajimahmoodi, M. (2020) Measurement of zinc, copper, lead, and cadmium in the variety of packaging milk and raw milk in tehran markets by anodic stripping voltammetry. *Journal of Chemical Health Risks* 10, 175-183
- [61]Beikzadeh, S., Ebrahimi, B., Mohammadi, R., Beikzadeh, M., Asghari-Jafarabadi, M., and Foroumandi, E. (2019) Heavy metal contamination of milk and milk products consumed in Tabriz. *Curr. Nutr. Food Sci.* 15, 484-492

- [62] Parsaei, P., Rahimi, E., and Shakerian, A. (2019) Concentrations of cadmium, lead and mercury in raw bovine, ovine, caprine, buffalo and camel milk. *Polish Journal of Environmental Studies* 28, 4311-4318
- [63] Sobhanardakani, S. (2018) Human Health Risk Assessment of Cd, Cu, Pb and Zn through Consumption of Raw and Pasteurized Cow's Milk. *Iran J Public Health* 47, 1172-1180
- [64] Norouzirad, R., González-Montaña, J.R., Martínez-Pastor, F., Hosseini, H., Shahrouzian, A., Khabazkhoob, M., Ali Malayeri, F., Moallem Bandani, H., Paknejad, M., Foroughi-nia, B., and Fooladi Moghaddam, A. (2018) Lead and cadmium levels in raw bovine milk and dietary risk assessment in areas near petroleum extraction industries. *Sci. Total Environ.* 635, 308-314
- [65] Tizhoosh, M. and Tizhoosh, H. (2016) The Concentration of Zinc, Lead, Cadmium and Copper in Raw Milk Production in Industrial Farms in Khorramabad, Iran. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering* 93, 107-112
- [66] Noori, N., Noudoost, B., and Hatami Nia, M. (2016) The assessment of lead pollution in milk collected from all dairy farms in Lorestan province, Iran. *Toxin Rev.* 35, 196-200
- [67] Arefi, D., Bandani, H., Malayeri, F., Rajabian Noghundar, M., entezari heravi, R., Rafighdoost, and Sepehrikiya, S. (2016) Short Communication Determination of Lead and Cadmium in cow's Milk and Elimination by Using Titanium Dioxide Nanoparticles. *Nutrition and Food Sciences Research* 3, 57-62
- [68] Nejatolah, M., Mehrjo, F., Sheykhi, A., and Bineshpor, M. (2014) Lead Concentrations in Raw Cows' Milk from Fars Province of Iran. 2, 92-94
- [69] Rahimi, E. (2013) Lead and cadmium concentrations in goat, cow, sheep, and buffalo milks from different regions of Iran. *Food Chem.* 136, 389-391
- [70] Nikpooyan, H., Mohamadi Sani, A., and Zavehad, N. (2013) Determination of lead residue levels in raw milk from different regions of Mashhad (north- east of Iran) by AAS method. *Nutr. Food Sci.* 43, 324-329
- [71] Derakhshesh, S.M. and Rahimi, E. (2012) *Determination of Lead Residue in Raw Cow Milk from Different Regions of Iran by Flameless Atomic Absorption Spectrometry.*
- [72] Delavar, M., Abdollahi, M., Navabi, A., Sadeghi, M., Hadavand, S., and Mansouri, A. (2012) Evaluation and Determination of Toxic Metals, Lead and Cadmium, in Incoming Raw Milk from Traditional and Industrial Farms to Milk Production Factories in Arak, Iran. *IJT* 6, 630-634
- [73] Kamkar, A., Noudoost, B., Bidhendi, G.N., Bidhendi, M., and Nejad, A. (2010) Monitoring of heavy metals in raw milk of vet husbandries in industrial regions of Isfahan province of Iran. *Asian J. Chem.* 22, 7927-7931
- [74] Tajkarimi, M., Ahmadi Faghih, M., Poursoltani, H., Salah Nejad, A., Motallebi, A.A., and Mahdavi, H. (2008) Lead residue levels in raw milk from different regions of Iran. *Food Control* 19, 495-498
- [75] Anetor, J.I. (2012) Rising environmental cadmium levels in developing countries: Threat to genome stability and health. *Niger. J. Physiol. Sci.* 27, 103-115
- [76] Moradi, M., Salehi, I., Moghimbeygi, A., Negad, H.B., Pourtaghi, J., and Nanzari, Z. (2012) Evaluation of cadmium residue levels in raw milk from regions of Hamedan province in Iran, with

emphasis on factors that affect on the residue of cadmium in raw milk. *Middle East Journal of Scientific Research* 11, 324-328

- [77]Miedico, O., Tarallo, M., Pompa, C., and Chiaravalle, A.E. (2016) Trace elements in sheep and goat milk samples from Apulia and Basilicata regions (Italy): Valuation by multivariate data analysis. *Small Ruminant Research* 135, 60-65
- [78]Zhou, X., Qu, X., Zhao, S., Wang, J., Li, S., and Zheng, N. (2017) Analysis of 22 Elements in Milk, Feed, and Water of Dairy Cow, Goat, and Buffalo from Different Regions of China. *Biol. Trace Elem. Res.* 176, 120-129
- [79]Bilandžić, N., Okić, M., Sedak, M., Solomun, B., Varenina, I., Knežević, Z., and Benić, M. (2011) Trace element levels in raw milk from northern and southern regions of Croatia. *Food Chem.* 127, 63-66
- [80]Aslam, B., Javed, I., Khan, F.H., and Rahman, Z.U. (2011) Uptake of heavy metal residues from sewerage sludge in the milk of goat and cattle during summer season. *Pak. Vet. J.* 31, 75-77
- [81]Sansalone, J.J. and Buchberger, S.G. (1997) Partitioning and First Flush of Metals in Urban Roadway Storm Water. *J. Environ. Eng.* 123, 134-143
- [82]Khan, M.A., Rao, R.A.K., and Ajmal, M. (2008) Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998-2007): A review. *J. Int. Environ. Appl. Sci.* 3, 101-141
- [83]Porova, N., Botvinnikova, V., Krasulya, O., Cherepanov, P., and Potoroko, I. (2014) Effect of ultrasonic treatment on heavy metal decontamination in milk. *Ultrason. Sonochem.* 21, 2107-2111
- [84]Standards, BS. (2014) Foodstuffs. Determination of trace elements. Pressure digestion.

## **Abstract**

Milk is one of the most important food sources, especially among vulnerable age groups, Therefore, monitoring of contaminants such as heavy metals in milk is very important and vital. In order to ensure the health of the commercial milk product, the concentration level of Lead (Pb), Cadmium (Cd) and Mercury (Hg) in ten pasteurized/sterilized commercial products available in the market in four seasons of 1399 were evaluated. For this purpose, BI EN 13805: 2014 standard test method was applied to measure Pb and Cd and ISO N22707 standard test method was used to measure mercury in milk samples of Tehran province. To ensure the test result, along with the samples, a certificated reference material sample was tested.

The test results show that out of 40 tested samples, 2 samples (5%) did not show any lead contamination, in 12 samples (30%) the amount of lead was less than the quantitative detection limit (LOQ), 24 samples (60%) contained lead concentration which was less than maximum tolerable limit of lead, specified in Iranian National standard (0.02 mg/kg). Only in one sample Pb concentration was significantly higher than the maximum tolerance. In general, the average concentration of Pb in summer and winter is less than in spring and autumn. According to the results, the concentration of Cd in the test samples was very low, 26 samples (65%) were not contaminated with Cd and in 11 samples (27.5%) the measured concentrations of Cd were less than LOQ. Only 3 samples (7.5%) contained measurable concentrations of Cd. In 18 samples (45%) no concentration level of Hg was observed, in 16 samples (40%), Hg levels were lower than LOQ. Measurable amounts of Hg were found in 6 samples (15%). According to these results, the most important metal contaminant in milk is Pb, and the probability of contamination with Cd and Hg is relatively lower.

**Keywords:** Pasteurized milk - Heavy metals - Atomic absorption





Standard Research Institute

Vice president Research

Office of Applied Research Services and Technology

Research Department of Food Technology & Agricultural Products

Research Report:

**Investigation and monitoring of heavy metals of lead, cadmium and mercury  
in pasteurized milk of Tehran province**

By

**Aliakbarzadeh, Ghazaleh**

**Mahmoudi-Meymand, Masoumeh**

February 2021