

مطالعه میزان سرب و کادمیوم در پنیر فراپالایش و ماست تولید شده در کارخانه‌های شیر پگاه اصفهان و گلپایگان

الهه جابری^۱، امیر شاکریان^{۲*}، ابراهیم رحیمی^۲

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرکرد، دانشکده کشاورزی، دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، شهرکرد، ایران.

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرکرد، دانشکده دامپزشکی، دانشیار گروه بهداشت مواد غذایی، شهرکرد، ایران.

*نویسنده مسئول مکاتبات: amshakerian@yahoo.com

(دریافت مقاله: ۹۱/۱۱/۱۶ پذیرش نهایی: ۹۲/۸/۱۲)

چکیده

شیر ترکیب پیچیده‌ای از مواد معدنی و زیستی مهمی است که برای رشد و تکامل نوزاد پستانداران لازم و ضروری است و ممکن است توسط فلزات سنگین نظیر سرب و کادمیوم آلوده شود. در این بررسی میزان غلظت سرب و کادمیوم در ۱۲ نمونه ماست و ۱۲ نمونه پنیر فراپالایش (UF) تولید شده در کارخانه‌های پگاه اصفهان و گلپایگان اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت فلزات مزبور از روش طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره و مطابق روش AOAC عمل گردید. بر اساس نتایج این بررسی، میانگین و انحراف معیار غلظت سرب در نمونه‌های ماست و پنیر پگاه اصفهان و گلپایگان به ترتیب $35/21 \pm 35/21$ ، $54/96 \pm 19/62$ ، $61/65 \pm 8/08$ ، $19/03 \pm 1/23$ و $141/94 \pm 37/67$ میکروگرم در کیلوگرم و میانگین غلظت کادمیوم در این نمونه‌ها به ترتیب $105/38 \pm 59/09$ و $22/58 \pm 53/79$ میکروگرم در کیلوگرم تعیین گردید. نتایج نشان داد، میزان غلظت سرب و کادمیوم در بین نمونه‌های پنیرهای دو کارخانه اختلاف معنی‌داری داشتند ($p < 0.05$). اما با این وجود میزان این فلزات در نمونه‌های مورد آزمایش در گستره حد مجاز استانداردهای بین‌المللی (۲۰۰ ppb) قرار داشتند.

واژه‌های کلیدی: پنیر فراپالایش، ماست، سرب، کادمیوم

مقدمه

فرآورده‌های آن ممکن است تحت شرایط خاصی از طریق آلودگی آب و غذای دام‌ها با آلاینده‌های محیطی هم‌چون کارخانه‌های ذوب فلزات و سیمان، پساب فاضلاب‌ها، مواد زائد صنعتی، به سرب و کادمیوم آلوده گردد. این فلزات سنگین در شیر تجمع یافته و براحتی وارد بدن انسان می‌گردند (شاکریان و کریم، ۱۳۸۳). شیر و فرآورده‌های آن در بسیاری از نقاط جهان بخش مهمی از رژیم غذایی انسان را تشکیل می‌دهند و مصرف این فرآورده‌ها در تمامی گروه‌های سنی می‌باشد بر این اساس اندازه‌گیری فلزات سنگین مهمی همچون سرب و کادمیوم در برخی فرآورده‌های تخمیری شیر همچون ماست و پنیر در منطقه صنعتی اصفهان ضروری به نظر می‌رسد، بنابراین نتایج این تحقیق می‌تواند انگیزه‌ای را برای انجام تحقیقات بعدی در این زمینه ایجاد نماید.

مواد و روش‌ها

جمع‌آوری نمونه‌ها

در این بررسی تعداد ۱۲ نمونه پنیر فراپالایش (UF) و ۱۲ نمونه ماست تولیدی در کارخانه‌های پگاه اصفهان و گلپایگان در سال ۱۳۹۱ و در طی ۳ ماه جمع‌آوری و جهت اندازه‌گیری فلزات سنگین و ویژگی‌های شیمیایی به آزمایشگاه منتقل شد. اندازه‌گیری سرب و کادمیوم به UF پنیر و ماست ابتدا مقدار ۲ گرم پنیر و ۵ گرم ماست، به مدت ۱۲ ساعت در گرماخانه ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا رطوبت آن گرفته شد. در مرحله بعد، ظروف پس از انتقال یافتن به کپسول روی شعله حرارت داده شد و سپس در کوره الکتریکی ۲۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند و در هر ساعت ۵۰ درجه

توسعه روزافزون صنعت، اگرچه مزایای بی‌شماری را با خود به ارمنان می‌آورد ولی متأسفانه مشکلات خاصی را به دنبال خواهد داشت 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 (شاکریان و کریم، ۱۳۸۳). عناصری با وزن اتمی ۲۰۰ یا بالاتر نظیر جیوه، سرب و کادمیوم فلز سنگین نامیده می‌شوند. اما در عمل این اصطلاح معمولاً برای فلزاتی که وزن مخصوص بالایی داشته و به شدت جذب بافت‌های بیولوژیکی شده و به آرامی از سیستم بیولوژیک دفع می‌شوند به کار می‌رود. چنانچه میزان ورود این فلزات ضروری به بدن بیش از حد مورد نیاز باشد باعث ایجاد مسمومیت می‌شود. سرب فلزی است که می‌تواند در آب، هوا، مواد غذایی، خاک و گرد غبار وجود داشته باشد. سرب با سطح بالا و مدت زمان کوتاه باعث آسیب‌های مغزی و اختلالات گوارشی، ادراری، تناسلی و ایمنی می‌شود. کادمیوم نیز از جمله فلزاتی می‌باشد که به طور وسیع در محیط پراکنده است، منبع اصلی این فلز ترکیبات صنعتی و کودهای فسفاتی می‌باشد. مسمومیت حاد کادمیوم عمدهاً از طریق تنفس ایجاد می‌شود (Cui et al., 2005). استنشاق گازهای آلوده عالمی از جمله تب، تهوع، استفراغ، سردرد، سرفه، نفس تنگی، تحریکات حلقی‌بینی ایجاد می‌نماید، عمده مسمومیت کادمیوم روی کلیه‌ها است هرچند روی شش‌ها تجمع یافته (تومور ریه) و تغییرات اسکلتی در محل تجمع ایجاد می‌کند (Groten and Bladeren, 1994; Gala-Gorchev 1991).

گردید و ظروف حاوی مخلوط به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه تکان داده شد تا فلزات سرب و کادمیوم با محلول فوق بصورت کمپلکس در آیند سپس ۵ تا ۱۰ میلی لیتر محلول بوتیل استات نرمال (ساخت شرکت مرک آلمان) به محتوای ظروف اضافه و مجدداً محلول‌ها به مدت یک دقیقه در قیف جداکننده تکان داده شدند. در این مرحله فاز آبی دور ریخته شده و فاز آلی حاوی کمپلکس سرب و کادمیوم مورد آزمایش قرار گرفت.

رسم منحنی کالیبراسیون

در این مرحله فاز آلی حاوی کمپلکس سرب و کادمیوم در سال‌های مخصوص دستگاه جذب اتمی ریخته شده و سپس دستگاه بطور اتوماتیک ازبلانک و استانداردها برداشته و منحنی مربوطه رسم گردید. پس از رسم منحنی کالیبراسیون نمونه‌ها بصورت اتوماتیک توسط دستگاه برداشته شده و با استفاده از منحنی میزان آنها بر حسب میکروگرم در گرم محاسبه گردید. در این مطالعه از دستگاه جذب اتمی مدل واریان Varian AA 240 FS و کوره گرافیکی Varian GTA120 مدل استارتالیا استفاده شد.

سلسیوس به حرارت کوره افزوده شد تا درجه حرارت به ۵۵۰ درجه سلسیوس برسد. در این مرحله ظروف از کوره خارج گردیده و به مدت ۶ ساعت در محیط قرار داده شد. در آخرین مرحله و پس از سرد شدن ظروف، خاکستر حاصله از نمونه‌ها در محلول اسید نیتریک ۲۵ میلی لیتر متقل گردید سپس محلول‌های استاندارد سرب و کادمیوم بر اساس روش مرجع تهیه گردیدند (EFSA, 2010).

مرحله استخراج

در یک قیف به محلول آماده شده از نمونه، ۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۱۰٪ بعنوان تامپون و در ازاء هر ۱۰ میلی لیتر محلول یک قطره بروموزول گرین (Bromocresol green) ۱٪ الکلی اضافه گردید و pH محلول با استفاده از محلول غلیظ و رقیق آمونیاک ۴٪ روی pH=۵/۴ تنظیم گردید. سپس ۵ میلی لیتر محلول آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکربوکسیلیک اسید Pyrrolidine-1-dithiocarboxylic acid ammonium (salt) (ساخت شرکت مرک آلمان) ۲٪ به مخلوط اضافه

جدول ۱- شرایط دستگاه جذب اتمی مورد استفاده مدل واریان جهت اندازه‌گیری سرب و کادمیوم در نمونه‌ها

کادمیوم	سرب	شرایط دستگاه
۲۲۸/۸	۲۸۳/۳	طول موج (نانو متر)
پلات فورم	پلات فورم	سیستم اتمیزه نمودن (Atomization system)
۷۰۰	۸۰۰	دمای خاکستر نمونه‌ها (درجه سلسیوس)
۱۰	۱۰	حجم تزریق شده (میکرولیتر)

برای اطمینان از دقت (Precision) آزمایش، هر نمونه شامل ماست و پنیر در سه نوبت مورد آزمایش قرار گرفت و آنگاه میانگین مقادیر، مشخص گردید و برای اطمینان از صحت (Accuracy) آزمایش، درصد بازیافت

عمل ۵ مرتبه تکرار شد. در نهایت حد تشخیص دستگاه برای فلز سرب برابر با ۴ پیکوگرم و برای فلز کادمیوم Shakerian and برابر ۰/۵ پیکوگرم به دست آمد (Karim 2004; Long and Winefordner, 1983 version) SPSS نهایت کلیه داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار (آماری ۱۷) و آزمون آماری t مستقل، داده‌ها تجزیه و تحلیل آماری شدند.

یافته‌ها

یافته‌های حاصل از این بررسی در جداول شماره‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

و کادمیوم آن توسط آزمایشگاه مرجع مشخص شده بود، اضافه گردید و مجدداً اندازه‌گیری مقدار این فلزات انجام شد، در نهایت درصد بازیافت برای سرب و کادمیوم در نمونه‌ها به ترتیب برابر با $1 \pm 0.8/7$ درصد و $1/5 \pm 0.4/8$ درصد برآورد گردید.

حد تشخیص دستگاه (Detection of limit)، با استفاده از دستور العمل IUPAC که توسط لانگ و واينفوردر ابداع شده بود اندازه‌گیری گردید، به این صورت که از استانداردهای مختلف سرب و کادمیوم در حد ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ پیکوگرم استفاده شد. هر استاندارد در ۳ نوبت به دستگاه تزریق گردید و این

جدول-۲- مقایسه میانگین غلظت کادمیوم در ماست و پنیر UF پگاه گلپایگان و اصفهان

نوع محصول	تعداد	میانگین (ppb)	انحراف معیار (ppb)	حداقل (ppb)	حداکثر (ppb)
ماست گلپایگان	۶	۱۶/۸۴	۸/۰۸	۶/۸۷	۲۵/۷۲
ماست اصفهان	۶	۱۹/۰۳	۱/۲۳	۱۸/۳	۲۱/۴۷
پنیر گلپایگان	۶	۳۷/۶۷ ^۰	۲۲/۵۸	۱۵/۰۷	۷۲/۷۳
پنیر اصفهان	۶	۵۳/۷۹ ^۰	۱۹/۲۹	۱۸/۷۰	۷۰/۴۸

* و ** با توجه به F مشاهده شده در $0.05 \leq p \leq 0.05$ اختلاف آماری معنی دار بین دو مکان (گلپایگان و اصفهان) از لحاظ غلظت فلز کادمیوم در پنیر وجود دارد.

جدول-۳- مقایسه میانگین غلظت سرب در ماست و پنیر پگاه گلپایگان و اصفهان

نوع محصول	تعداد	میانگین (ppb)	انحراف معیار (ppb)	حداقل (ppb)	حداکثر (ppb)
ماست گلپایگان	۶	۶۱/۶۵	۱۹/۶۲	۳۵/۷۵	۸۹/۳
ماست اصفهان	۶	۵۴/۹۶	۳۵/۲۱	۲۳/۴	۱۰۱
پنیر گلپایگان	۶	۱۴۱/۹۴ ^۰	۶۲/۴۴	۴۸/۳	۲۳۸/۲۵
پنیر اصفهان	۶	۱۰۵/۳۸ ^۰	۵۹/۰۹	۶۳	۱۹۴/۵

* و ** با توجه به F مشاهده شده در $0.05 \leq p \leq 0.05$ اختلاف آماری معنی دار بین دو مکان (گلپایگان و اصفهان) از لحاظ غلظت فلز سرب در پنیر وجود دارد.

غیرضروری می‌باشند. فلزاتی مانند سرب و کادمیوم ممکن است از منابع مختلفی، دام‌ها را آلوده ساخته و وارد شیر و فرآورده‌های تخمیری شیر از جمله ماست و پنیر گردند. بررسی‌های مختلفی در دنیا در این خصوص

بحث و نتیجه‌گیری
فلزات سنگین موجود در محیط زیست یک خطره بالقوه برای موجودات زنده به شمار می‌آیند. انسان و حیوانات همواره در معرض آلودگی به فلزات سنگین

(۲۰۰۶) میزان فلزات سنگین در پنیر حاصل از شیر گوسفند از ۳ منطقه در رومانی مورد بررسی قرار گرفت. طبق این گزارش میانگین غلظت کادمیوم mg/kg ۰/۰۰۳-۰/۰۰۱ و میانگین غلظت سرب mg/kg ۰/۳۱۴-۰/۱۹۳ بوده است. ماگدا و همکاران (۲۰۰۸) در عربستان سعودی میزان فلزات سرب و کادمیوم در پنیر را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که میانگین سرب و کادمیوم بر حسب mg/kg به ترتیب ۰/۴۷ و ۰/۱۴ بوده است. همچنین ایار و همکاران (۲۰۰۹) میزان فلزات سرب، کادمیوم در شیر و فرآوردهای آن در ترکیه بررسی کردند. میزان سرب در پنیر Kasar mg/kg ۰/۹۲، پنیر سفید mg/kg ۰/۹۰، پنیر Ayran mg/kg ۰/۱۳۶، پنیر Tulum mg/kg ۰/۶۱۰ بوده است. میزان کادمیوم در پنیر Kaşar mg/kg ۰/۰۲۹، پنیر سفید mg/kg ۰/۰۱۲، در پنیر Ayran برابر با mg/kg ۰/۰۱۲، در پنیر Tulum برابر با mg/kg ۰/۰۵۱ بوده است. از طرف دیگر میزان سرب در ماست mg/kg ۰/۰۹۳ و میزان کادمیوم mg/kg ۰/۰۰۹ گزارش شده است. در بررسی استارسکا و همکاران (۲۰۱۱) میزان سرب و کادمیوم در شیر و فرآوردهای آن (پنیر کوتاگ، پنیر رسیده، کره، ماست و دوغ) در لهستان مورد بررسی قرار گرفت و میانگین غلظت سرب در شیر mg/kg ۰/۰۰۸ و سایر فرآوردهای شیر mg/kg ۰/۰۱۷ و میانگین غلظت کادمیوم در شیر mg/kg ۰/۰۰۱ و در سایر فرآوردهای شیر mg/kg ۰/۰۰۲ گزارش گردید.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌های مورد بررسی حاضر نشانگر آن است که بین غلظت کادمیوم موجود در ماست‌های پگاه اصفهان و گلپایگان اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده نشده است (جدول شماره ۳) ولی

انجام شده است به طوری که عبدالخالق و همکاران (۲۰۱۲) میزان سرب، کادمیوم، مس و آهن در شیر گاو و سایر فرآوردهای شیر را در سواحل غربی فلسطین بررسی و گزارش کردند. میانگین کادمیوم در ماست در نشانهای تجاری مختلف ۵۷/۵ µg/kg بود که در مقایسه با بررسی حاضر بیشتر است و در ضمن میزان کادمیوم در پنیر ۳۰/۳ µg/kg بوده است که در مقایسه با این تحقیق حاضر کمتر است. میانگین سرب در ماست در نشانهای تجاری مختلف ۳۰۰ µg/kg بوده است که در مقایسه با تحقیق حاضر بیشتر می‌باشد. همچنین Enb (۲۰۰۹) در مصر ترکیبات شیمیایی و میزان فلزات در شیر گاو و بوفالو در طول فرآیندهای فرآوردهای شیر بررسی کردند. میزان کادمیوم در ماست حاصل از شیر بوفالو ۰/۰۹ mg/kg و شیر گاو ۰/۰۵۹ mg/kg و میزان سرب در ماست بوفالو ۰/۰۳۹ mg/kg و در ماست گاو ۰/۰۶ mg/kg و در ماست یازباسی و همکاران (۲۰۰۳) مقادیر سرب، کادمیوم، آهن، مس و روی را در پنیر Kasar در ترکیه طی ۱۲ ماه مورد ارزیابی قراردادند. گستره غلظت سرب ۸/۳ µg/kg ۱۰-۴۲۲ و گستره غلظت کادمیوم ۰/۳ بوده که در مقایسه با تحقیق حاضر میزان سرب بیشتر بوده است. در ایران صادقیزاده و همکاران (۱۳۸۶) میزان آلودگی پنیرهای آب نمکی شهرستان یزد به فلزات سنگین مورد بررسی قرار دادند. میزان سرب پنیر در کارخانه‌های C, B, A به ترتیب برابر با ۱۱/۹۴، ۰/۷۶ و ۰/۱۸ و میزان کادمیوم پنیر در کارخانه‌های C, B, A به ترتیب برابر ۰/۳۵۳، ۰/۲۶۵ و ۰/۲۸۵ ppb بوده است که در مقایسه با مطالعه حاضر میزان آن کمتر است. در بررسی توسط گوگوآسا

می باشد. به طور کلی علل تفاوت در میزان سرب و کادمیوم در فرآورده‌های شیر تخمیری بسیار متعدد می باشد از جمله نزدیک بودن گاوداری‌ها به مناطق صنعتی، کارخانه ذوب فلزات، کارخانه سیمان، معادن زغال سنگ، محیط اطراف نگهداری‌ها، مصرف بی‌رویه کودهای فسفاته، آلو دگی آب و غذای دام‌ها، نزدیکی دامداری‌ها به فاضلاب‌های کارخانه‌های مختلف و نحوه تولید و نوع بسته‌بندی در کارخانه‌های شیر می باشد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که غلظت‌های سرب و کادمیوم در نمونه‌های مورد بررسی در کارخانه‌های پگاه اصفهان و گلپایگان کمتر از حد مجاز استانداردهای بین‌المللی است.

بين میزان غلظت کادمیوم موجود در پنرهای UF پگاه اصفهان و گلپایگان اختلاف معنی‌داری مشاهده شده است (جدول شماره ۲) که احتمالاً به دلیل تفاوت در استفاده از کودهای فسفاته، نوع شیر مصرفی (میزان آلو ده بودن به کادمیوم)، آلو ده بودن مواد اولیه تجهیزات دامداری‌ها به کادمیوم است. همچنین بین غلظت سرب موجود در ماست‌های پگاه اصفهان و گلپایگان اختلاف معنی‌داری مشاهده نشده است. بین غلظت سرب موجود در پنرهای UF پگاه اصفهان و گلپایگان اختلاف معنی‌داری مشاهده شده است، احتمالاً به علت نمک و ظروف بسته‌بندی و سایر لوازم و تجهیزات در طی فرآیند تولید باشد. که نیاز به بررسی جامع تری

منابع

- شاکریان، امیر و کریم، گیتی (۱۳۸۳). بررسی میزان آلو دگی شیر و برخی از فرآورده‌های لبنی به سرب و کادمیوم و تأثیر جداسازی چربی بر آنها با استفاده از روش اسپکترومتری جذب انتخابی با کوره. مجله علوم دامپزشکی ایران، سال اول، شماره دوم، صفحات: ۲۹-۳۶.
- صادقی‌زاده، جلال؛ عزیزی، محمد‌حسین؛ دادرنیا، شایسته و حسینی، سیدمحمد (۱۳۸۶). مطالعه میزان و منابع آلو دگی پنیرهای سفید آب نمکی شهرستان یزد به برخی از فلزات. فصلنامه علوم و صنایع غذایی ایران، دوره ۴، شماره ۱، صفحات: ۱-۷.

- Abdulkhalilq, A., Swaileh, K.M., Hussein, R.M. and Matani, M. (2012). Levels of metals (Cd, Pb, Cu and Fe) in cow's milk, dairy products and hen's eggs from the West Bank, Palestine. International Food Research Journal, 19(3): 1089-1094.
- Ayar, A., Sert, D. and Akın, N. (2009). The trace metal levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia-Turkey. Environmental Monitoring and Assessment, 152(1-4): 1- 12.
- Cui, Y.J., Zhu, Y.G., Zhai, R.H., Huang, Y.Z., Qiu, Y. and Liang, J.Z. (2005). Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. Environment International, 31(6): 784-790.
- Enb, A., Abou Donia, M.A., Abd-Rabou, N.S., Abou-Arab, A.A.K. and Senaity, M.H.E.I. (2009). Chemical composition of raw milk and heavy metals behavior during processing of milk products. Global Veterinaria, 3 (3): 268-275.
- EFSA (European Food Safety Authority). (2010). Scientific opinion of the on contaminants in the food chain on a request from the European panel commission on cadmium in food. The European Food Safety Authority Journal, 1570(8-4): 1-139.

-
- Gala-Gorchev, H. (1991). Dietary intake of pesticide residues Cadmium, Mercury and lead. *Food Additives and Contaminants*, 8(6): 793-806.
 - Gogoasa, I., Gergen, I., Rada, M., Parvu1, D., Ciobanu, C. and Bordean, D. (2006). AAS detection of heavy metal in sheep cheese (the Banat area, Romania), *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Agriculture*, 62: 240-245.
 - Groten, J.P. and Bladeren, P.J.V. (1994). Cadmium bioavailability and health risk in food. *Trends in Food Science and Technology*, 5(2): 50-55.
 - Long, G.L. and Wineforder, J.D. (1983). Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Analytical Chemistry, 55(7): 712 – 724.
 - Magda, M.A., Madeha, N.A.S., Safaa, Y.Q. and Nagwa, M.E.S. (2010). Mineral content and microbiological examination of some white cheese in Jeddah, Saudi Arabia during summer 2008. *Food and Chemical Toxicology*, 48(11): 3031-3034.
 - Starska, k., Wojciechowska-Mazurek, M., Mania, M., Brulinska-Ostrowska, E., Biernat, U. and Karlowski, K. (2011). Noxious elements in milk and milk products in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(4): 1043-1051.
 - Yuzbasi, N. Sezgin, E., Yildrim, M. and Yildrim, Z. (2003). Survey of lead, cadmium, Iron, copper and Zinc In kasar cheese. *Food Additives and Contaminants*, 20(5): 464-469.