Archive of SID

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران
سال یازدهم، شماره 4، زمستان 1395، صفحات 116-107

اندازه‌گیری فلزات سنگین در برخی از سبزی‌های خوراکی مزارع اطراف شهر زنجان با استفاده از روش نوین پلاسمای جفت شده القایی–طیف سنجی نشری

علیرضا فتوت[1]، محسن لبافی مزرعه‌شاهی[2]، سهیلا زرین‌قلمی[3]

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، علوم و صنایع غذایی، پردیس بین‌المللی ارس دانشگاه تهران، ایران

2- نویسنده مسئول: دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. پست الکترونیکی: mlabbafi@ut.ac.ir

3- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

تاریخ دریافت: 94/9/17 تاریخ پذیرش: 95/1/23

چکیده

سابقه و هدف: تاکنون تحقیقی در زمینه تعیین فلزات سنگین در سبزی‌های برگی رایج مورد استفاده در شهر زنجان به روش پلاسمای جفت شده القایی–طیف سنجی نشری انجام نگرفته است. بنابراین هدف از تحقیق حاضر تعیین میزان فلزات سنگین روی، سرب، کادمیوم، کبالت و نیکل در بعضی از سبزی‌های برگی رایج (شوید، تره، جعفری، گشنیز و شاهی) مورد استفاده در اطراف شهر زنجان که از سه منطقه اصلی کشت (راه‌آهن، دیزج بالا و کوشکن) برداشت شده بود، است.

مواد و روش‌ها: برای به دست آوردن نتایج دقیق‌تر، از روش‌های مختلف پیش‌تیمار یا هضم نمونه‌ها (خاکسترگیری مرطوب توسط کوره الکتریکی یا خاکسترگیری مرطوب، هضم با اسیدهای مختلف و فراصوت) استفاده شد و روش اندازه‌گیری پلاسمای جفت شده القایی-طیف سنجی نشر اتمی، به منظور تعیین مقدار فلزات سنگین انتخاب گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که خاکسترگیری مرطوب مؤثرترین روش پیش‌تیمار نمونه‌ها است. به علاوه مشخص شد که میزان این فلزات هم به نوع سبزی و هم به منطقه کشت آن‌ها بستگی دارد. همچنین نتایج نشان داد که میزان سرب در تمام نمونه‌ها از حد مجاز تعیین شده توسط استاندارد (1/8-2/5 میلی‌گرم بر کیلوگرم) بالاتر بود. بیشترین و کمترین مقدار سرب نیز به ترتیب در سبزی‌های شوید (1/95 ±9/28 میلی‌گرم بر کیلوگرم) و تره (3/33±2/35 میلی‌گرم بر کیلوگرم) مشاهده شد. میانگین غلظت نیکل، کادمیوم و کبالت در نمونه‌ها به ترتیب بین 3/93-0/44، 0/1-0/2 و 1/08-0/5 میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود که از حد مجاز تعیین شده، کمتر است. در مورد روی، در تمام نمونه‌ها غیر از شاهی، مقادیر تعیین شده از حد مجاز (50 میلی‌گرم بر کیلوگرم) پایین‌تر بود.

نتیجه‌گیری: به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که روش پیش‌تیمار نمونه‌های سبزی، نوع سبزی و منطقه کشت می‌توانند در تعیین میزان فلزات سنگین نقش مهمی داشته باشند. بنابراین برای تعیین مقادیر این فلزات در محصولات کشاورزی مختلف، این عوامل باید مد نظر قرار گیرند.

واژگان کلیدی: فلزات سنگین، پلاسمای جفت شده القایی–طیف سنجی نشری، سبزی‌های برگی، زنجان

• مقدمه

امروزه آلاینده‌های شیمیایی، سلامت محیط زیست و انسان را به خطر انداخته است. فلزات سنگین از جمله این آلاینده‌ها می‌باشند که به دلیل داشتن وزن اتمی بالا و دانسیته اتمی بیشتر از 4 گرم بر سانتی‌متر مکعب، به این اسم نامگذاری شده‌اند. فلزات سنگین بر خلاف بیشتر آلاینده‌های آلی، توسط موجودات زنده تجزیه نمی‌شوند و بیشتر آن‌ها ترکیب‌های پایداری را در طبیعت تشکیل می‌دهند. همچنین این فلزات می‌توانند به شدت جذب بافت‌های زنده شوند و به دلیل نیمه عمر بیولوژیکی بالا، خروج آن‌ها از بافت‌ها به سختی انجام شده و در بدن تجمع کنند (1). اختلالات تغذیه‌ای، ایجاد حساسیت، جهش و انواع مختلف سرطان از جمله اثرات سوء فلزات سنگین بر بدن انسان می‌باشند (4-2). از آنجا که علاوه بر آلودگی محیط زیست، فلزات سنگین می‌توانند منجر به آلودگی مواد غذایی و ایجاد مشکلات جدی برای سلامتی انسان نیز گردند، امروزه در دنیا بررسی میزان این فلزات در مواد غذایی بسیار مورد بحث بوده است. در بین مواد غذایی

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

مختلف، سبزی‌ها به دلیل ارزش تغذیه‌ای و اثرات مثبت بر سلامتی، در تمامی سنین طرفداران زیادی دارند. این در حالی است که در سال‌های اخیر مساله آلودگی آن‌ها به فلزات سنگین در دنیا و در شهرهای مختلف کشور ما نیز بسیار جنجال برانگیز شده و تحقیقات مختلفی نیز در این زمینه صورت گرفته است (8-5، 2).

به دلیل مشکلات گوناگونی که فلزات سنگین برای سلامتی انسان دارند، علاوه بر شناسایی این فلزات، تعیین دقیق میزان باقیمانده‌های آن‌ها در مواد غذایی مختلف و به‌دست آوردن اطلاعات کافی از وضعیت آلودگی آن‌ها، ضروری به نظر می‌رسد.

بنابراین هدف از تحقیق حاضر تعیین میزان فلزات سنگین سرب، روی، نیکل، کادمیوم و کبالت در سبزی‌های رایج مورد مصرف در شهر زنجان شامل تره، شوید، جعفری، شاهی و گشنیز در سه منطقه کشت اصلی سبزی (دیزج بالا، راه‌آهن و کوشکن) با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی– طیف سنجی نشری بوده است. اما از آنجا که در هر روش اندازه‌گیری، آماده‌سازی اولیه نمونه‌ها، در دقت روش مورد نظر بسیار حائز اهمیت است، بنابراین روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه‌ها (هضم با کوره الکتریکی، هضم با اسیدهای مختلف و استفاده از فراصوت) نیز در این تحقیق، مورد بررسی قرار گرفت تا در نهایت بهترین روش آماده‌سازی انتخاب شود.

• مواد و روش‌ها

تعیین مناطق اصلی کشت سبزی و نمونه‌برداری: برای تعیین مناطق اصلی کشت سبزی، به سازمان جهاد کشاورزی استان زنجان مراجعه شد و سه منطقه کوشکن، دیزج بالا و حاشیه راه‌آهن که در شعاع 20 کیلومتری شهر زنجان واقع شده‌اند، همچنین پنج نمونه سبزی رایج مورد استفاده شامل تره، شوید، جعفری، شاهی و گشنیز برای این منظور انتخاب شدند. از هر نوع از سبزی‌ها به‌طور تصادفی از قسمت‌های مختلف زمین کشاورزی از سه منطقه ذکر شده، نمونه‌برداری انجام گرفت. جهت نمونه‌برداری تصادفی، از هر نمونه سبزی از ابتدا، وسط و انتهای زمین کشاورزی برداشت شد و به منظور یکنواخت کردن، هر نوع سبزی جداگانه با هم مخلوط شدند. با توجه به انتخاب پنج نوع سبزیمختلف و سه منطقه کشت، در کل تعداد 15نمونه جهت تعیین میزان فلزات سنگین انتخاب شد.

آماده‌سازی نمونه‌ها: نمونه‌های انتخاب شده در داخل کیسه‌های پلاستیکی به آزمایشگاه منتقل شدند و بلافاصله با آب شسته و در نهایت با آب مقطر آبکشی شدند. سپس نمونه‌های شسته شده، در آون و در محدوده دمایی 70-65 درجه سلسیوس تا رسیدن به میزان رطوبت ثابت 8 درصد خشک شد و پس از پودر کردن نمونه‌ها توسط آسیاب، مشخصات نمونه‌ها روی هر کدام ثبت گردید.

بررسی روش‌های مختلف هضم مواد آلی

هضم توسط اسید و پراکسید هیدروژن: در این روش هضم مواد آلی با نیتریک اسید، مخلوط نیتریک و سولفوریک اسید، مخلوط سه اسید نیتریک، سولفوریک و پرکلریک و در نهایت مخلوط نیتریک اسید و پراکسید هیدروژن انجام گرفت. به این ترتیب که به ازای 0/2 گرم از نمونه‌ها 6 میلی‌لیتر اسید اضافه و سپس زمان داده شد تا عمل هضم سبزی‌ها انجام گیرد (9). برای هضم سریع‌تر و کامل‌تر از حرارت 50 درجه سلسیوس استفاده گردید و ایجاد رنگ نارنجی، شاخص هضم کامل نمونه‌ها در نظر گرفته شد. سپس مایع نارنجی رنگ، توسط کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید.

خاکسترگیری مرطوب: در این روش یک گرم از نمونه‌ها در بوته چینی حرارت داده شد تا دود حاصل از سوختن آن‌ها خارج گردد. سپس نمونه‌ها به مدت سه ساعت در کوره الکتریکی 500-450 درجه سلسیوس قرار گرفتند تا خاکستر سفیدرنگ که بیانگر از بین رفتن مواد آلی است، حاصل شود. بعد از سرد کردن در دسیکاتور، به هر بوته، 30 میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ اضافه شد و بعد از حل شدن کامل، توسط کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید (10).

هضم به کمک امواج فراصوت: در این روش بعد از افزودن نیتریک اسید غلیظ به نمونه‌ها، به منظور کمک به عمل هضم، از امواج فراصوت (Dr. hielscher Gmbh, UP 200 H, 200W, 24kHz) به میزان 24 کیلوهرتز در دمای 70-65 درجه سلسیوس (برای ایجاد این دما از یک بشر حاوی آب 70 درجه سلسیوس استفاده شد) برای مدت زمان 5 دقیقه استفاده شد. امواج فراصوت توسط پروب استوانه‌ای از جنس تیتانیوم با قطر 6/7 میلی‌متر که در ارتفاع 1 میلی‌متری از بالای ظرف و درون نمونه قرار داشت منتقل شد. سپس نمونه‌های هضم شده، با سرعت 3000 دور بر دقیقه به مدت 15 دقیقه سانتریفیوژ شد و توسط کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید (9، 11).

اندازه‌گیری میزان فلزات سنگین در نمونه‌ها: میزان فلزات سنگین در نمونه‌های سبزی توسط دستگاه پلاسمای جفت شده القایی- طیف سنجی نشری (آلمان، Spectero Genesis) همراه با دتکتور Silicon drift و با شرایط ذکر شده در زیر، اندازه‌گیری شد:

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

توان دستگاه برای ایجاد فرکانس رادیویی 1400 وات، سرعت جریان گاز پلاسما 12 لیتر در دقیقه، سرعت جریان گاز کمکی 0/8 لیتر در دقیقه و سرعت جریان گاز از پاشنده یا نیبولایزر نیز 0/8 لیتر در دقیقه تنظیم شد. برای تعیین میزان فلزات سنگین روی، سرب، کادمیوم، کبالت و نیکل به ترتیب از طول موج‌های 213/9، 220، 226/5، 240/7 و 324/7 نانومتر استفاده گردید.

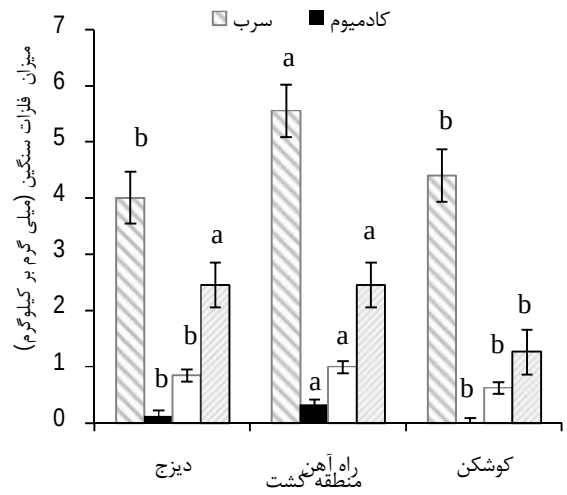
تجزیه و تحلیل داده‌ها: تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده از بررسی 15 نمونه انتخابی، به‌وسیله نرم‌افزار Minitab 16 و با به کارگیری آزمون تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA)، صورت گرفت. مقایسه میانگین‌های حاصل از دو بار تکرار با استفاده از آزمون توکی و در سطح اطمینان 5 درصد انجام شد.

• یافته‌ها

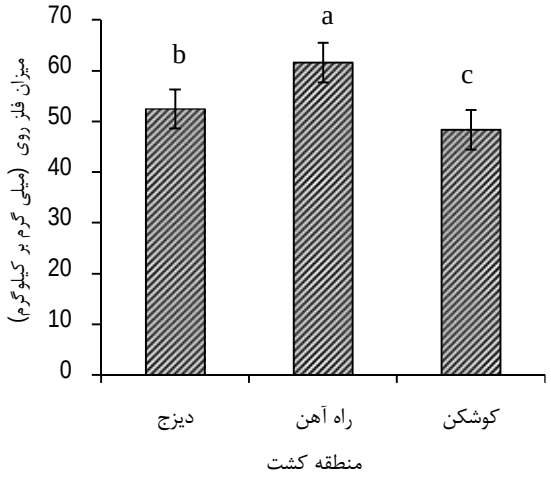
اثر روش‌های مختلف هضم مواد آلی در استخراج فلزات سنگین: برای بررسی بهترین روش با بالاترین کارایی، روش‌های مختلف هضم (استفاده از اسیدهای معدنی مختلف، امواج فراصوت و کوره الکتریکی)، در تعیین میزان دو فلز سرب و روی در سبزی شاهی، مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده در جدول 1، مشخص شد که بین کارایی اسیدهای مختلف و همچنین پراکسید هیدروژن در عمل هضم، اختلاف آماری معنی‌داری وجود ندارد. همچنین مطابق نتایج این جدول، روش کوره الکتریکی و فراصوت به ترتیب بیشترین و کمترین کارایی را در عمل هضم مواد آلی نشان دادند.

اثر منطقه کشت سبزی بر مقدار جذب فلزات سنگین: شکل 1 (الف و ب)، اثر منطقه کشت سبزی بر مقدار جذب فلزات سنگین را در سبزی‌های مختلف نشان می‌دهد. مطابق نتایج به دست آمده، مناطق مختلف کشت سبزی از نظر مقدار فلزات سنگین اختلاف آماری معنی‌داری دارند ($p<0/05$). به نحوی که بیشترین میزان این فلزات در منطقه راه‌آهن و سپس در مناطق دیزج و کوشکن مشاهده شد.

(الف)



(ب)



حروف انگلیسی مختلف بالای نمودارها، بیانگر اختلاف آماری معنی‌دار در سطح اطمینان 5 درصد است.

شکل 1. اثر منطقه کشت بر میزان فلزات نیکل، کبالت، کادمیوم و سرب (الف) و فلز روی (ب) در سبزی‌های مورد مطالعه

جدول 1. اثر روش آماده‌سازی (هضم مواد آلی) در تعیین میزان فلز روی و سرب در سبزی شاهی منطقه کوشکن

میزان فلزات (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	روش هضم					
	نیتریک اسید	نیتریک اسید و پراکسید هیدروژن	نیتریک و سولفوریک اسید	نیتریک سولفوریک و پرکلریک اسید	امواج فراصوت	کوره الکتریکی (خاکسترگیری مرطوب)
روی	78/3±1/15 [b]	78/5±2/12 [b]	77/5 ±0/71 [b]	77/00±1/41 [b]	66/5±2/12 [c]	137/0±2/83 [a]
سرب	3/90±0/25 [b]	3/95±0/21 [b]	3/90±0/14 [b]	4/00±0/28 [b]	4/00±0/14 [b]	4/75±0/21 [a]

حروف انگلیسی مختلف بالای داده‌ها در هر سطر، بیانگر اختلاف آماری معنی‌دار در سطح اطمینان 5 درصد است.

www.SID.ir

Archive of SID

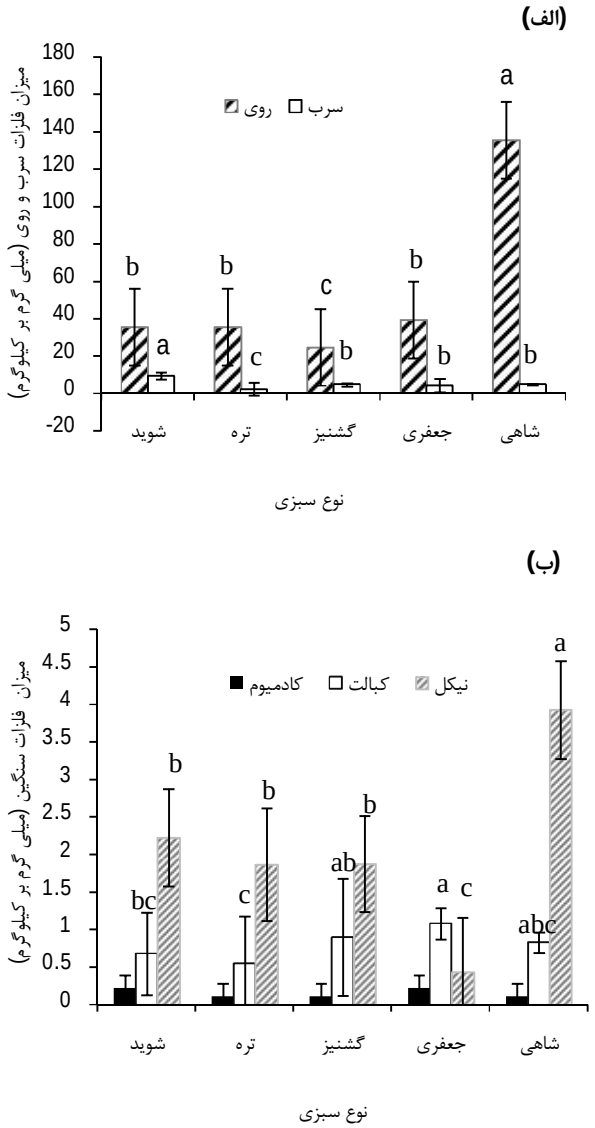
Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

اثر نوع سبزی بر مقدار جذب فلزات سنگین: همان‌طور که در شکل 2-الف آمده است، در تمام نمونه‌ها، مقدار فلز روی نسبت به بقیه فلزات مورد مطالعه بسیار بیشتر است. همچنین مطابق این نتایج مشخص شد که سبزی‌های مختلف میزان جذب روی متفاوتی دارند. به نحوی که شاهی (39/68 ± 135/71 میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشترین مقدار جذب روی را نشان داد و کمترین مقدار جذب این فلز در گشنیز (7/61 ± 24/72 میلی‌گرم بر کیلوگرم) مشاهده شد. این در حالی است که میزان روی در سبزی‌های شوید، جعفری و تره اختلاف آماری معنی‌داری را نشان نداد ($p>0/05$). همچنین مطابق این شکل، در بین سبزی‌های مورد مطالعه، شوید بیشترین میزان جذب سرب (1/95± 9/28 میلی‌گرم بر کیلوگرم) و تره کمترین میزان جذب (3/33 ± 2/35 میلی‌گرم بر کیلوگرم) را داشت و در مورد بقیه سبزی‌ها، مقدار سرب اختلاف آماری معنی‌داری را نشان نداد ($p>0/05$).

در مورد مقدار کادمیوم، در تمام نمونه‌ها اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده نشد و مقدار آن نیز از حد مجاز تعیین شده توسط استاندارد (0/9 – 1/5میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) بالاتر نبوده است (شکل 2-ب).

مطابق نتایج به دست آمده در شکل 2-ب، سبزی جعفری بیشترین میزان و تره کمترین مقدار کبالت موجود را داشتند (به ترتیب0/21 ± 1/08 و 0/63 ± 0/55 میلی‌گرم بر کیلوگرم). البته مقدار کبالت در سبزی‌های گشنیز و شاهی نیز، اختلاف آماری معنی‌داری را با جعفری نشان ندادند ($p>0/05$). همچنین سه سبزی شوید، شاهی و گشنیز و سه سبزی شوید، شاهی و تره نیز از نظر مقدار این فلز، اختلاف آماری معنی‌داری با هم نداشتند ($p>0/05$).

به علاوه مطابق این نتایج، سبزی‌های مختلف از نظر مقدار نیکل اختلاف آماری معنی‌داری را نشان دادند و مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که فلز نیکل در شاهی بیشترین (1/05 ± 3/93 میلی‌گرم بر کیلوگرم) و در جعفری کمترین مقدار (0/72 ± 0/44 میلی‌گرم بر کیلوگرم) را داشته است. سه سبزی دیگر، میزان نیکل تقریباً یکسان را (حدود 0/23-0/27 میلی‌گرم بر کیلوگرم) نشان دادند (شکل 2-ب).



شکل 2. اثر نوع سبزی بر میزان فلزات سرب و روی (الف) و فلزات کبالت، نیکل و کادمیوم (ب) در سبزی‌های مورد مطالعه

• بحث

مطابق نتایج جدول 1، روش خاکسترگیری مرطوب جهت هضم مواد آلی ، بالاترین کارایی را در اندازه‌گیری مقدار فلزات سرب و روی، نشان داد که احتمال می‌رود این امر به دلیل سوزاندن مواد آلی با شعله مستقیم و سپس در کوره الکتریکی و افزودن اسید برای اطمینان از هضم کامل آن، باشد.

به علاوه طبق نتایج به دست آمده، مشخص شد که ترکیب اسیدهای مختلف مورد استفاده تأثیری در اندازه‌گیری میزان فلزات سنگین مورد مطالعه در سبزی‌های مورد نظر ندارد.

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

به‌طوری‌که نیتریک اسید به تنهایی قادر است عمل هضم مواد آلی را انجام دهد. البته این نتیجه می‌تواند برای بررسی فلزات سنگین در مواد غذایی مختلف، متفاوت باشد. برای مثال مواد غذایی با محتوای چربی و پروتئین بالا همانند گوشت و شیر، نیاز به هضم بیشتر مواد آلی داشته و استفاده از ترکیب اسیدهای مختلف در هضم مواد آلی آن‌ها مؤثرتر از یک نوع اسید است. اما در مورد سبزی‌ها، به دلیل نداشتن محتوای چربی و پروتئین بالا، نیازی به ترکیب چند اسید مختلف نیست و نیتریک اسید به تنهایی برای این منظور کارایی لازم را دارد. همچنین مطابق نتایج جدول 1، مشخص شد که استفاده از پراکسید هیدروژن نیز در عمل هضم مواد آلی، بی‌تأثیر بوده است. در این زمینه Manutsewee و همکاران در سال 2007 که میزان عناصر مس، کادمیوم و روی را در عضله ماهی اندازه‌گیری کردند، نیز گزارش دادند که پراکسید هیدروژن فقط در استخراج فلز مس اثر مشخص و معنی‌داری داشته است (9). به علاوه مطابق نتایج این جدول، اعمال روش فراصوت به عنوان یک روش کمکی نوین در مورد تعیین مقدار فلز سرب نسبت به روش‌های هضم با اسیدهای مختلف اختلاف آماری معنی‌داری را نشان نداد و در مورد فلز روی نیز کمترین کارایی را داشت. این در حالی است که Ruiz-Jiménez و همکاران در سال 2003 در تحقیقی برای بررسی کارایی روش فراصوت در استخراج کادمیوم و سرب از گیاهان، نشان دادند که امواج فراصوت روش کمکی مناسبی برای استخراج این فلزات سنگین است. آن‌ها همچنین این روش را از نظر زمان بسیار به صرفه‌تر از روش مایکروویو دانستند (12). از طرفی Aleixo و همکاران در سال 2004، عنوان کردند که برای ایجاد کاویتاسیون و کارایی مناسب روش حمام فراصوت در استخراج فلزات سنگین از مواد غذایی، حداقل باید از فرکانس 3±47 کیلوهرتز به مدت حداقل 5 دقیقه استفاده شود (11). همچنین از آنجا که اعمال شدت و زمان فرایند فراصوت و انتخاب غلظت اسید به نوع ماده غذایی بستگی دارد (11)، نمی‌توان از یک روش واحد برای تمامی مواد غذایی استفاده نمود. بنابراین برای هر ماده غذایی حتماً باید بهینه‌سازی شرایط اعمال امواج فراصوت (فرکانس، شدت اعمال امواج، زمان، نوع و موقعیت پروب و ...) انجام گیرد (12) و نتایج پژوهش‌هایی که با تکیه به تحقیقات قبلی انجام شود، قابل مقایسه با نتایج حاصل از پژوهش‌های دیگران نمی‌باشد.

به‌طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده، در این تحقیق، روش کوره الکتریکی به عنوان روشی مناسب برای هضم مواد آلی نمونه‌های سبزی انتخاب گردید.

از نظر تأثیر مناطق مختلف کشت بر میزان سرب موجود در نمونه‌ها، منطقه راه‌آهن و سپس مناطق دیزج و کوشکن، به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار سرب را داشتند. همچنین مناطق کوشکن و دیزج از نظر مقدار فلز سرب اختلاف آماری معنی‌داری را نشان ندادند (شکل 1- ب). اما مساله مهم این است که مقدار سرب در هر سه منطقه از میزان مجاز تعیین شده ملی و بین‌المللی (1/8-2/5 میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) بالاتر بود. مطابق شکل 3، منطقه راه‌آهن از سه طرف (کمربندی جنوبی، اتوبان زنجان-تبریز و جاده بیجار) و کوشکن از یک طرف (جاده قدیم زنجان-میانه) مجاور جاده‌های اصلی و پرتردد شهر زنجان هستند و منطقه دیزج بالا از جاده اصلی فاصله دارد. از آنجایی که بخش زیادی از آلودگی به سرب، ناشی از وجود این فلز در سوخت وسایل نقلیه می‌باشد، نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر کاملاً قابل انتظار می‌باشد. در اطراف منطقه راه‌آهن، کمربندی جنوبی، آزادراه زنجان-تبریز و ایستگاه راه‌آهن قرار دارند. در جنوب این منطقه نیز شهرک روی که مجتمع کارخانجات روی در آن قرار دارند، واقع شده است که از نظر توپوگرافی بالاتر از این ناحیه قرار دارد. در این شهرک مقادیر زیادی کیک فیلتر حاوی فلزات سنگین سرب، روی، کادمیوم، نیکل و کبالت به صورت تلنبار شده وجود دارد (13). در نتیجه مقدار بیشتر فلزات سنگین در منطقه راه‌آهن، قابل توجیه است. همان‌طور که طبق نتایج به دست آمده، منطقه راه‌آهن از دو منطقه دیگر مقدار بیشتری از فلزات کبالت، نیکل و کادمیوم را نشان داد (شکل 1-الف و ب).

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

شکل 3. نقشه جاده‌های اطراف مناطق مورد مطالعه

بالاتر بودن فلز روی در تمام نمونه‌های سبزی نسبت به بقیه فلزات (شکل 2- الف) با نتایج گزارش شده توسط Sharma و همکاران که در سال 2009 میزان برخی از فلزات سنگین را در سبزی‌های یکی از فروشگاه‌های شهر اوربان در هند بررسی کردند، مطابقت دارد (8). همچنین با نتایج به دست آمده توسط بیگدلی و سلیسپور که در سال 2008 میزان فلزات سنگین در سبزی‌های آبیاری شده با رودخانه فیروزآباد شهر ری که آلوده به فاضلاب‌های صنعتی بود را مورد مطالعه قرار دادند (5)، ناظمی که در سال 2012 غلظت فلزات سنگین را در سبزی‌های مختلف شهرستان شاهرود بررسی کرد (1)، Bempah و همکاران که در سال 2012 میزان فلزات سنگین را در برخی از سبزی‌های کشور غنا بررسی کردند (14)، Hao و همکاران که در سال 2009 غلظت فلزات سنگین را در چند نمونه سبزی در کشور چین اندازه‌گیری کردند (15) و مشخص شد که مقدار فلز روی در نمونه‌های سبزی از بقیه فلزات بیشتر بوده است، هماهنگی دارد. همچنین نتیجه تحقیق حاضر نشان می‌هد که سبزی‌های مختلف، میزان جذب روی متفاوت دارند که با نتایج حاصل از پژوهش Yadav و همکاران در سال 2013 که نشان دادند سبزی‌های مختلف می‌توانند با مقادیر متفاوتی از فلزات سنگین آلوده شوند (4)، مطابقت دارد. اما نکته مهم‌تر این است که در تحقیق حاضر، میزان فلز روی در تمام نمونه‌ها (به جز شاهی)، از میزان مجاز 50 میلی‌گرم بر کیلوگرم بالاتر نبوده است. این امر از آنجا حائز اهمیت است که اخیراً فعالیت کارخانه‌های سرب و روی در شهر زنجان بسیار مورد بحث بوده است.

از نظر تجمع فلز سرب در سبزی‌های مختلف، نتایج شکل 2 - الف، نشان می‌دهد که شوید بیشترین میزان جذب سرب (1/95± 9/28 میلی‌گرم بر کیلوگرم) و تره کمترین میزان جذب (3/33 ± 2/35 میلی‌گرم بر کیلوگرم) را داشته و در بقیه سبزی‌ها، میزان جذب سرب، اختلاف آماری معنی‌داری را نشان نداده است ($p<0/05$). این یافته‌ها با نتایج به دست آمده توسط تکدستان و شهریاری در سال 1380 و ناظمی در سال 1389 که به ترتیب میزان برخی از فلزات سنگین را در سبزی‌های استان اصفهان و شهرستان شاهرود بررسی کردند (16، 1)، تا حدودی مطابقت دارد. به‌طوری‌که در بررسی‌های انجام شده مشخص شد که مقدار سرب در نمونه‌های تره از بقیه سبزی‌های مورد مطالعه کمتر بوده است. اما بر خلاف نتیجه تحقیق حاضر، در یافته‌های آن‌ها، میزان این فلز در سبزی‌های گشنیز، جعفری و شاهی اختلاف آماری معنی‌داری داشته و به ترتیب میزان مقادیر بیشتری را نشان دادند. در سال 2011، رمضانی و همکاران که مقدار فلزات سنگین را در دو سبزی پیاز و شوید در شهر خوزستان اندازه‌گیری کردند، نیز به این نتیجه رسیدند که میزان فلز سرب در این سبزی‌ها از حد مجاز تعیین شده توسط استاندارد کدکس بیشتر است (17). اما نتایج تحقیق حاضر با نتایج به دست آمده توسط

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

گیویان‌راد و همکاران در سال 1390 که میزان فلزات سنگین کادمیوم و سرب را در سبزی‌های کاهو، نعناع و تره کشت شده در اراضی مختلف جنوب تهران اندازه‌گیری کردند و به این نتیجه رسیدند که در مورد سرب بین نمونه‌های مختلف، اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده نشده است (18)، مطابقت ندارد. البته این امر احتمالاً به دلیل مشابه نبودن تمامی سبزی‌های مورد مطالعه تحقیق حاضر با تحقیق مذکور است. اما نکته قابل توجه این است که در تمام نمونه‌ها، میزان سرب از حد تعیین شده توسط استانداردهای ملی و بین‌المللی (2/5 -1/8میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) بسیار بالاتر است که با توجه به آثار مضر سرب بر سلامتی و به ویژه تأثیر منفی آن بر رشد جسمی و فکری کودکان، این امر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همسو با یافته‌های مطالعه حاضر شعبانخانی و همکاران نیز میزان عنصر سرب بیشتر از حد مجاز گزارش کرده‌اند (19). همچنین در تحقیقی که سمرقندی و همکاران در سال 1379 برای بررسی میزان فلزات سنگین سرب، کادمیوم، نیکل و کروم در سبزی‌های حومه شهر همدان انجام دادند، مشخص شد که در میان فلزات، فقط مقدار سرب از حد مجاز بالاتر بوده است (20). در تحقیق انجام شده توسط Huang و همکاران در سال 2014 که سبزی‌های یکی از شهرهای کشور چین را مورد مطالعه قرار دادند نیز آلودگی به سرب در بیشتر سبزی‌ها بیش از حد مجاز گزارش شده است (21).

همان‌طور که در شکل 2- ب مشخص شده است، در هیچ یک از نمونه‌ها مقدار کادمیوم از حد مجاز تعیین شده (0/9 – 1/5میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) بالاتر نبوده است که این نتیجه با یافته‌های مطالعه‌های مشابه به دست آمده در این زمینه هماهنگی ندارد (18، 19). همچنین با نتایج به دست آمده توسط Chizzola و همکاران در سال 2003 (6) که بیان کردند مقدار کادمیوم بیشتر به نوع گیاه بستگی دارد تا به منطقه رشد آن نیز مطابقت ندارد. تحقیقات مختلف انجام شده در این زمینه، آبیاری سبزی‌ها را با فاضلاب‌های شهری، استفاده از لجن فاضلاب شهری به عنوان کود و وارد کردن کودهای فسفاته به زمین‌های زراعی را عامل اصلی آلودگی سبزی‌ها به کادمیوم می‌دانند (20 19، 5). از آنجا که در تحقیق حاضر، کودهای مورد مصرف در هر سه منطقه مورد مطالعه از نوع فسفاته بودند، بنابراین شرایط برای همه سبزی‌ها یکسان بوده است. همچنین از آنجایی که کادمیوم تمایل شدیدی به کلراید دارد و در خاک‌های شور به‌راحتی در دسترس گیاه قرار می‌گیرد (21)، احتمالاً یکی از دلایل میزان پایین کادمیوم در نمونه‌های ارزیابی شده، می‌تواند شور نبودن خاک مناطق مورد مطالعه باشد.

مطابق نتایج به دست آمده در شکل 2 –ب، سبزی جعفری بیشترین و تره کمترین مقدار فلز کبالت را نشان دادند (به ترتیب 0/21 ± 1/08 و 0/63 ± 0/55 میلی‌گرم بر کیلوگرم). در مقالات مختلف، حد مجاز مشخصی از کبالت برای سبزی‌های خشک شده مشخص نشده است ولی این میزان برای میوه‌های خشک، 0/2-1/78 میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (22) که با در نظر گرفتن این میزان، مقدار کبالت در نمونه‌های مختلف در تحقیق حاضر، قابل قبول است.

در تحقیق حاضر، فلز نیکل در شاهی بیشترین (1/05 ± 3/93 میلی‌گرم بر کیلوگرم) و در جعفری کمترین مقدار (0/72 ± 0/44 میلی‌گرم بر کیلوگرم) را نشان داد. استاندارد ملی ایران، میزان مجاز نیکل را در سبزی‌های برگی گزارش نکرده است. اما میزان فلز نیکل در سبزی‌های مورد مطالعه در تحقیق حاضر، کمتر از حد مجاز تعیین شده توسط استانداردهای بین‌المللی و اروپایی (1/5 میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) می‌باشد (23، 22، 4).

به دلیل مشکلات جدی که فلزات سنگین برای سلامتی انسان دارند، علاوه بر شناسایی این فلزات در منابع مختلف، تعیین دقیق میزان باقیمانده‌های آن‌ها نیز بسیار ضروری به نظر می‌رسد. علاوه بر استفاده از دستگاه مناسب برای تعیین مقدار این فلزات، روش آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری بعدی، یکی از مراحل بسیار مهم می‌باشد. به این دلیل در تحقیق حاضر، برای بررسی بهترین روش هضم مواد آلی با بالاترین کارایی، روش‌های مختلف شامل هضم مواد آلی با نیتریک اسید، مخلوط نیتریک و سولفوریک اسید، مخلوط سه اسید نیتریک، سولفوریک و پرکلریک و در نهایت مخلوط نیتریک اسید و پراکسید هیدروژن انجام گرفت. از امواج فراصوت نیز به عنوان امواج کمکی در هضم مواد آلی، استفاده شد. در آخر نیز روش کوره الکتریکی مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده، روش کوره الکتریکی بهترین روش هضم مواد آلی در این تحقیق، در نظر گرفته شد.

www.SID.ir

Archive of SID

به علاوه نتایج به دست آمده برای اندازه‌گیری مقدار فلزات سنگین، نشان داد که نوع سبزی و منطقه کشت آن بر میزان فلزات سنگین، تأثیر بسزایی دارند. به‌طوری‌که مناطق مجاور کارخانه‌های سرب و روی و به ویژه مناطقی که مجاور جاده‌های پر تردد شهری هستند، حاوی مقادیر بیشتری از این فلزات هستند. در نتیجه کاشت سبزی‌های خوراکی باید دور از مناطق آلوده و پر تردد وسایل نقلیه انتخاب شود. همچنین مطابق نتایج به دست آمده مشخص شد که سبزی‌های مختلف دارای قدرت جذب متفاوتی از انواع فلزات سنگین هستند. بنابراین کاشت سبزی‌های مستعد به جذب فلزات سنگین به مقدار زیاد، مثل شوید با میزان جذب سرب بالا و سبزی شاهی با جذب بالای بیشتر فلزات سنگین و جایگزین کردن آن‌ها با سبزی‌هایی با میزان جذب کمتر از این فلزات، می‌تواند مفید واقع شود.

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

• References

1. Nazemi S. Concentration of heavy metal in edible vegetables widely consumed in Shahroud, the North East of Iran. J. of Applied Envir. and Biolog. Sci. 2012; 2: 386–391.
2. Maleki A, Alasvand Zarasvand M. Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in sanandaj, iran. The Southeast Asian J. of Tropical Med. and Pub. Health 2008; 39: 335–340.
3. Mohajeri E, Moatar F, Mahmudi M. Effect of cadmium in kidney diseases. Enviromental Sci. & Tech. 2007; 9(4): 112–115 [In Persian].
4. Yadav A, Yadav PK, Shukla DN. Investigation of heavy metal status in soil and vegetables grown in urbanarea of Allahabad, Uttar Pradesh, India. Inter. J. of Scientific and Reser. Publications 2013; 3(9): 1–7.
5. Bigdeli M, Seilsepour M. Investigation of metals accumulation in some vegetables irrigated with waste water in Shahre Rey–Iran and toxicological implications. American–eurasian J. of Agri. and Envir. Sci. 2008; 4: 86–92.
6. Chizzola R,·Michitsch H, Franz C. Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria. Euro. Food Rese. & Tech. 2003; 216: 407–411.
7. Huang Z, Pan X, Wu P, Han J, Chen Q. Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. Food Control 2014; 36: 248–252.
8. Sharma R, Agrawa M, Marshall F. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India. Food and Chem. Toxico. 2009; 47: 583–591.
9. Manutsewee N, Aeungmaitrepirom W, Varanusupakul P, Imyim A. Determination of Cd, Cu, and Zn in fish and mussel by AAS after ultrasound-assisted acid leaching extraction. Food Chem. 2007; 101: 817–824.
10. Krejpcio Z, Krol E, Sionkowski S. Evaluation of heavy metals contents in spices and herbs available on the polish market. Polish J. of Envir. Studies 2007; 16: 97–100.
11. Aleixo PC, Júnior DS, Tomazelli AC, Rufini IA, Berndt H, Kruga FJ. Cadmium and lead determination in foods by beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry after ultrasound-assisted sample preparation. Analytica Chimica Acta 2004; 51(2): 329–337.
12. Ruiz-Jiménez J, Luque-Garc´ıa JL, Luque de Castro MD. Dynamic ultrasound assisted extraction of cadmium and lead from plants prior to electro thermal atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta 2003; 480: 231–237.
13. Farhmand Kia Z, Mehrasbi MR, Sekhavatjoo MS, Hasanalizadeh Mazhar Ash, Ramezan Zadeh Z. Study of heavy metals in the atmospheric deposition in Zanjan, Iran. Iran. J. of Health & Envir. 2010; 2(4): 240–248 [In Persian].
14. Bempah CK, Boateng J, Asomaning J, Asabere SB. Heavy metals contamination in herbal plants from some Ghanaian markets. J. of Micr., Biotech. & Food Sci. 2012; 2(3): 886–896.
15. Hao XZ, Zhou DMei, Huang DQ, Canj L, Zhang HL,Wang H. Heavy Metal Transfer from Soil to Vegetable in Southern Jiangsu Province, China. Pedosphere 2009; 19(3): 305–311.
16. Takdastan A, Shahryari T. Evaluation of heavy metals in edible vegetables in Isfahan. Fourth national conference on environmental health; 2001; Nov 8; Yazd, Iran [In Persian].
17. Ramezani Z, Aghel N, Shiralipour R, Zadeh Dabbagh R. Determination of lead and cadmium content of dill (*Anethum graveolens*) and onion (*Allium Cepa* L.) cultivated in Khozestan/Iran. Iranian J. of Pharma. Sci. 2011; 7: 197–203.
18. Givianrad MH, Sadeghi T, Larijani K, Hosseini SE. Determination of Cadmium and Lead in Lettuce, Mint and Leek Cultivated in Different Sites of Southern Tehran. Food Tech. & Nutr. 2011; 8(2): 38–44 [In Persian].
19. Shabankhani B, Azadbakht M, Shokrzadeh M, Bahrami Ghane Sh. Measuring the amount of lead and cadmium in spinach and radish city of Sari in the fall of 1378. J. of Mazandaran University of Med. Sci. 2001; 11(30): 27–30 [In Persian].
20. Samarghandi MR, Karimpoor M, Sadri GhM. A study of hamadan's vegetables' heavy metals irrigated with water polluted to these metals, Iran, 1996. J. of Sabzevar University of Med. Sci. 2000; 7(1): 45–53 [In Persian].

www.SID.ir

Archive of SID

21. Mohajer R, Salehi MH, Mohamadi J, Tumanian N, Emami MH. The impact of fertilizers containing heavy metals on human health and the pathways of these metals in the food chain. First congress challenges of fertilizers in Iran; 2010; March 10–12; Tehran, Iran [In Persian].

22. Altundag H, Tuzen M. Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP–OES. Food Chem Toxicol. 2011; 49: 2800–2807.

23. Amin N, Hussain A, Alamzeb S, Begum S. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. Food Chem. 2013; 136: 1515–1523.

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

www.SID.ir

Archive of SID

Heavy Metals' Measurement in Some Edible Vegetables of Farms around Zanjan City Using Novel Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer Technique

Fotovat A.R[1], Labbafi M[2], Zarringhalami S[3]*

1- M.Sc of Food Science and Technology, Aras International Campus, University of Tehran, Iran

*2- *Corresponding author: Associated Prof, Dept. of Food Science and Technology, Aras International Campus, University of Tehran, Iran. Email: mlabbafi@ut.ac.ir*

3- Assistant Prof, Dept. of Food Science and Technology, Faculty of agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Received 8 Dec, 2015 **Accepted 11 Apr, 2016**

Background and Objectives: Seemingly no research has investigated so far to heavy metals determination in leafy vegetables widely consumed in Zanjan city using inductively coupled plasma (ICP) spectrometer. Therefore, the objective of present research was determine heavy metals contents (Zn, Pb, Cd, Co, Ni) in some selected leafy vegetables widely consumed in Zanjan city (Dill, leek, Coriander, Parsley and Cress) from three major cultivation areas (Rah Ahan, Dizaj Bala and Kushkan).

Materials and Methods: For more accurate results four pre-treatment methods (wet ashing with electrical furnace, acid leaching method and ultrasound-assisted acid leaching) and inductively coupled plasma (ICP) spectrometry were evaluated.

Results: Obtained results show that wet ashing is the effective method among other pre-treatment procedures. According to the obtained results about heavy metals measurement the level of these metals depended on the type of vegetable and different cultivation areas, so Rah Ahan region showed the highest contamination. Among evaluated heavy metals only the level of the Pb in all samples was higher than permissible levels recommended by standards (1.8-2.5 mg/Kg). The maximum and minimum concentrations of Pb were exhibited by Dill (9.28±1.95 mg/Kg), and leek (2.35±3.33 mg/Kg), respectively. The mean Ni, Cd and Co concentrations in vegetable samples varied from 0.44-3.93 mg/Kg, 0.1-0.2 mg/Kg and 0.5-1.08 mg/Kg, respectively, which were lower than the recommended safe limits. In the case of Zn, all of samples except Cress showed the concentration levels below the acceptable tolerance level (50 mg/Kg).

Conclusion: In general it can be concluded that pretreatment methods, both vegetable and cultivated area could be helpful in determining the amount of heavy metals pollution. Considering the importance of accurate determination of these metals, these factors should be considered.

Keywords: Heavy metals, Inductively coupled plasma, Leafy vegetables, Zanjan

Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir at 12:10 IRST on Sunday February 19th 2017

www.SID.ir