# بررسی سطح فلز سمی کادمیوم در شیرهای مصرفی شهر تهران به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله A.A.S. (FL)

**دکتر مهشید افشار**
دانشیار گروه پزشکی قانونی و طب کار
دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی تهران

**دکتر اقبال طاهری**
دکترای داروسازی (سم‌شناس)

**دکتر مرجان زاغ**
کارشناس دارویی

## خلاصه

فلزات سنگین از جمله کادمیوم از مهمترین سمومی هستند که از طرق مختلف چون آب، خاک و هوا در طبیعت گسترده شده، وارد چرخه غذائی می‌شوند. با توجه به اثرات تجمعی و زیان آور کادمیوم در بدن انسان که حتی در مقادیر اندک و تماسهای کم باعث آسیبهای کلیوی، استخوانی و قلبی عروقی می‌گردد، تعیین مقدار آن در مواد غذایی بخصوص شیر که یکی از پرمصرف ترین آنهاست، الزامی به نظر می‌رسد. لذا در این بررسی اقدام به اندازه گیری میزان این فلز در شیرهای مصرفی سطح شهر تهران شده است.

به منظور اجرای پروژه تعداد ۱۸۰ نمونه شیرگاو کارخانجات توزیع کننده شیر و گاوداریهای اطراف تهران در هشت گروه (A, B, C, D, E, F, G, H) موردآزمایش قرار گرفت.

برای تعیین مقدار از روش جذب اتمی بدون شعله[1] بهره جستیم و داده‌های آماری با روش SPSS مورد بررسی قرار گرفت که بالاترین میانگین غلظت کادمیوم مربوط به نمونه‌های گروه A (۰/۰۰۴ PPm) چهار برابر حد استاندارد و کمترین میانگین مربوط به نمونه‌های گروه G (۰/۰۰۱ PPm) و در حد استاندارد تعیین شد. مُد مقادیر نیز از گروه B در حدود ۰/۰۰۸PPm بدست آمد. علل بالا بودن میانگین غلظت کادمیوم در نمونه های شیر نسبت به حد استاندارد می‌تواند به دلایل زیر باشد:

۱ـ امکان آلوده شدن آب گاوداریها. ۲ـ امکان آلوده شدن غذای دامها. ۳ـ امکان ایجاد آلودگی در کارخانه بخصوص طی مراحل بسته‌بندی. ۴ـ نزدیکی دامداریها به مراکز آلوده کننده صنعتی که بطور غیرمستقیم باعث آلودگی شیر دامها می‌شوند.

با این گونه بررسیها می‌توان با تشخیص بموقع سموم در شیرهای مصرفی اقدام به پیشگیری و چاره جوئی اساسی در رابطه با سلامت جامعه نمود.

**کلیدواژه‌ها:** فلزات سنگین، کادمیوم، شیر، سمیت، اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله A.A.S.(FL)

۱- *Flameless Atomic Absorptian Spectrophotomerty*

## مقدمه

در سالهای اخیر تحقیقات فراوانی در زمینه تغذیه انسان انجام گرفته است. در این میان بررسی روی شیر که یکی از پرمصرف‌ترین مواد غذائی است از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. شیر ممکن است تحت شرایط خاصی از قبیل آلودگی آب و غذای دامها طی مراحل شیردوشی، ضمن مصرف داروهای دامی و بالاخره نزدیکی دامداریها به مراکز صنعتی و فاضلابهای مربوطه، به سموم مختلف از جمله فلزات سنگین و بخصوص کادمیوم آلوده گردد. فلزات سمی در شیر تجمع یافته، به راحتی وارد بدن انسان می‌گردند (۱).

کادمیوم فلزی است که در طبیعت حضور دائم دارد بطوریکه در پوسته زمین به مقدار جزئی موجود است و در هوای آلوده گاهی تا ۰/۴ میلی‌گرم در متر مکعب و در خاک آلوده بیشتر از ۱۶۰ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد. بنابراین به راحتی وارد محیط زیست انسان و چرخه غذایی می‌شود. این فلز به علت تجمع در گیاهان پهن برگ از جمله تنباکو می‌تواند از طریق کشیدن سیگار وارد بدن انسان شود و حتی در دوران بارداری با عبور از بند ناف می‌تواند مشکل لب شکری را باعث گردد.

جذب این فلز سمی از راههای متعارف و دفع آن از طریق شیر، بزاق، ادرار و مدفوع انجام می‌گیرد.

تجمع کادمیوم در کبد، کلیه، استخوان و عضلات گاهی تا چندین ده سال ادامه یافته، باعث نارساییهای کلیوی از جمله آسیب سلولهای توبولار و گلومرولها و اختلال در بازجذب پروتئین، گلوکز و آمینواسیدها می‌شود. مهمترین اثر سوء کادمیوم اتصال به گروه فعال متابولیکی آنزیمهاست که در نهایت موجب بروز عوارض سمی گسترده‌تر در بدن می‌گردد. این فلز می‌تواند استئوپروزیس و استئومالاسی و اختلال در جذب ویتامین D و کلسیم ایجاد نماید که منجر به بیماری فریاد از درد[۱] می‌شود همچنین کادمیوم می‌تواند در رقابت با فلز روی و مس جانشین آنها شود (۴و۳و۲).

در جهان مطالعات زیادی در زمینه شناسایی و اندازه‌گیری کادمیوم به انجام رسیده است.

در سال ۱۹۹۰ در انگلستان *(Lavi, N.)* با استفاده از روش فعالسازی نوترونی میزان کادمیوم و چند فلز دیگر را در شیر بررسی نمود (۵). در سال ۱۹۹۱ *(Schwartz, T.)* در آلمان میانگین غلظت این فلز را در شیر و *(Smith, R.)* در کانادا میانگین آنرا در شیر گاوهای نژاد هلشتاین مورد بررسی قرار

---

۱- *Ilai-Ilai disease*

دادند (۶). در سال ۱۹۹۲ نیز در مکزیک طی ۶ ماه مطالعه بر روی شیر میانگین کادمیوم کمتر از ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر بدست آمد.

در سال ۱۹۹۴ در تایوان با استفاده از روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله غلظت کادمیوم را در ۱۰۷ نمونه شیرخام اندازه‌گیری نمودند که در نتیجه غلظت میانگین ۰/۴۴ نانوگرم در میلی‌لیتر بدست‌آمد. در همین‌سال تحقیق‌دیگری توسط (*Lorek,E.* و *Barczak,M.* و *Brolik,K.*) در لهستان بر روی حضور کادمیوم در شیر، آب و غذای دامها به انجام رسید (۷).

ما در این تحقیق به منظور بررسی میزان کادمیوم در شیر، بر روی ۱۸۰ نمونه شیر خام گاوداریهای اطراف تهران و شیرهای پاستوریزه شهر تهران، در مدت یکسال و نیم به مطالعه پرداختیم. این اندازه‌گیری به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله انجام گرفت[1] (۸).

## بخش تجربی

### نمونه‌گیری:

به منظور تعیین سطح فلز کادمیوم در شیر، حدود ۱۲۰ نمونه از انواع شیرهای کارخانه‌ای شهر تهران (گروهها با حروف *A*، *B*، *C*، *D*، *E*، *F* و *H* مشخص گردیدند) و ۶۰ نمونه از شیر گاوداریهای اطراف تهران (گروه *G*) که تمامی آنها در سطح شهر تهران عرضه می‌گردند طی مدت یک سال و نیم جمع‌آوری شده، مورد آزمایش قرار گرفتند.

جهت تعیین تعداد نمونه لازم از رابطه $n = \frac{z^2 \delta^2}{d^2}$ استفاده شد. در این فرمول: $n$ = تعداد نمونه‌ها، $z$ = عدد ثابت، $\delta$ = واریانس و $d$ = انحراف معیار می‌باشد.

### روش شناسائی:

از بین روشهای مختلف آنالیز دستگاهی، روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله به دلیل صحّت و دقّت بالای آن، بکار گرفته شد.

دستگاه مورد استفاده مدل *G 670* ساخت کارخانه *Shimadzu* ژاپن بود.

### مواد و محلولهای موردنیاز:

- پودر *APDC* (آمونیوم پیرولیدین دی‌کربوکسیلیک اسید)
- اسید نیتریک غلیظ
- اسید سیتریک ۱۰ درصد
- آمونیاک غلیظ
- برموکرزول کرین الکلی ۱ درصد
- بوتیل استات نرمال

---

۱- *Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry*

ـ کادمیوم خالص فلزی جهت تهیه استاندارد کلیه مواد بکار رفته محصول کارخانه (Merck) آلمان با درجه خلوص بالا بوده‌اند.

## روش کار

نخست حجم معینی از نمونه شیر (۳میلی‌لیتر) در بن ماری خشک شده، در اتوو ۱۰۵ درجه سانتیگراد عاری از رطوبت گردید. سپس داخل کپسول روی شعله حرارت داده شده، بعد در کوره الکتریکی ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خاکستر گردید. خاکستر در اسید نیتریک به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده شد و حاصل آن در ارلن‌های ۲۰۰ میلی‌لیتری صاف گردید. سپس ۱۰ میلی‌لیتر اسید سیتریک ۱۰ درصد به عنوان تامپون اضافه شده، به ازاء هر ۱۰ میلی‌لیتر محلول، ۲ قطره برموکرزول الکلی ۱ درصد افزوده، با آمونیاک غلیظ به $PH = 5/4$ رسید. سپس به کلیه ارلن‌ها ۵ تا ۱۰ میلی‌لیتر محلول APDC ۲ درصد اضافه شد و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه تکان داده شدند و فلز کادمیوم با APDC بصورت کمپلکس درآمد. بعد از آن ۵ تا ۱۰ میلی‌لیتر محلول بوتیل استات نرمال افزوده، دوباره محلولها تکان داده شدند. در این مرحله کمپلکس تشکیل شده در مرحله قبلی به فاز آلی منتقل گردید.

در حین عمل نسبت به تهیه محلولهای بلانک و استانداردهای کار به ترتیب با غلظتهای ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ میکروگرم در میلی‌لیتر اقدام گردید که مانند نمونه موردآزمایش مورد بررسی قرار گرفتند.

## رسم منحنی کالیبراسیون

محلولهای حاصل را به قیف دکانتاسیون اسیدواش منتقل نموده فازمائی را دور ریخته و فاز آلی حاوی کمپلکس کادمیوم در سل‌های مخصوص دستگاه جذب اتمی ریخته شد که دستگاه بطور اتوماتیک از بلانک و استانداردها برداشته، ابتدا خود را با بلانک صفر نمود و سپس استانداردها خوانده شده، منحنی مربوطه رسم گردید. بعد از رسم منحنی کالیبراسیون نمونه‌ها بصورت اتوماتیک توسط دستگاه برداشته شده، با استفاده از منحنی، میزان آنها برحسب میکروگرم در میلی‌لیتر محاسبه گردید (۹).

آخرین مرحله، انجام محاسبات با استفاده از رابطه زیر می‌باشد:

$$PPm = \frac{\text{مقدار بوتیل استات نرمال برداشته شده} \times \text{عدد خوانده شده برحسب میکروگرم}}{\text{گرم شیر گاو}} = \frac{\text{میکروگرم}}{\text{گرم}}$$

تمامی غلظتهای کادمیوم با استفاده از رابطه ذکر شده، برحسب PPm بدست آمدند.

**بررسی داده‌ها**

جامعه موردمطالعه، شیرهای مصرفی شهر تهران است که از نظر صفت کادمیوم بررسی شده‌اند. نتایج آماری بدست آمده توسط نرم‌افزار *SPSS* برای هر دسته شیر موردمطالعه قرار گرفت (۱۰).

## نتایج

با استفاده از جدول زیر نتایج بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت:

| متغیر | میانگین | می‌نیمم | ماکزیمم | تعداد کل |
|---|---|---|---|---|
| *A* | ۰/۰۰۴ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۷ | ۱۸۰ |
| *B* | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۸ | ۱۸۰ |
| *C* | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۶ | ۱۸۰ |
| *D* | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۷ | ۱۸۰ |
| *E* | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۳ | ۱۸۰ |
| *F* | ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۶ | ۱۸۰ |
| *G* | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۳ | ۱۸۰ |
| *H* | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۳ | ۱۸۰ |

**جدول ۱ ـ توزیع فراوانی فلز کادمیوم در شیرهای تحت مطالعه (تهران ۱۳۷۴)**

## بحث

پس از بدست آوردن اطلاعات و بررسی آماری آنها و رسم نمودارهای خطی مربوط به توزیع مقدار کادمیوم و مقایسه با مقدار استاندارد آن در شیر (۰/۰۰۱ *PPm*)، مشاهده شد در نمونه‌های شیر گروه *A* که به صورت شیرهای باز در سطح وسیعی از مرکز شهر تهران توسط فروشگاههای لبنیات عرضه می‌شوند، مقدار این فلز نسبت به سایر شیرها بالاتر و در حدود ۰/۰۰۴ *PPm* یعنی ۴ برابر حد استاندارد است. (۱۱)

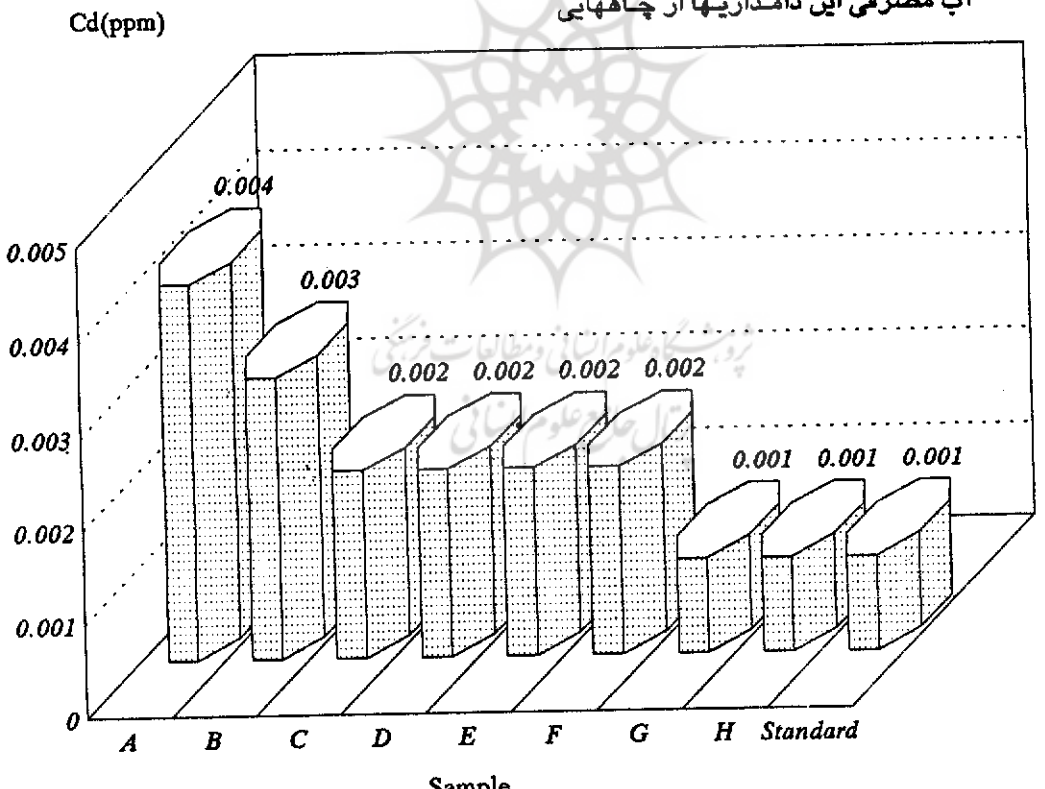
این شیرها از دامداریهایی که در حوالی مراکز صنعتی هستند جمع‌آوری و توزیع می‌گردند و آلودگی حاصل از این مراکز عامل مهمی در بالا بودن مقدار کادمیوم نمونه‌های این گروه محسوب می‌شود.

از میان کلیه نمونه‌های جمع‌آوری شده،

میانگین کادمیوم در شیرهای گروه H و نیز شیرهای بدست آمده از گاوداریهای اطراف تهران (گروه G) که در سطح شهر عرضه می‌گردند، دارای کمترین مقدار و در حد استاندارد یعنی ۰/۰۰۱ PPm می‌باشند. شیرهای گروه H از دامداریهای حومه اراک تهیه می‌شوند که بدور از مراکز آلوده کننده صنعتی قرار دارند. این مسأله در مورد گاوداریهای اطراف تهران که نمونه‌های گروه G از آنها جمع‌آوری گردیده‌اند نیز صدق می‌نماید (نمودار ۱).

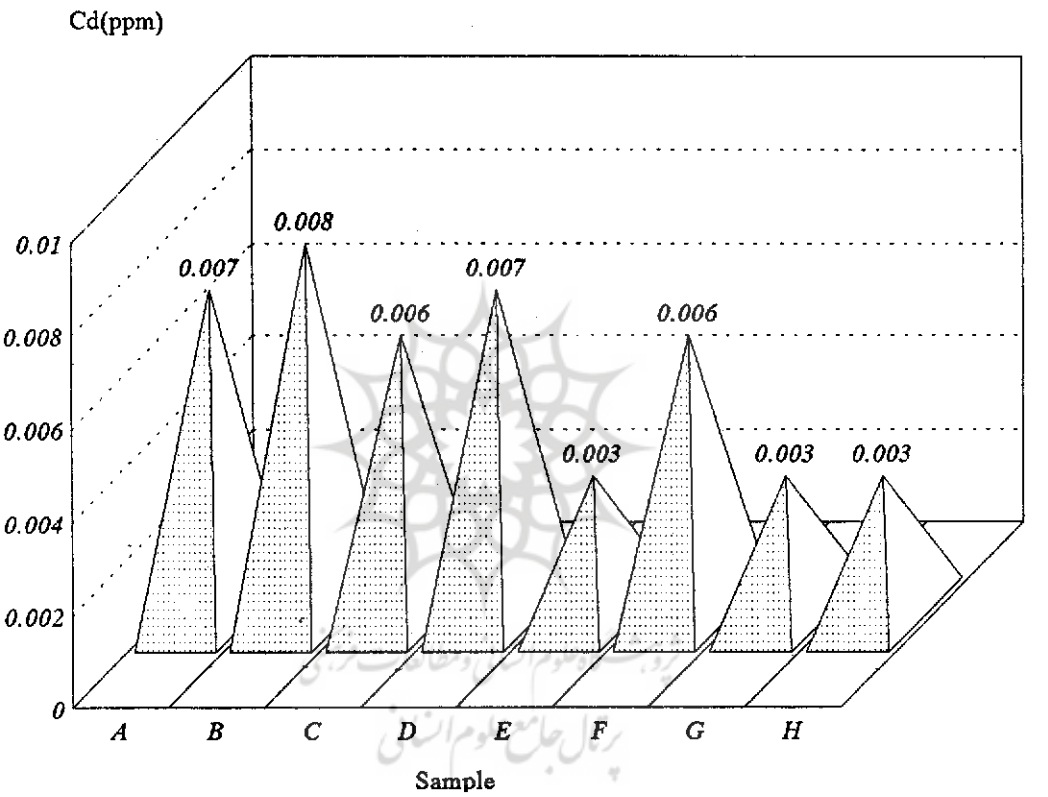
آب مصرفی این دامداریها از چاههایی است که در حومه دامداری حفر شده، به صورت اختصاصی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند. طریقه شیردوشی گاوها نیز تماماً به روش صنعتی می‌باشد که این مسائل نقش مهمی را در پایین بودن میانگین کادمیوم در این شیرها به عهده دارند.

بعد از گروههای G و H، گروههای D, C, E و F با میانگینی حدود ۲ برابر حد استاندارد یعنی ۰/۰۰۲ PPm و سپس گروه B با میانگین حدود ۳ برابر حد استاندارد قرار دارند (نمودار ۱).




**نمودار ۱ ـ مقایسه میانگین غلظت کادمیوم در تمام نمونه‌های شیر و مقایسه آنها با استاندارد.**

از نظر بالاترین مقدار بدست آمده (*Mod* یا *Max*) این فلز در شیر می‌توان به گروه *B* اشاره نمود که دارای میانگین *PPm* ۰/۰۰۸ یعنی ۸ برابر حد استاندارد است (نمودار ۲).




**نمودار ۲ ـ مقایسه ماکزیمم کادمیوم موجود در نمونه‌های شیر**

در این پروژه دسته‌بندی دیگری نیز انجام شده است که در آن میانگین کادمیوم موجود در شیرهای بسته‌بندی شده و غیربسته‌بندی شده، با میانگین استاندارد مقایسه شده‌اند (نمودار ۳).

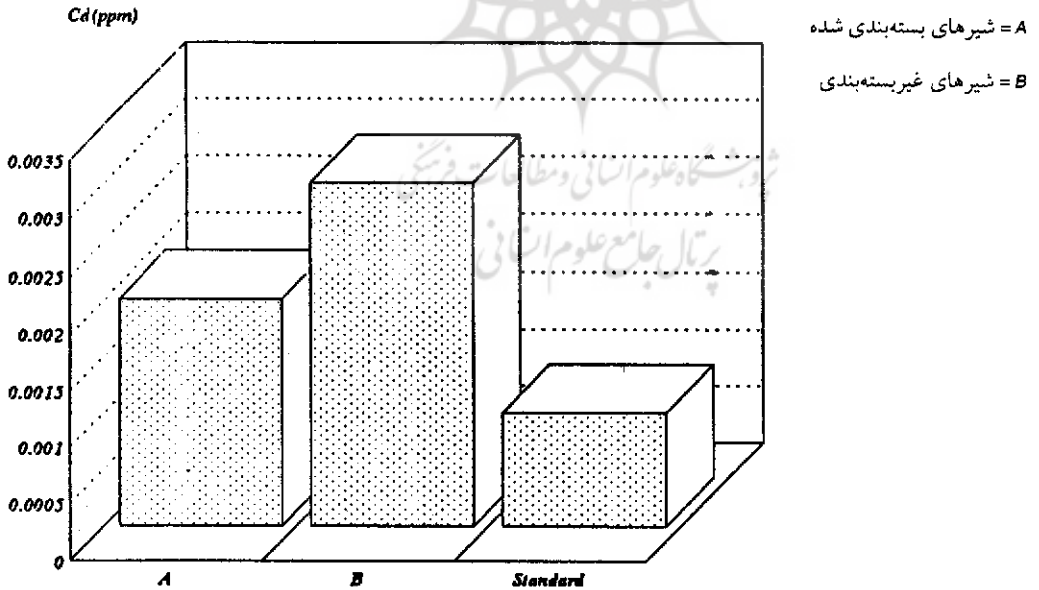
هر چند که میانگین در شیرهای باز بیشتر از شیرهای بسته‌بندی است، ولی بطور کلی هر دو از حد استاندارد بالاتر هستند. یکی از مصادیق مهم بالا بودن میانگین کادمیوم در شیرهای باز، آلودگی نسبتاً زیاد در نمونه‌های گروه A می‌باشد.

با توجه به بررسیهای انجام گرفته می‌توان به علل بالا بودن میانگین غلظت کادمیوم در برخی نمونه‌های شیر متعلق به کارخانه‌های گوناگون نسبت به حد استاندارد پی برد که عبارتند از:

۱ـ امکان آلوده شدن شیر در محل تولید یعنی دامداریها،

۲ـ امکان ایجاد آلودگی در کارخانه، بخصوص طی مراحل بسته‌بندی،

۳ـ نزدیکی دامداریها به مراکز آلوده‌کننده صنعتی، به عنوان مثال گیاهانی که خوراک دامها می‌شوند می‌توانند تحت تأثیر آلودگیهای ناشی از این مراکز (آلودگی آب، خاک و هوا) قرار گیرند.




**نمودار ۳ ـ مقایسه میزان کادمیوم در شیرهای بسته‌بندی شده و غیربسته‌بندی شده.**

## منابع


1 _ Food chain relationship of cu and cd oikos. 1982; 38: 108-117.

2 _ Kaizu, K.; Kidney Disease Caused by Heavy Metals. Nippon-Niaka-Gakkai-Zasshi, 1994, 83(10): 1758-1761.

3 _ Gosselin, Smith, Hodge; Clinical Toxicology of Commercial Products, 5th Edition, Williams of Wilkins. Baltimore/London, 1984, III: 77-84.

4 _ Thomas A. Gossel & J. Douglas Bricker; Principles of Clinical Toxicology, Ravenpress, NewYork, 1984, 161-163.

5 _ Lavi, N. MD. Ph.D. et al; Neutron Activation Analysis of cd in England, J. Dairy Sci., 1994 Apr., 77(4): 945-949.

6 _ Smith, R, et al; Determination of cd in Cow Milk in Canada, J. Anim. Sci., 1994 Oct., 69(10): 4088-4096.

7 _ Brolik, K., Braczak, M., Lorek, E.; Determination of cd in Milk, Water and Food of Cow in Poland. Arch, Latinoma, Nutr., 1994 Dec., 42(4): 136-139.

۸ـ داگلاس اسکوگ، دونالد وست، «اصول تجزیه دستگاهی»: چاپ دوم ـ مرکز نشر دانشگاهی ۱۳۶۹، ترجمه عبدالرضا سلاجقه و همکاران جلد اول ـ صفحات ۱۳۸ـ۱۵۲.

9 _ Ipcs/Environmental Health Criteria 1993, 134-135.

۱۰ـ راهنمای نرم‌افزار Spss/Pc+، چاپ اول ـ انتشارات مرکز انفورماتیک، ۱۳۷۳.

11_ Joint FAO/WHO Food standards, March 1987, 17-23.


پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی