DOI:10.22092/VJ.2020.351537.1757
شماره ۱۳۳ زمستان ۱۴۰۰
تحقیقات دامپزشکی و فرآورده های بیولوژیک

ارزیابی میزان دسته‌ای از سموم ارگانوکلره، ارگانوفسفره و سرب در شیر پاستوریزه و خام توزیعی در شهر اصفهان

• **وحید نعمان (نویسنده مسئول)**
بخش تحقیقات بیماریهاي انگلي دامی، موسسه تحقیقات واکسن و سرم سازي رازي، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزي، کرج، ایران

• **محسن راستی**
بخش تحقیقات علوم دامی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران

• **محمدرضا حیدری**
بخش تحقیقات دامپزشکی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران

• **احمدرضا رنجبری**
بخش تحقیقات علوم دامی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران

• **کمال الدین علامه**
بخش تحقیقات علوم دامی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹-۰۵-۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹-۰۸-۲۶
Email: vnoaman@gmail.com

چکیده

شیر یکی از مهم‌ترین اجزای غذایی انسان است. آلودگی محیط‌زیست باعث حضور میکروآلاینده‌ها (سموم دفع آفات و فلزات سمی) در زنجیره غذایی می‌شود و غلظت این آلاینده‌ها باید به‌طور مستمر کنترل شود. هدف از این مطالعه شناسایی سطح سموم دفع آفات (ارگانوکلره و ارگانوفسفره) و باقی‌مانده سرب در شیرهای توزیع‌شده در شهر اصفهان بود. در مجموع ۳۰ نمونه شیر گاو (۲۵ نمونه شیر پاستوریزه از کارخانه‌های مختلف و ۵ نمونه شیر خام از فروشگاه‌های لبنیات سنتی) به‌صورت تصادفی جمع‌آوری و ازنظر ۵۰ نوع آفت‌کش ارگانوکلره و ارگانوفسفره رایج و سرب موردبررسی قرار گرفت. باقیمانده آفت‌کش‌ها و سرب به ترتیب با استفاده از "کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی" و " طیف بیني نشری اتمي با پلاسمای جفت شدهٔ القایي" اندازه‌گیری شدند. سطح باقیمانده سموم دفع آفات در شیرهای مورد آزمایش زیر حداکثر حد باقی‌مانده تعیین‌شده توسط کدکس بود. میانگین سطح سرب به‌دست‌آمده از ۳۰ نمونه ۳/۷±۶/۷ میکروگرم بر لیتر، با دامنه ۴ تا ۲۲/۱ میکروگرم بر لیتر بود. باقیمانده سرب فقط در یک نمونه از حداکثر حد باقی‌مانده تعیین‌شده توسط کدکس (۲۰ میکروگرم بر لیتر) فراتر بود. نتایج نشان می‌دهند که آلاینده‌های موردنظر در شیرهای مورد آزمایش در محدوده مجاز بودند. نتایج این مطالعه لزوم ایجاد برنامه‌های پایشی مستمر جهت اندازه‌گیری فلزات سنگین و بقایای سموم دفع آفات را در شیر در مناطق مختلف ایران مشخص می‌کند. این برنامه‌ها باعث ارتقای سلامت محصولات غذایی و کاهش خطر مواجهه مصرف‌کنندگان با مواد مضر می‌شوند.

کلمات کلیدی: سموم ارگانوکلره، سموم ارگانوفسفره، طیف بیني نشری اتمي، کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی، شیر گاو، سرب، اصفهان

Veterinary Researches & Biological Products No 133 pp: 212-221

Evaluation of a group of organochlorine and organophosphorus pesticides residue and Lead content of row and pasteurized cow milk collected from Isfahan city, Iran

By: Noaman,V., (Corresponding Author) Department of Parasitic Disease Research, Razi Vaccine and Serum Research Institute, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran. Rasti, M., Animal Science Research Department, Isfahan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Isfahan, Iran. Heidari M.R., Department of Veterinary Research, Isfahan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Isfahan, Iran. Ranjbari A.R., Animal Science Research Department, Isfahan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization)AREEO(, Isfahan, Iran. and Allameh K., Animal Science Research Department, Isfahan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization) AREEO(, Isfahan, Iran.

Received: 2020-08-17 **Accepted:2020-11-16**

Email:vnoaman@gmail.com

Milk is one of the most important components of human food. The presence of micro-pollutants (pesticides and toxic metals) in the food chain is the result of environmental pollution and their concentrations need to be controlled constantly. The objective of this study was to detect the level of pesticides (organochlorine (OC) and organophosphorus (OP)) and lead residue in distributed milk in Isfahan city in Iran.A total of 30 cow milk (25 pasteurized milk samples from different factories and 5-row milk samples from traditional dairy shops) samples were collected at random and analyzed for 50 common OC and OP pesticide residues and lead. The pesticide residues and lead detected using "gas chromatography-mass spectroscopy" and "inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy", respectively. However, the levels of pesticide residues were below maximum residual limits (MRLs) levels set by the Codex in 2007. The mean level of lead content obtained from 30 samples was 6.7±3.7 µg/l, with a range from 4 to 22.1 µg/l. Lead residues exceeded the MRL (20 µg/l) in only 1 sample. Our data were within the normal ranges. The results of this study demonstrate the need to establish the most abundant heavy metals and pesticide residue monitoring programs for milk analysis for human consumption to improve food safety and decrease exposure risks to consumers in different regions of Iran.

Keyword: organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides, gas chromatography-mass spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, cow milk, Lead, Isfahan

مقدمه

امروزه ایمنی و سلامت غذایی ازلحاظ باقیمانده آفت‌کش‌ها و فلزات سنگین در محصولات بسیار حائز اهمیت است. آفت‌کش‌ها نقش بسیار مهمی را در پیشرفت و افزایش محصولات زراعی ایفا می‌کنند. آفت‌کش‌ها به‌موازات تأثیرات بسزایی که بر روی مواد غذایی دارند باقیمانده آن‌ها بر روی مواد غذایی خطری جدی برای سلامت مصرف‌کنندگان در پی خواهد داشت (۳۸). بر اساس آمار بهداشت جهانی (۲۰۰۷) هر سال حدود ۳ میلیون نفر در جهان با سموم مختلف مسموم می‌شوند و ۲۰ هزار نفر نیز به دلیل مسمومیت با سموم مختلف جان خود را از دست می‌دهند (۱۵). تخمین زده می‌شود که به ازای هر دلاري که به‌منظور خرید آفت‌کش‌ها هزینه می‌شود ۳ تا ۵ دلار در کشورهاي توسعه‌یافته و تا ۱۴ دلار در کشورهاي درحال‌توسعه بازدهی اقتصادي به دنبال دارد لذا کسب درآمد بیشتر، انگیزه زیادي را جهت استفاده از آفت‌کش‌ها براي تولیدکنندگان به وجود آورده است به‌گونه‌ای که امروزه ۳۲۰ ترکیب فعال آفت‌کش در قالب چند هزار فرمولاسیون تجاري در دنیا مورداستفاده قرار می‌گیرد (۱۴). در این میان سهم ایران حدود ۲۴۰۰۰ تن در سال در قالب ۲۱۱ ترکیب شیمیایی با فرمولاسیون‌های مختلف و کاربردهای متفاوت برآورد شده است (۲۰). آنچه در مورد آفت‌کش‌ها حائز اهمیت است سمیت مزمن آن‌هاست. به دلیل اثرات منفی این مواد بر روی سلامت انسان‌ها مطالعه بر روی این مواد دارای اهمیت زیادی است. ازآنجایی‌که باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در محصولاتی که توسط انسان‌ها در رده‌های سنی مختلف مورد مصرف قرار می‌گیرند سبب

بسیاری از بیماری‌ها ازجمله انواع سرطان‌ها می‌گردد مدیریت مقدار باقی‌مانده این سموم جهت جلوگیری از حضور سموم در مواد غذایی و ارزیابی میزان صدمات انسانی و هزینه‌های متعاقب آن بسیار دارای اهمیت است (۱۵).

از میان محصولات غذایی که ممکن است آلوده به مقادیری غیرمجاز از آفت‌کش‌ها باشند شیر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. علت این انتخاب به شرایط مصرف‌کنندگان این محصول مربوط می‌شود ازاین‌جهت می‌توان گفت که وجود آفت‌کش در این محصول خطری جدی برای سلامت کودکان به دنبال خواهد داشت (۳۸). آفت‌کش‌ها از طریق استفاده مستقیم از سموم بر روی دام به‌منظور کنترل انگل‌های خارجی، تغذیه دام از علوفه آلوده به حشره‌کش‌ها و استفاده از انواع حشره‌کش‌ها در کارخانه‌های لبنیات جهت کنترل حشرات در شیر ظاهر می‌شوند. آگاهی از وضعیت آلودگی این محصول به باقیمانده سموم کشاورزی گامی ارزشمند در راه کنترل و افزایش ایمنی این محصول پرمصرف خواهد بود (۱۲). سازمان بهداشت جهانی (WHO) واژه‌ای به نام Maximum Residual Level (MRL) را که به معنی بیشینه باقیمانده مجاز آفت‌کش‌ها در محصولات غذایی است مطرح می‌کند. محصولاتی که غلظت سم در آن‌ها بالاتر از MRL است غیرقابل‌مصرف هستند به همین دلیل مدیریت مصرف بهینه آفت‌کش‌ها در محصولات غذایی و همچنین رعایت حدود مجاز باقیمانده آن‌ها در محصولات از وظایف مراجع دارای صلاحیت کنترلی و از مهم‌ترین اقدامات در جهت حفظ سلامت و امنیت مواد غذایی و کشاورزی است (۳۸). متأسفانه در ایران در رابطه با بررسی میزان بقایای آفت‌کش‌ها در شیر و محصولات لبنی مطالعات اندکی انجام‌شده است در تنها مقاله موجود که در سال ۱۳۹۰ انجام شد محصولات لبنی تبریز ازلحاظ وجود ۴ آفت‌کش ارگانوکلره موردبررسی قرار گرفت. که میزان آلدرین ودیلدرین در نمونه‌های اخذشده از حد مجاز تجاوز می‌کرد که می‌تواند به‌عنوان یک عامل تهدیدکننده سلامت مطرح باشد (۲۵).

سرب و ترکیبات آلي و معدني آن به سهولت از طریق پوست، تنفس و گوارش جذب می‌شود. از عوامل مؤثر و تأثیرگذار در مسمومیت با سرب می‌توان به تغذیه، هوا و آب اشاره کرد (۶). گیاهانی که در خاک‌های آلوده پرورش داده می‌شوند و یا با آب‌های آلوده به فلزات سنگین آبیاری می‌شوند، منبع بزرگی از فلزات سنگین هستند که دام‌ها و انسان را آلوده می‌کنند. استفاده از فاضلاب‌های صنعتی و فاضلاب‌های شهری برای آبیاری گیاهان، باعث می‌شوند که رفته‌رفته غلظت فلزات سنگین در خاک افزایش یابد. بخشی از این افزایش فلزات سنگین توسط گیاهاني که در این خاک‌ها پرورش می‌یابند، جذب می‌شود و از این طریق وارد زنجیره غذایی انسان و دام شده و سلامت هر دو را به خطر می‌اندازد (۲). در هنگام تغذیه دام با علوفه آغشته به سرب اگرچه قسمت اعظم سرب مصرفي به درون شیر راه نمی‌یابد ولی به‌سوی بافت استخوان رفته و سرب تجمع پیداکرده در استخوان به سهولت به داخل شیر وارد می‌شود (۱۸, ۳۱). مطالعات در مورد شیر از دو جنبه دارای اهمیت می‌باشد، یکي جنبه بهداشت عمومي آلودگي شیر به فلزات سنگین و انتقال آن به بدن انسان و دیگر از جنبه توانايي ایجاد مسمومیت در دام (۱۹, ۲۶, ۳۰). در مطالعه‌ای تأثیر تغذیه بر مقدار ترشح سرب در شیر موردمطالعه قرارگرفته و مشخص‌شده است که مقدار سرب موجود در شیر پس از تغذیه علوفه حاوی مقادیر بالای سرب، به شکل معنی‌داری افزایش می‌یابد. همچنین در یک مطالعه مشابه، تحت تأثیر تغذیه خوراک آلوده به سرب، غلظت سرب موجود در شیر از ۲۲ میکروگرم بر لیتر تا ۵۹ میکروگرم بر لیتر افزایش یافت(۲۲).

علائم اولیه مسمومیت با سرب غالباً غیراختصاصی است که به‌صورت خستگي، تهوع، بی‌اشتهایی، تغییر وضعیت خواب، اسهال، یبوست افسردگی بروز می‌کند و با افزایش آن در فرد عوارض دیگری چون افزایش فشارخون، تغییر خلق‌وخو و اختلالات حرکتي، کم‌خونی، اختلالات عصبي، آنسفالوپاتي، کاهش تعداد اسپرم، ناباروری، سقط‌جنین، مرده زایي، زایمان زودرس و تولد نوزاد کم‌وزن و حتي ناقص را به دنبال دارد (۱۳, ۳۹). حداکثر میزان سرب در شیر مطابق استاندارد کدکس به میزان ppb ۲۰ می‌باشد (۸, ۹). در مورد مسمومیت با فلزات سنگین و تعیین میزان فلزات سنگین در شیر یا در مواد غذایي، در بسیاری از کشورها ازجمله ایران تحقیقات گسترده‌ای انجام‌گرفته است. در بررسی جامع انجام‌شده در استان‌های ایران تنها در دو استان همدان و خوزستان میانگین سرب نمونه‌های شیر بالاتر از حد مجاز تعیین‌شده کدکس (ppb ۲۰) ارزیابی‌شده بود(۱). بر اساس آمار معاونت امور دام وزارت جهاد کشاورزی در سال ۱۳۹۷ مصرف سرانه شیر به میزان ۱۲۱ کیلوگرم در سال برآورد شده است. از آنجا که در هیچ يك از کارخانه‌جات تولید محصولات لبني و فراورده‌هاي خام دامي آزمون‌هاي بررسي باقیمانده سموم و آلاینده‌هاي مواد غذايي انجام نمي‌شود، کنترل باقیمانده آفت‌کش‌ها و فلزات سنگین و رعایت حدود مجاز آن‌ها در شیر بسیار حائز اهمیت بوده و راهی برای افزایش ایمنی این محصول پرمصرف و جلوگیری از مشکلات حاد و مزمن از قبیل سرطان‌ها، مشکلات پوستی و انواع آلرژی در مصرف‌کنندگان می‌باشد. لذا تحقیق حاضر با هدف بررسي ۵۰ آفت‌کش رایج (ارگانوفسفره و ارگانوکلره) و سرب در شیر توزیعي در شهر اصفهان و بررسي سلامت شیر مصرفي انجام شد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌گیری

به‌منظور بررسی میزان سموم ارگانوکلره و ارگانوفسفره و سرب در شیر مصرفی اصفهان و با توجه به تعدد کارخانه‌ها و همچنین تنوع شیرهای وارداتی به اصفهان و با توجه به محدودیت شدید اعتبارات تصمیم گرفته شد ضمن تهیه چند نمونه شیر خام در نقاط مختلف شهر، از شیرهای توزیعی پاستوریزه نیز نمونه‌گیری شود و در نهایت ۳۰ نمونه شیر (۱۶ نمونه پاستوریزه تولید داخل استان، ۹ نمونه پاستوریزه تولید خارج استان و ۵ نمونه شیر خام) در پاییز سال ۱۳۹۸ تهیه گردید.

آماده‌سازی نمونه جهت پایش آفت‌کش‌ها با دستگاه GC-Mass

نمونه‌ها بر اساس روش پیشنهادی لوزاردو و همکاران (۲۰۱۳) به شرح زیر آماده شدند (۲۷):

الف- ۱۰ میلی‌لیتر نمونه شیر رقیق‌شده (۵ میلی‌لیتر نمونه اصلي با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر) با اضافه کردن ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل و ۴ میلی‌لیتر ان-هگزان در فالکن ۵۰ میلی‌لیتری مخلوط شد.

ب- ۱ گرم کلرید سدیم و ۳ گرم سولفات منیزیم به آن اضافه و به مدت ۱ دقیقه مخلوط شد.
ج- نمونه به مدت ۵ دقیقه در دور ۳۰۰۰ و در دمای منهای ۵ درجه سانتی‌گراد سانتریفوژ شد.
د- از محلول رویی ۵ میلی‌لیتر برداشته و به فالکن ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۰/۲ گرم آمین نوع اول و دوم (PSA) و ۰/۳ گرم اکتادسیل بااتصال پلیمری (C18) و ۱ گرم سولفات منیزیم فعال‌شده منتقل و به مدت ۱ دقیقه توسط ورتکس مخلوط شد.
و-۴ میلی‌لیتر از محلول رویی به ویال ۵ میلی‌لیتری منتقل شد.
ز- نمونه تحت گاز ازت تا نزدیک به خشک‌شدن تغلیظ و با تولوئن به حجم نهایی ۱ میلی‌لیتر رسید سپس به مدت ۳ دقیقه توسط ورتکس کاملاً مخلوط شد.
ح- ۲ میکرولیتر از محلول انتهایی به دستگاه GC-Mass تزریق شد (۱۰).

آماده‌سازی نمونه‌ها جهت پایش سرب

نمونه‌های شیر داخل بطری‌های پلاستیکی که از قبل اسید واش و با آب مقطر شستشو داده‌شده بودند ریخته و شماره‌گذاری گردید. نمونه‌ها برای اندازه‌گیری سرب به آزمایشگاه منتقل گردید و با استفاده از روش طیف بيني نشری اتمي با پلاسمای جفت شدهٔ القايي (ICP-AES) ازنظر میزان سرب مورد آزمایش قرار گرفتند. در این طرح از دستگاه نشر القايي (iCAP, Series 6500 Thermo Scientific, England) مجهز به آشکارساز تزریق جریان جهت اندازه‌گیری عناصر استفاده شد. این روش، یک نوع طیف بيني نشری است که در آن از پلاسمای جفت شدهٔ القايي برای ایجاد یون‌ها و اتم‌های برانگیخته استفاده می‌شود که می‌توانند تابش الکترومغناطيسي در طول‌موج‌های اختصاصي یک عنصر خاص منتشر کنند. شدت این نشر، نشانگر غلظت عنصر در نمونهٔ موردنظر است دقت این روش تقريباً ۹۹ درصد، صحت ۹۵/۲ درصد، تکرارپذيري ۹۹ درصد و کمترین غلظت تشخیص ۰/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم تعیین‌شده است (۲۲). نمونه‌ها بر اساس روش AOAC ۹۹۹، ۱۱ آماده شدند و در نهایت به دستگاه اندازه‌گیری داده شدند(۳).
تمام ظروف و بوته‌های چيني مورد استفاده در اندازه‌گیری فلزات سنگین، باید به مدت حداقل ۲۴ ساعت قبل از استفاده، در اسید نیتریک ۱۰ درصد (با درجه معمولي یا صنعتي) قرارگرفته و سپس با آب بدون یون شستشو داده‌شده و خشک شوند.
پس از هموژن کردن نمونه، یک تا پنج گرم آن را در یک بوته چيني شسته شده با اسید نیتریک ۱۰٪ قرار داده و در زیر هود به مدت ۱-۲ ساعت روی هیتر در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم تا آب نمونه تبخیر شود.
بوته چيني را بر روی شعله یا هیتر با دمای حدود (۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) در زیر هود قرار می‌دهیم تا زماني که نمونه به‌طور کامل سوخته شود. پس‌ازآن، بوته را به کوره الکتريکي (دمای زیر ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) منتقل کرده و دمای کوره را بر روی ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم می‌کنیم (درجه حرارت کوره الکتريکي نباید بیشتر از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شود). سرعت افزایش دما را در حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد در ساعت تنظیم می‌کنیم. پس از گذشت ۶-۵ ساعت، بوته را از کوره خارج کرده و پس از سرد شدن، حدود ۲ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ به خاکستر درون بوته اضافه می‌کنیم و در صورت نیاز با یک همزن تمیز خاکستر را در اسید کاملاً پخش می‌کنیم. سپس بوته را روی هیتر قرار داده تا اسید آن کاملاً تبخیر شده و خاکستر خشک شود. مجدداً بوته را در کوره با دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و دمای آن را با سرعت ۵۰ درجه سانتی‌گراد در ساعت به ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسانیم. پس از حدود ۲ ساعت بوته را از کوره خارج کرده و اجازه می‌دهیم سرد شود.
به خاکستر سفید درون بوته ۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۶ مولار اضافه می‌کنیم طوری که تمام خاکستر به آن آغشته شود. با حرارت دادن بوته روی هیتر، اسید را تبخیرمی کنیم (توجه: دمای هیتر نباید از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر باشد) خاکستر خشک را در ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتريك یک‌دهم مولار حل می‌کنیم. اجازه می‌دهیم خاکستر به مدت حداقل یک ساعت با اسید در تماس باشد. سپس با تکان دادن بوته و در صورت نیاز با یک همزن، محتویات بوته را همگن کرده و آن را به ظرف پلاستيكي مناسب منتقل می‌کنیم (۲۲).

نتایج

آفت‌کش‌ها

با توجه به اینکه میزان آفت‌کش‌ها در نمونه‌های بیولوژیک توسط دستگاه تا حد خاصي قابل ارزیابي می‌باشد، مقادیر حاصل از آنالیز نمونه‌ها در کل موارد به‌صورت کمتر از یک عدد گزارش گردید و لذا جهت مشخص نمودن میانگین داده‌ها با توجه به علم آمار، ۵۰ درصد از حد ارزیابی‌شده به‌عنوان مقدار آنالیز در نظر گرفته شد) برای مثال میزان ppb ۱۰ > به میزان ppb ۵ در محاسبات منظور شد(.
نتایج آزمایش ۵۰ نوع سم از گروه ارگانوکلره و ارگانوفسفره بر روی ۳۰ نمونه نشان می‌دهد تمامی ۳۰ نمونه ازنظر ۵۰ نوع سم آزمایش‌شده حاوی مقادیر کمتر از حد مجاز بودند (جدول ۱).

سرب

نتایج این مطالعه در قالب شکل ۱ ارائه‌شده است. کلیه داده‌ها با حدود استاندارد کشور مقایسه شده است. در میان نمونه‌های ارسالی فقط میزان سرب یک نمونه شیر پاستوریزه (وارداتی از استان تهران) بیش از حدود مجاز بود (حد مجاز ۲۰ میکروگرم بر لیتر). به‌غیراز یک نمونه شیر ذکرشده میانگین سرب نمونه‌های شیر اعم از خام، پاستوریزه، تولید داخل و یا خارج استان ۳/۷±۶/۷ میکروگرم بر لیتر تعیین شد که به‌طور معنی‌داری از استاندارد رسمی کشور پائین تر است (P<۰/۰۵). جدول ۲ وضعیت کلی نمونه‌های شیر را ازلحاظ میزان آلودگی به سرب نشان می‌دهد.

بحث و نتیجه‌گیری

آفت‌کش‌ها

با توجه به تعدد و تنوع بالای ساختار شیمیایی آفت‌کش‌ها، روش آنالیزی که بتواند تعداد زیادی از این ترکیبات را به‌طور هم‌زمان مورد پایش قرار دهد و درصد بازیافت و تکرارپذیری قابل‌قبول داشته باشد بسیار مهم است. در این تحقیق پس از آنالیز ۳۰ نمونه شیر جمع‌آوری‌شده از سطح

جدول ۱- نتایج ارزیابی ۵۰ نوع سم (ارگانوفسفره و ارگانوکلره) در ۳۰ نمونه شیر.

شماره	سم مورد آزمایش	میانگین نتایج میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)	بیشینه باقیمانده مجاز میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)	حد کمیت میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)	حد تشخیص میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)
۱	Alachlor	۵	۱۰۰	۱۰	۴
۲	Aldrin-R	۵	۱۰	۱۰	۴
۳	Amitraz	۵	۱۰*	۱۰	۴
۴	Benalaxyl	۵	۵۰	۱۰	۴
۵	Bifenthrin	۵	۵۰*	۱۰	۴
۶	Bitertanol	۵	۵۰*	۱۰	۴
۷	Buprofezin	۵	۵۰	۱۰	۴
۸	Butachlor	۵	۵۰	۱۰	۴
۹	Chlorpyrifos	۱۰	۵۰	۲۰	۷
۱۰	Cypermethrin-alpha	۱۰	۵۰*	۲۰	۷
۱۱	Cyprodinil	۵	۵۰	۱۰	۴
۱۲	Delta-HCH	۱۰	۲۰	۲۰	۷
۱۳	Diazinon	۵	۲۰*	۱۰	۴
۱۴	Dicofol	۵	۱۰۰*	۱۰	۴
۱۵	Diphenylamine	۵	۵۰	۱۰	۴
۱۶	Edifenphos	۱۰	۵۰	۲۰	۷
۱۷	Ethion	۵	۵۰	۱۰	۴
۱۸	Fenarimol	۵	۲۰	۱۰	۴
۱۹	Fenpropathrin	۵	۱۰۰*	۱۰	۴
۲۰	Fenthion	۵	۵۰*	۱۰	۴
۲۱	Fipronil	۵	۵۰	۱۰	۴
۲۲	Heptachlor-epoxide (Cis)	۵	۲۰	۱۰	۴
۲۳	Heptachlor-epoxide (Trans)	۱۰	۲۰	۲۰	۷
۲۴	Lambda Cyhalothrin	۵	۵۰	۱۰	۴
۲۵	Malathion	۵	۵۰	۱۰	۴
۲۶	Metalaxyl	۱۰	۵۰	۲۰	۷
۲۷	Methoxychlor	۵	۵۰	۱۰	۴
۲۸	Molinate	۵	۵۰	۱۰	۴

شهر اصفهان در سال ۱۳۹۸ با دستگاه GC-Mass نتایج نشان داد که تمامی نمونه‌ها ازنظر ۵۰ نوع سم آزمایش‌شده حاوی مقادیر کمتر از حد مجاز بودند. در تنها مقاله‌ای که در ایران در سال ۱۳۹۰ محصولات لبنی تبریز را ازلحاظ وجود ۴ آفت‌کش ارگانوکلره موردبررسی قرار داده بود مقدار متوسط آفت‌کش ارگانوکلره در بیشتر نمونه‌ها کمتر از حداکثر باقیمانده مجاز مصوب توسط اتحادیه اروپا بود اما میزان آلدرین در برخی از نمونه‌های شیر گاو ودیلدرین در نمونه‌های کره از حد مجاز تجاوز می‌کرد که می‌تواند به‌عنوان عامل تهدیدکننده سلامت انسان مطرح باشد (۲۵). در تحقیق حاضر کلیه نمونه‌های شیر ازنظر سم آلدرین حاوی مقادیر کمتر از حد مجاز اتحادیه اروپا بودند که با بررسی انجام‌گرفته در تبریز تشابه

ادامه جدول ۱- نتایج ارزیابی ۵۰ نوع سم (ارگانوفسفره و ارگانوکلره) در ۳۰ نمونه شیر.

شماره	سم مورد آزمایش	میانگین نتایج میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)	بیشینه باقیمانده مجاز میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)	حد کمیت میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)	حد تشخیص میکروگرم در کیلوگرم (قسمت در بیلیون)
۲۹	O,P-DDD	۵	۱۰	۱۰	۴
۳۰	O,P-DDE	۵	۱۰	۱۰	۴
۳۱	O,P-DDT	۵	۱۰	۱۰	۴
۳۲	Oxadiazon	۵	۵۰	۱۰	۴
۳۳	P,P-DDD	۵	۱۰	۱۰	۴
۳۴	P,P-DDE	۵	۱۰	۱۰	۴
۳۵	Penconazole	۵	۱۰*	۱۰	۴
۳۶	Phorate	۵	۵۰*	۱۰	۴
۳۷	Phosalone	۵	۲۰	۱۰	۴
۳۸	Pirimicarb	۵	۵۰*	۱۰	۴
۳۹	Pirimiphos methyl	۵	۵۰*	۱۰	۴
۴۰	Pretilachlor	۵	۵۰	۱۰	۴
۴۱	Prochloraz	۵	۱۰۰*	۱۰	۴
۴۲	Profenophos	۵	۱۰*	۱۰	۴
۴۳	Propiconazol I	۵	۵۰	۱۰	۴
۴۴	Propiconazol-Total	۵	۱۰*	۱۰	۴
۴۵	Quintozene	۵	۱۰۰	۱۰	۴
۴۶	Thiometon	۵	۱۰۰	۱۰	۴
۴۷	Triadimefon	۵	۵۰*	۱۰	۴
۴۸	Triadimenol	۵	۱۰*	۱۰	۴
۴۹	Triazophos	۵	۱۰*	۱۰	۴
۵۰	Triflumizole	۵	۵۰	۱۰	۴

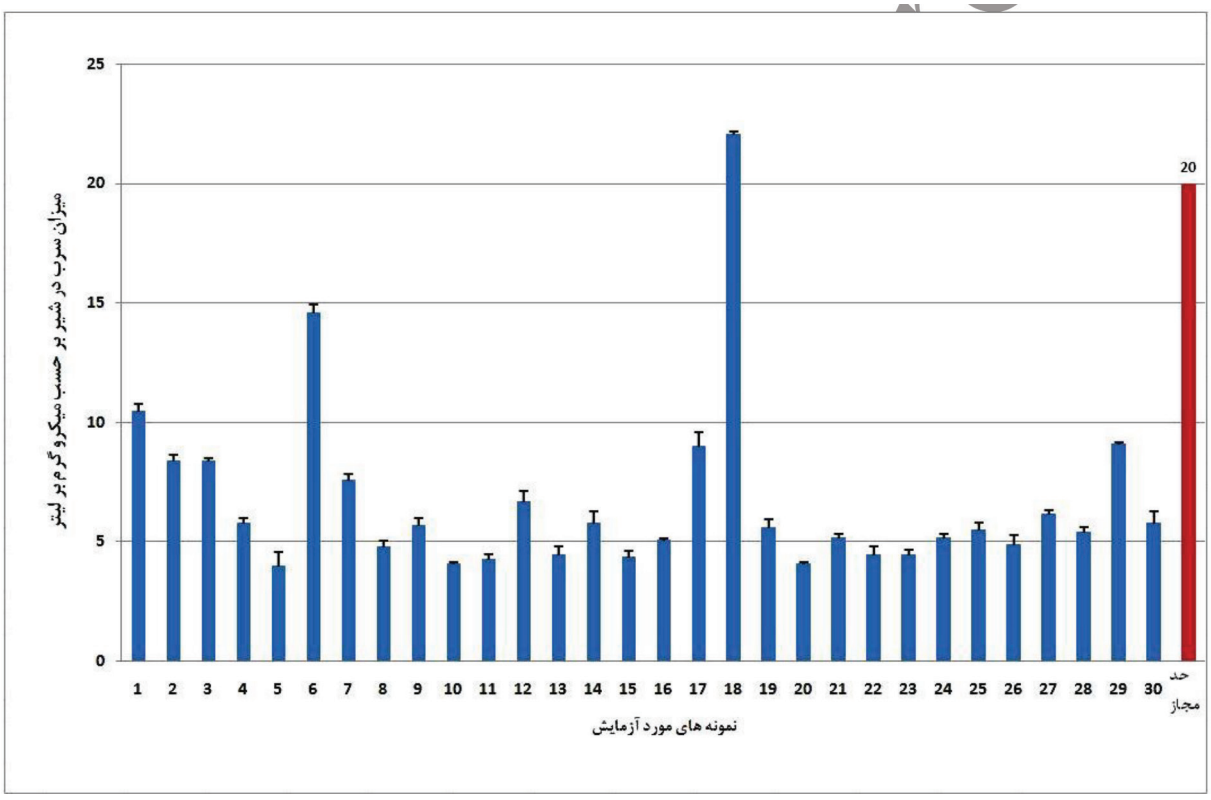
* بیشینه باقیمانده مجاز تعیین‌شده توسط سازمان استاندارد ملي ایران، بقیه اعداد بر اساس بیشینه باقیمانده مجاز تعیین‌شده توسط اتحادیه اروپا است.

ندارد ولی در هر دو مطالعه میزان سم ارگانوکلره د.د.ت در شیرهای مورد آزمایش کمتر از حد مجاز اتحادیه اروپا بودند.

مطالعات زیادی در کشورهای مختلف در این زمینه انجام‌شده است. اسماعیل و الکاساس در سال ۲۰۱۶، سموم ارگانوکلره و ارگانوفسفره و سموم پریتروئیدي را در نمونه‌های شیر گاومیش‌های مصر مورد بررسی قراردادند. یافته‌های این تحقیق حضور سموم ارگانوکلره را که غلظت آن‌ها بیش از حدود مجاز فائو و اتحادیه اروپا است را نشان می‌دهد (۲۳). داسیلوا و همکاران در سال ۲۰۱۴ در برزیل سموم ارگانوفسفره و کربامات را در خوراک، آب و شیر مورد بررسی قرار دادند. در مجموع ۳۰ نمونه شیر مورد بررسی قرار گرفت که ۱۷٪ آن‌ها با سموم ارگانوفسفره آلوده بودند (۱۱). در مطالعه بولوت و همکاران در سال ۲۰۱۱ در ترکیه سموم ارگانوکلره در شیر گاومیش، گاو و گوسفند مورد بررسی قرار گرفت. ۲۱ نوع از آفت‌کش‌ها در شیر وجود داشت و بتا-هگزا کلرو سایکلو هگزان در تمام نمونه‌های جمع‌آوری‌شده وجود داشت. برخی از آفت‌کش‌ها در نمونه‌های شیر بالاتر از حداکثر حد مجاز توصیه‌شده توسط اتحادیه اروپا بودند (۷). در مطالعه‌ای در هند در سال ۲۰۱۳ از مجموع ۱۷۰ نمونه شیر از گونه‌های مختلف در حدود ۶/۴۷٪ از نمونه‌های شیر غلظت اندوسولفان بالاتر از حد مجاز ۰/۱ میلی‌گرم در کیلوگرم بود (۴). نتایج تحقیقات انجام‌شده در مصر، برزیل، ترکیه و هند با مطالعه حاضر مغایرت دارد.

مطالعه دیگری در مکزیک توسط شتینو و همکاران در سال ۲۰۱۳ انجام شد که در آن ۴۰ نمونه شیر بررسی شد. در این بررسي سموم ارگانوکلره در شیرهاي مورد آزمایش کمتر از حداکثر حد مجاز کدکس بودند (۳۴) که نتایج این تحقیق با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد.

با توجه به گزارش‌های مختلف در سراسر جهان ازجمله ایران، نتیجه گرفته می‌شود که سلامت انسان می‌تواند از طریق شیر یا فرآورده‌های شیر آلوده به ارگانوکلره ها، ارگانوفسفره‌ها و سموم پریتروئیدي در معرض خطر قرار گیرد و این موضوع به توجه بیشتری نیاز دارد. اگرچه آلودگی شیر در این بررسی در حد مجاز است لزوم ایجاد برنامه‌های نظارتی مستمر بر باقیمانده آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی مورد مصرف انسان جهت تأمین ایمنی مواد غذایی و کاهش خطرات احتمالی برای مصرف‌کنندگان ضروری است. علاوه بر این، بالا بردن آگاهی دام‌پروران و عموم مردم در خصوص باقی‌مانده سموم دفع آفات در شیر، از اهمیت خاصی برخوردار است. سیاست‌های کاهش مصرف سموم شیمیایی در



شکل ۱- میزان سرب در نمونه‌های شیر مورد آزمایش (میله‌های خطا روي هر ستون نمایشگر خطاي استاندارد براي هر نمونه مي باشد).

کشور ایران شامل حذف یارانه سموم شیمیایی، توسعه روش‌های مبارزه بیولوژیک، تدوین استانداردهای مصرف بهینه سموم در محصولات، تدوین بیشینه حد مجاز باقیمانده سموم در محصولات، اصلاح ساختار مصرف سموم شیمیایی و حذف سموم پرخطر از لیست سموم مصرفی است. پایداری هر کشور وابسته به پایداری کشاورزی و این پایداری وابسته به کشاورزی طبیعت‌محور به‌جای کشاورزی نهاده محور می‌باشد، زیرا امنیت غذائی، امنیت زیست‌محیطی و امنیت اقتصادی از پایداری کشاورزی به دست می‌آید.

سرب

در مطالعه حاضر جهت بررسي عناصر فلزات سنگين در شير خام و پاستوريزه، از تكنيک طيف بيني نشری اتمي با پلاسمای جفت شدهٔ القايي (ICP-AES)، استفاده شد. در کشور ایران تنها حد مجاز فلز سنگین سرب در شیر، از سوی موسسه استاندارد و تحقيقات ملي ایران اعلام‌شده است؛ که آن‌هم از استاندارد کدکس پیروی می‌کند و برابر با ppb ۲۰ می‌باشد. لذا نیاز جدی در خصوص تعیین استاندارد ملي، برای سایر فلزات سنگین در شیر و فرآورده‌های لبني احساس می‌شود (۸).

در این مطالعه میزان سرب در ۲۹ نمونه شیر (خام و پاستوریزه) پایین‌تر از حد مجاز اعلام‌شده، بود. در مورد مسمومیت با فلزات سنگین و تعیین میزان فلزات سنگین در شیر یا در مواد غذايي، در بسیاری از کشورها ازجمله ایران تحقیقات گسترده‌ای انجام‌گرفته است. در ایران نیز در سال‌های اخیر مطالعاتی در خصوص اندازه‌گیری سرب در شیر صورت گرفته است. به‌عنوان‌مثال آزمایش‌هایی در شهرکرد، یزد، اراک و اصفهان انجام‌شده است که در همگی آن‌ها غلظت سرب موجود در شیر کمتر از حد استاندارد گزارش‌شده است؛ که بامطالعه حاضر همخوانی دارد اما نکته حائز اهمیت در مورد این مطالعات این است که در هیچ‌کدام از این مطالعات، شیر مورد آزمایش از مناطق آلوده برداشت‌نشده است و به‌طور تصادفی از مخازن شیر تحویلی به کارخانه‌ها نمونه گرفته‌شده است (۶, ۲۴, ۳۷).

در سال ۱۳۸۲ نیز آلودگي شير و برخي فرآورده‌های آن به سرب و کادميوم با روش اسپكتروفتومتري جذب اتمي با کوره در شهر اصفهان بررسي شد که میانگین غلظت سرب در شیر خام ppm ۲۴۵ /۰ و خامه ppm ۲۹۲ /۰ و شیر بدون چربي ppm ۱۱۸ /۰ ثبت گردید (۳۶). نتیجه این تحقیق نشانگر وجود آلودگی بیش‌ازحد مجاز سرب در نمونه‌های شیر اخذشده در شهر اصفهان در سال ۱۳۸۲ است ولی در تحقیق حاضر میزان سرب کلیه نمونه‌های شیر خام و پاستوریزه تولید داخل استان در حد مجاز اتحادیه اروپا بود. دلیل تفاوت در نتایج مطالعات انجام‌گرفته می‌تواند به علت نوع نمونه‌گیری، روش اندازه‌گیری و معیار مقایسه باشد. از جمله در بسیاری از مطالعاتی که در ایران انجام شده است، معیار کدکس سال ۲۰۰۰ مدنظر بوده است که در این مرجع حد مجاز سرب در شیر گاو ۱ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. این در حالی است که حد مجاز سرب در شیر گاو، در کدکس سال ۲۰۰۷ به ۰/۰۲ میلی‌گرم در لیتر کاهش‌یافته است (۸) و بنابراین احتمال آلودگی در برخی از مطالعات قبلی بر اساس کدکس ۲۰۰۷ وجود داشته است اما به دلیل سنجش بر اساس معیار قبلی معنی‌دار نشده است (۶).

در تحقیقات انجام‌شده در استان‌های دیگر ایران نیز آلودگی نسبتاً بالای سرب در نمونه‌های شیر ثبت‌شده است که می‌توان به تحقیقات رادمهر و همکاران در سال ۱۳۸۸ در تهران(۳۲)، تاج کريمي و همکاران در سال ۱۳۸۵ در ۱۵ شهر ایران با استفاده از روش اسپکترومتری جذب اتمي(۳۷)، بنیادیان و همکاران در سال ۱۳۸۵ در شهرکرد (۶)، امامیان در سال ۱۳۸۳ در منطقه شهرکرد (۱۷)، اسدی دیزاجی و همکاران در سال ۲۰۱۲ از نقاط مختلف استان آذربایجان‌شرقی با استفاده از دستگاه جذب اتمی (۱۶) و رحيمي در سال ۱۳۹۱ از مناطق مختلف ایران اشاره کرد که میزان سرب در نمونه‌های شیر گاو بیش‌تر از حد مجاز اعلام شد و با نتایج تحقیق حاضر همخوانی نداشت (۳۳). شایان‌ذکر است که در برخی از این پژوهش‌ها، میزان سرب موجود در شیر در حد استاندارد ذکرشده ولي با توجه به تغییر و کاهش ۹۸ درصدی استاندارد کدکس در سال ۲۰۰۷ که حد مجاز سرب موجود در شیر از ppb ۱۰۰۰ به ppb ۲۰ تقلیل یافت،

جدول ۲- میانگین آلودگی به سرب شیرهای خام، پاستوریزه واردشده به اصفهان و تولیدی در داخل استان.

ردیف	نوع شیر	تعداد نمونه	دامنه (میکروگرم بر لیتر)	میانگین ± انحراف استاندارد میزان سرب (میکروگرم بر لیتر)	وضعیت
۱	پاستوریزه تولید داخل استان اصفهان	۱۶	۴-۱۴/۶	۵/۸±۲/۸	زیر حد مجاز
۲	پاستوریزه خارج از استان اصفهان	۹	۴/۸-۲۲/۱	۸/۷±۵/۲	زیر حد مجاز
۳	خام	۵	۴/۱-۹/۱	۶±۱/۹	زیر حد مجاز
۴	کل	۳۰	۴-۲۲/۱	۶/۷±۳/۷	زیر حد مجاز

میزان آلودگي بالاتر از استاندارد کدکس ۲۰۰۷ بوده است (۸).
در دو تحقیق توسط حیات‌بخش در سال ۱۳۸۵ در تهران و شهبازی و همکاران در سال ۱۳۹۲ در پنج شهر صنعتی ایران مشابه نتایج تحقیق حاضر میزان سرب کمتر از حدود مجاز کدکس در فراورده‌های لبنی موردمطالعه اعلام شد (۲۱)، (۳۵).
مطالعات در دیگر کشورهای دنیا نیز نشان‌دهنده آلودگی بیش‌ازحد مجاز سرب در محصولات لبنی می‌باشد که با تحقیق حاضر همخوانی ندارد. در مطالعه‌ای که توسط عیار و همکاران در سال ۲۰۰۹ در ترکیه انجام شد میزان سرب در محصولات مختلف لبني اندازه‌گیری شد و میزان سرب در شیر ppm ۰/۱۱ بود (۵). در پژوهشی که در سال ۲۰۱۱ در مصر توسط ملحات و همکاران بر روی ۱۰۰ نمونه شیر گاو انجام پذیرفت غلظت پنج عنصر (کادمیوم، سرب، مس، آهن و روی) در تمام نمونه‌های شیر اندازه‌گیری شد و نتایج نشان داد که بسیاری از نمونه‌های شیر جمع‌آوری‌شده از مناطق مختلف ازنظر فلزات موردمطالعه غلظت بالاتر از حد مجاز داشتند (۲۸). مشرف و همکاران در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۴ در مصر غلظت پنج عنصر (کادمیوم، سرب، مس، آهن و روی) را در ۷۷ نمونه شیر و فرآورده‌های لبني بررسي نمودند که غلظت سرب در تمام نمونه‌ها بیش‌تر از حد مجاز اعلام‌شده بود (۲۹).
به‌طورکلی در این مطالعه شیر پاستوریزه و یا خام مصرفي در شهر اصفهان از نظر ایمنی غذایي به جهت حضور دسته‌ای از سموم ارگانوکلره، ارگانوفسفره و سرب برای مصرف سالم می‌باشد ولي ذکر موارد زیر ضروري است: الف- برای تصمیم‌گیری قطعی در خصوص آلودگی نمونه‌های شیر افزایش تکرار و پایش مستمر ضروری است. ب- از آنجا که شیر کارخانه‌های تولید محصولات لبنی از ترکیب شیر گاوداری‌های مختلف به دست می‌آید لذا چنانچه میزان آلاینده‌های شیر یک گاوداری بیشتر از حد مجاز باشد با ترکیب با شیرهای سالم درنهایت میزان سرب شیر کارخانه در حد مجاز برآورد می‌شود لذا نمونه‌گیری از گاوداری‌هایی که در مناطق پرخطر (نزدیک پالایشگاه‌ها، معادن سرب و کارخانه‌های باطری‌سازی و...) هستند ضروری می‌باشد. ج- توصیه می‌گردد با هماهنگی کارخانه‌هاي تولیدکننده شیر سطوح آلاینده‌های شیر در فصول مختلف و به‌دفعات آزمایش گردد. د- پیشنهاد می‌گردد به‌غیراز شیر پاستوریزه انواع شیر خام در ایستگاه‌های جمع‌آوری شیر مورد بررسی قرار گیرد. ه- ضمن هماهنگی با اداره استاندارد برای کارخانه‌هایی که با طرح همکاری نمایند و در صورت پایین‌تر بودن میزان آلاینده‌های شیر از استاندارد رسمی کشور، اجازه درج عبارت "از لحاظ آلودگی با سرب بی‌خطر است" و یا عبارت مناسب دیگر داده شود. و- هرچند با نمونه‌برداری کم نمی‌توان به‌طور قاطع تصمیم‌گیری نمود ولی نمونه‌های تولیدشده در داخل استان نسبت به انواع وارداتی وضعیت بهتری دارند و بایستی ضمن تماس با شرکت‌های پخش محصولات و تکرار آزمایش‌ها در صورت بالا بودن میزان آلاینده‌ها از توزیع شیرهایی با آلودگی بالا با همکاری اداره نظارت بر مواد غذائی در سطح شهر جلوگیری نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از سازمان جهاد کشاورزی استان اصفهان که هزینه انجام آزمایشات را متقبل شده است کمال تشکر و قدردانی را بنمایند.

منابع مورد استفاده

1- Abedi, A.-S., E. Nasseri, F. Esfarjani, F. Mohammadi-Nasrabadi, M. H. Moosavi and H. Hoseini. 2020. A systematic review and meta-analysis of lead and cadmium concentrations in cow milk in Iran and human health risk assessment. *Environ Sci Pollut Res*: 1-13.
2- Al-Masri, M., K. Al-Kharfan and K. Al-Shamali. 2006. Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmos Environ* 40: 753-761.
3- AOAC. 2000. Official methods of analysis of the AOAC 986.15 Multi-element method.17th ed. 17 ed. AOAC Gaithersburg, MD. Arlington _ Virginia, USA.
4- Aslam, M., S. Rais and M. Alam. 2013. Quantification of organochlorine pesticide residues in the buffalo milk samples of Delhi City, India. *J Environ Prot* 4: 964-974.
5- Ayar, A., D. Sert and N. Akın. 2009. The trace metal levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia—Turkey. *Environ Monit Assess* 152: 1-12.
6- Bonyadian, M., H. Moshtaghi and Z. Sultani. 2006. Study on the residual of lead and cadmium in raw and pasteurized milks in Shahrekord area.
7- Bulut, S., L. Akkaya, V. Gök and M. Konuk. 2011. Organochlorine pesticide (OCP) residues in cow's, buffalo's, and sheep's milk from Afyonkarahisar region, Turkey. *Environ Monit Assess* 181: 555-562.
8- Codex. 2007. Codex alimentarius commission: procedural manual. Food & Agriculture Org. FAO/WHO Food Standards Programme World Health Organization.
9- Commission, E. 2006. Setting of maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Regulation: 5-24.
10- Cserháti, T. and M. Szőgyi. 2012. Chromatographic determination of pesticides in foods and food products. *Eur Chem Bull* 1: 58-68.
11- da Silva, L. C. C., V. Beloti, R. Tamanini and D. P. Netto. 2014. Milk contamination by organophosphorus and carbamate residues present in water and animal feedstuff. *Semina: Ciências Agrárias* 35: 2485-2494.
12- Dawood, A., R. M. Abd El-Maaboud, M. A. Helal, S. A. Mohamed and W. H. Ali. 2004. Detection of organochlorine pesticide residues in samples of cow milk collected from Sohag and Qena Governorates. *Assiut Univ Bull Environ Res* 7.
13- Dekker, M. Section. 2002. Toxic metal, radionuclides and food packaging contaminants. 783-812. In: Deshpande S, editor. Handbook of food toxicology. CRC Press;

14- Deshpande, S. Section. 2002. Handbook of food toxicology. 814-819. CRC Press Marcel Dekker, Inc. New York

15- Dinham, B. and S. Malik. 2003. Pesticides and human rights. *Int J Occup Environ Health* 9: 40-52.

16- Dizaji, A. A., A. Eshaghi, A. A. Golshani, K. Nazeradl, A. A. Yari and S. Hoda. 2012. Evaluation and determination of toxic metals (Lead and Cadmium) in cow milk collected from East Azerbaijan, Iran. *Euro J Exp Bio* 2: 261-265.

17- Emamian, S. A. 2005. Determination of lead and Cadmium in milk and dairy products in Shahre Kord using Potentiometric Stripping Analyzer. DVMthesis. Faculty of Veterinary Medicine, Shahre-Kord Islamic Azad University

18- Fox, P. F., P. L. McSweeney and L. Paul. 1998. Dairy chemistry and biochemistry. *Springer*. p. 1-70.

19- Guitart, R., S. Croubels, F. Caloni, M. Sachana, F. Davanzo, V. Vandenbroucke and P. Berny. 2010. Animal poisoning in Europe. Part 1: Farm livestock and poultry. *Vet J* 183: 249-254.

20- Hadian, Z., M. H. Azizi and R. Ferdosi. 2006. Determination of chlorinated pesticide residues in vegetables by gas chromatography/mass spectrometry. *Iran J Food Sci Tech* 3: 67-74.

21- Hayatbakhsh, R. 2008. Survey on the Lead and Cadmium level in pasteurized and sterilized milk from some Tehran dairy plants. University of Tehran

22- Inam, R. and G. Somer. 2000. A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry. *Food Chem* 69: 345-350.

23- Ismail, T. and W. M. Elkassas. 2016. Prevalence of Some Pesticides Residues in Buffalo s Milk With Refer to Impact of Heating. *Alex J Vet Sci* 48: 113-123.

24- Javadi, I., B. Haghighi, A. ABD ELAHI and H. Nejat. 2005. Evaluation and Determination of Toxic Metals (Mercury, Lead, Cadmiun, and Chromium) in Cow Milk.

25- Koohi, M. K., M. Hejazi, M. Mozaffari, S. H. Paktinat and G. Sadeghi Hashjin. 2011. Determination of organochlorine pesticide residues in dairy products in Tabriz, Iran. *Food Sci Technol* 8: 83-89.

26- Licata, P., D. Trombetta, M. Cristani, F. Giofre, D. Martino, M. Calo and F. Naccari. 2004. Levels of "toxic" and "essential" metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. *Environ Inter* 30: 1-6.

27- Luzardo, O. P., N. Ruiz-Suárez, M. Almeida-González, L. A. Henríquez-Hernández, M. Zumbado and L. D. Boada. 2013. Multi-residue method for the determination of 57 persistent organic pollutants in human milk and colostrum using a QuEChERS-based extraction procedure. *Anal Bioanal Chem* 405: 9523-9536.

28- Malhat, F., M. Hagag, A. Saber and A. E. Fayz. 2012. Contamination of cows milk by heavy metal in Egypt. *Bull Environ Contam Toxicol* 88: 611-613.

29- Meshref, A. M., W. A. Moselhy and N. E.-H. Y. Hassan. 2014. Heavy metals and trace elements levels in milk and milk products. *J Food Meas Charact* 8: 381-388.

30- Naccari, F., D. Martino, D. Trombetta, M. Cristani, P. Licata, C. Naccari and A. Richetti. 2006. Trace elements in bovine milk from dairy farms in Sicily. *Ital J Food Sci* 18.

31- NRC, N. R. C. 2005. Mineral tolerance of animals. The National Academies Press Washington DC, USA.

32- Radmehr, B., M. Nematparvar, M. Farhoodi-Moghadam and M. Khoshnevis. 2010. Correlation between Lead Concentration in Produced Milk and Drinking Water in a few Dairy Farms of Tehran province.

33- Rahimi, E. 2013. Lead and cadmium concentrations in goat, cow, sheep, and buffalo milks from different regions of Iran. *Food Chem* 136: 389-391.

34- Schettino, B., R. Gutiérrez, R. Ortiz, S. Vega, G. Urban and A. Ramírez. 2013. Residues of legacy organochlorine contaminants in the milk of Alpine and Saanen goats from the central region of Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol* 91: 154-159.

35- Shahbazi, Y., F. Ahmadi and F. Fakhari. 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.

36- Shakerian, A. and G. Karim. 2014. Study on the contamination of milk and some milk products with Lead and Cadmium in Esfahan and the effect of fat separation using atomic absorption spectrophotometery. *J Iran Vet Sci* 2: 29-35.

37- Tajkarimi, M., M. A. Faghih, H. Poursoltani, A. S. Nejad, A. Motallebi and H. Mahdavi. 2008. Lead residue levels in raw milk from different regions of Iran. *Food Cont* 19: 495-498.

38- World Health Organization. Section. 2016. Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides. Food & Agriculture Organization;

39- Yu, M.-H., H. Tsunoda and M. Tsunoda. 2011. Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants Third Edition ed. Taylor & Francis. BocaRaton, USA.