

مطالعه عناصر کم مقدار در شیر با استفاده از تکنیکهای آنالیز هسته‌ای

احمد قریب ، حسن رحیمی ، حمید پیروان

مرکز تحقیقات هسته‌ای

سازمان انرژی اتمی

چکیده - این مطالعه در چهارچوب یک پروژه بین‌المللی تحت عنوان "عناصر کم مقدار در مواد غذایی و محیط‌های زیستی" انجام گرفته است. پروژه مذکور توسط آژانس بین‌المللی انرژی اتمی با همکاری کشورهای علاقه‌مند انجام گردیده است. هدف عمده این مطالعه از یک طرف مروری بر نیازهای غذایی از نظر عناصر ضروری کم مقدار و ارتباط و نقش آنان در سلامتی انسان و از طرف دیگر ارزیابی روشهای آنالیز هسته‌ای نسبت بیکدیگر و مقایسه با روشهای آنالیز کلاسیکی باشد. در این مطالعه شیر بعنوان یک ماده غذایی بسیار با اهمیت مورد بررسی قرار گرفته است. محور اصلی این بررسی برپایه کاربرد روشهای تجزیه بطریق فعال کردن نوترونی (NAA)، پیکسی (PIXE) و طیفنگاری جذباتی (AAS) استوار شده است. البته تجزیه بطریق فعال کردن نوترونی بروشهای INAA و RNAA مورد استفاده واقع شده است. در این مطالعه علاوه بر استانداردهای سنتتیک، استانداردهای بین‌المللی نیز بکار گرفته شده است. بحث و بررسی نتایج منجر می‌شود باینکه روشهای NAA و AAS به ترتیب دارای دقت و حساسیت بیشتری نسبت به روشهای دیگری باشند. در مورد روش پیکسی گرچه این تکنیک از نظر سرعت و آنالیز همزمان عناصر، مقام خود را حفظ کرده است. لیکن جهت دستیابی به دقت بسیار بالا نیاز به تجدید نظر در تهیه نمونه و چگونگی استفاده از شتاب دهنده در مورد تجزیه‌های مختلف احساس می‌گردد.

مقدمه

نظریه‌ای که شیر در عین حال که یک ماده غذایی ساده است بسیار مقوی و دربردارنده اکثر مواد لازم برای تغذیه نیز می‌باشد. لذا شیر گاو از طرفی بعنوان یک ماده مناسب برای چنین مطالعه‌ای از طرف دیگر جهت مقایسه مواد تشکیل دهنده آن (از نظر مواد معدنی) با سایر شیرهای مورد مصرف مانند شیر مادر، شیر خشک و غیره مورد بررسی قرار گرفت زیرا فرض بر این است که مواد غذایی مورد مصرف کودکان از بسیاری جهات ارجحیت خاص دارند از اینرو بررسی فعلی بعنوان قسمتی از فعالیت‌های مشابه دیگر بطور همزمان بر روی انواع شیرهای خوراکی در چهارچوب طرحهای تحقیقاتی آژانس بین‌المللی انرژی اتمی در کشورهای مختلف در گوشه و کنار دنیا با انجام رسید. بدیهی است که جمع‌بندی و نتیجه‌گیری تحقیقات این پروژه بطور مفصل تر توسط آژانس در آینده منتشر خواهد شد. شاید جالب باشد که اشاره شود که طبق آخرین تحقیقاتی که توسط

مطالعه عناصر کم مقدار در شیر با استفاده از تکنیکهای هسته‌ای

سازمانهای بین المللی (مانند WHO/UNICEF) انجام گرفته است (۱۸) شیر مادر بهترین و طبیعی ترین راه تغذیه کودک است که اساس رشد و پرورش وی را از نظر بیولوژیکی و عاطفی تامین می نماید. همچنین شیر مادر بلحاظ اثرات مهم دیگر نظیر افزایش مصونیت در مقابل امراض، حفظ سلامت مادر و نیز کمک به اقتصاد خانواده و جامعه، جمعا "بسهام خود باعث سلامت، خودکفائی و پیشرفت مداوم جامعه می گردد لذا برنامهریزان هر جامعه باید عواملی را که باعث کم توجهی به این مسئله می گردد بر طرف نمایند. به همین مناسبت سازمان بهداشت جهانی مطالعه شیر مادر و سایر شیرها را، از نظر مواد تشکیل دهنده آن، مانند پروتئین، چربی، لاکتوز، ویتامینها، سموم و عناصر کم مقدار، در کشورهای مختلف بمورد اجرا گذاشته است. در این رهگذر بررسی عناصر کم مقدار (Trace Elements) در شیر بعهده IAEA نهاد شده که علت این امر عمدتا "به منظور بکارگرفتن مدرنترین روشهای تجزیه یعنی تکنیکهای هسته‌ای می باشد.

مطالعه عناصر کم مقدار در دود دهه گذشته توجه دانشمندان را بخود جلب کرده است چرا که این عناصر عموما " بعنوان جزء اساسی آنزیمها و خیلی از واکنشهای حیاتی موجود زنده نظیر متابولیسمها (هموگلوبین، هورمون تیروئید) و غیره را ایقامجی نمایند. از اینرو وجود یا عدم وجود این عناصر و مخصوصا " کمیت آنها در رابطه با ضرورت و سمیت عناصر فوق مسائل جدیدی را بوجود آورده است. به همین دلیل عناصر کم مقدار مطالعات زیادی را بخود اختصاص داده اند. قسمتی از این مطالعات توسط دانشمندان و سازمانهای علمی متعدد مرور جمع بندی شده است. بهر حال امروزه بدیهی است که ما از ادیا کمبود عناصر کم مقدار در بدن انسان و جذب آن از مواد غذایی و محیط زیست بسیار حائز اهمیت است. گاهی اوقات عدم توازن عناصر بسیار کم مقدار و در عین حال پراهمیت بعوارضی منجر شده است که براحتی قابل تشخیص بوده اند مانند مرض ویلسون، مرض منکس و غیره که در برخی موارد بمرگ و میرانجامیده اند (۹-۷، ۲).

بمنظور دست یابی بمنتایج صحیح و انجام مطالعات فوق لازم است تکنیکهای بکار گرفته شود که محقق را قادر سازد تا نتایج دقیق و قابل اعتمادی جهت تفسیر این مطالعات برای خود و سایر تخصصهای مربوط بدست آورد. بهر حال چنین تکنیکهایی باید مقادیر بسیار کمی از عناصر مورد نظر را تا حد کمتر از پیکوگرم (10^{-12} g/g) تعیین نمایند لذا با توجه به خواص فیزیکی شیمیائی هر عنصر و نوع ماده مورد آنالیز ممکن است تکنیکهای مختلفی بکار گرفته شود. در این مطالعه بمنظور مقایسه روشهای آنالیز و دست یابی به تکنیک رقیب در مورد آنالیز هر عنصر از روشهای تجزیه از طریق فعال کردن نوترونی (NAA) طیف نگاری جذب اتمی (AAS) پیکسی*** (PIXE) استفاده شده است.

روش کار

چگونگی نمونه برداری و تهیه نمونه در گزارشهای دیگر به تفصیل بیان شده است (۱۱-۱۰). جدول ۱ بطور خلاصه اطلاعات مربوط به نمونه ها را در اختیار می گذارد. روشهای تهیه نمونه و آنالیز شیر با استفاده از طریق که در بالا به آنها اشاره شد به ترتیب شرح داده می شوند.

* NAA : Neutron Activation Analysis.

** AAS : Atomic Absorption Spectrometry.

*** PIXE: Proton Induced X-Ray Emission.

احمد قریب و همکاران

جدول ۱ - مشخصات نمونه های شیر و اطلاعات مربوطه

شماره نمونه	نوع شیر	نام کارخانه	مقدار نمونه شیر برداشته شده برای آزمایش بر حسب سانتی متر مکعب	وزن خشک به گرم	رطوبت %
۱	پاستوریزه	شیر پاستوریزه تهران	۶۰	۶/۹۴	۳/۲
۲	پاستوریزه	صنایع شیر	۶۰	۶/۸۴	۳/۷
۳	پاستوریزه	صنایع شیر	۶۰	۶/۸۳	۳/۰
۴	پاستوریزه	صنایع شیر	۶۰	۷/۵۳	۳/۴
۵	هموژنیزه	شیر پاستوریزه تهران	۶۰	۷/۰۸	۲/۹
۶	پاستوریزه و هموژنیزه	شیر پاستوریزه تهران	۶۰	۶/۹۳	۲/۴
۷	شیر محلی	شیر فروش	۶۰	۸/۲۷	۳/۴

تهیه نمونه برای آزمایش

حدود ۱۵۰ میلی گرم از نمونه جامد در اسید نیتریک (۱ : ۱) بطریق تقطیر برگشتی حل می شود، پس از خنک شدن مجدداً "حدود ۴ - ۲ سانتی متر مکعب آب اکسیژنه اضافه نمود و به حرارت دادن ادامه داده می شود تا در نهایت پس از سرد شدن به یک محلول کاملاً شفاف تبدیل گردد در غیر این صورت عمل فوق با کمی اسید پرکلریک تکرار می شود. بهر حال محلول بدست آمده به حجم معین رسید و سپس جهت آنالیز PIXE و AAS یا احتمالاً در صورت لزوم جهت INAA یا RNAA بکار می رود (۱۱-۱۰). لازم به توضیح است که نمونه های لازم برای NAA اکثراً بهمان صورت اولیه تهیه و مورد بمباران نوترونی قرار می گیرند در صورتیکه لازم باشد عمل شیمیائی انجام شود تا گزیر پس از بمباران، بشرحی که در قسمت مربوطه خواهد آمد نمونه مورد عمل تخریبی قرار می گیرد. بهر حال در مورد روش INAA نمونه و استاندارد بهمان صورت که تهیه شده اند پس از بمباران نوترونی و گذشت زمان لازم جهت کاهش سطح اکتیویته (زمان خنک شدن) شمارش می شوند.

تجزیه بطریق فعال کردن نوترونی

یکی از محاسن روش مزبور در این است که از طریق رادیو شیمیائی (RNAA) و یا بدون اعمال رادیو شیمیائی (INAA) می توان تعداد زیادی از عناصر مورد نظر را بطور همزمان مورد آنالیز قرار داد. جدول شماره ۲ شرایط لازم آزمایش برای آنالیز گروه های چندتائی عناصر را توضیح می دهد. عناصری که بایک تشعشع کوتاه مورد اندازه گیری قرار می گیرند عبارتند از:

مطالعه عناصر کم مقدار در شیر با استفاده از تکنیکهای هسته‌ای

جدول ۲- شرایط آزمایش آنالیز همزمان عناصر از طریق تجزیه بطریق فعال کردن نوترونی

روش	شار نوترون حرارتی ۱-ثانیه ۲-سانتیمتر	زمان شمارش	زمان خنک شدن	زمان تشعشع	عناصر مورد اندازه‌گیری	دسته
INAA	$6/5 \times 10^{11}$	ثانیه ۶۰	دقیقه ۳-۵	دقیقه ۳	Al, V	۱
INAA	$6/5 \times 10^{11}$	دقیقه ۱-۱۵	ساعت ۲-۲۰	دقیقه ۲۰-۳۰	Mn, Mg, Cl, Na, K	۲
INAA	7×10^{12}	ساعت ۱	هفته ۲	ساعت ۲۴	Cr, Co, Fe, Rb, Sb, Zn, and...	۳
RNAA	7×10^{12}	ساعت ۱-۲	هفته ۳-۵	ساعت ۳۰	Hg, Au, Ag, Se	۴

^{28}Al (2.3m), ^{52}V (3.8m), ^{27}Mg (2.5m), ^{38}Cl (37.3m), ^{55}Mn (2.6h), ^{24}Na (15h), ^{42}K (12.4h).

و آنهاییکه در نتیجه یک زمان نسبتاً طولانی فعال شده‌اند عبارتند از:

^{51}Cr (27.7d), ^{60}Co (5.27a), ^{59}Fe (44.6d), ^{86}Rb (18.7d), ^{124}Sb (60.3d), ^{65}Zn (22.4d), ^{203}Hg (46.6d), ^{75}Se (120d).

اندازه‌گیری دو عنصر آخواز طریق جداسازی رادیوشیمیایی (RNAA) انجام گرفت. شناسایی و اندازه‌گیری سایر عناصر بدون اعمال روشهای رادیوشیمیایی از طریق INAA انجام شده است. همانطور که در جدول شماره ۲ ملاحظه می‌شود شار نوترون حرارتی برای گروه اول و دوم، ۱-ثانیه ۲-سانتیمتر نوترون $6/5 \times 10^{11}$ و برای گروه سوم و چهارم ۱-ثانیه ۲-سانتیمتر نوترون 7×10^{12} می‌باشد.

جداسازی رادیوشیمی

حدود ۲۰۰ - ۱۵۰ میلی گرم از نمونه هموژن شده و حتی المقدور بهمین مقدار از استانداردهای بین المللی مانند Bovine Liver، Milk Powder و IAEA و استانداردهای دستنیک در آمپولهای کوارتز بدقت وزن شدند. پس از بستن درب آنها بمدت ۳۰ ساعت بطور متناوب در مدت سه هفته در راکتور ۵ مگاواتی مرکز تحقیقات هسته‌ای با شار ۱-ثانیه ۲-سانتیمتر نوترون 7×10^{12} مورد تابش قرار گرفتند. پس از ترخیص نمونه‌ها باز شده و در صورت لزوم آمپولها را به منظور کاهش فشار داخلی در نیتروژن مایع قرار داده می‌شوند. هر نمونه بطور جداگانه در یک لوله پلاستیکی مخصوص که حاوی

مخلوطی از اسید سولفوریک و اسید نیتریک (۱:۹) بود قرار داده شده و شکسته شد. کلیه محتویات آن به سیستم بته^{۱۵} (Bethge) منتقل شد. دوبار دیگر ظرف مزبور با مخلوط بالا شستشو و به سیستم فوق اضافه شد. در این موقع بالن دستگاه تا 300°C بمدت یک ساعت حرارت داده شد این عمل در حالی صورت می گیرد که در بالای دستگاه یک تلم مخصوص حاوی سود و نرمال جهت جلوگیری از خارج شدن عناصر فرار تعبیه شده است. پس از اینکه محلول سرد شد ۵ سانتی متر مکعب از اسید پیرکلریک ۷۰٪ و نیم گرم گلیسین در ۵ سانتی متر مکعب آب بدان اضافه شد. مجدداً "سیستم بمدت نیم ساعت تا 250°C حرارت داده شد. بخاطر خاصیت احیا کنندگی گلیسین، از اسید پیرکلریک، اسید کلریدریک نوزاد حاصل می شود که بلافاصله بصورت کلرورهای فرار مانند کلرور جیوه و طلا تقطیر شده و در مخزن جانبی جمع آوری می گردد. محتویات این مخزن به یک بشر ۴۰۰ سانتی متر مکعبی منتقل و بدان آب افزوده شد تا حجم به ۲۰۰ سانتی متر مکعب رسید. PH محلول در حدود ۰/۱ تنظیم شد از طرف دیگر باقیمانده موجود در بالن نیز در دره سانتی متر مکعب اسید نیتریک شش نرمال حل و سپس به یک بشر منتقل شد. البته چند بار بالن شستشو شده و به بشر مزبور منتقل گردید در این حال با افزایش محلول همراه برنده جیوه به بشر اولی و سلنیم به بشر حاصل از انحلال مواد باقیمانده، عمل تعویض ایزوتوپی در مورد آنها انجام شد بدین ترتیب که پولکهای از ورق مس بضامت ۰/۱ میلی متر که کاملاً تمیز شده اند تهیه و در محلول نیترات جیوه و دیگری را در محلول نیترات سلنیم مدتی غوطه ور ساخته و پس از خشک شدن مجدداً "آنها را به بشرهای مربوطه (بشر حاوی رادیونوکلئید جیوه و بشر حاوی رادیونوکلئید سلنیم) وارد و محتویات بشرها بطور ملایم بمدت زمان کافی بهم زده شد، (۱۵) تا عمل تعویض ایزوتوپی بطور کامل انجام گیرد. در اینحال ورقهای مس را بیرون آورده و پس از خشک کردن در کیسه های پلاستیکی نازک و شفاف برای شمارش و اندازه گیری اکتیویته قرار داده شدند.

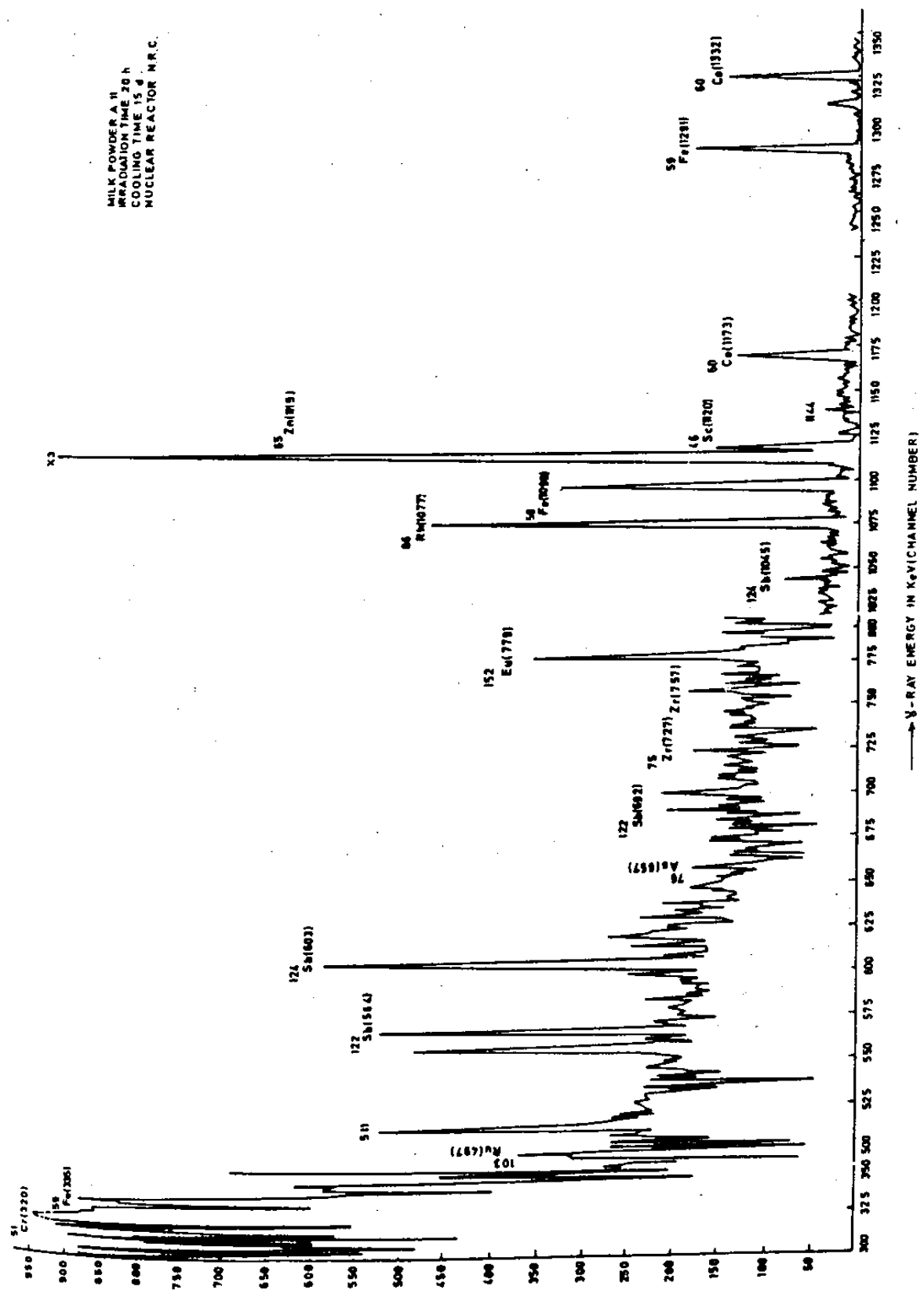
اندازه گیری پرتو زائی (اکتیویته)

برای شمارش و اندازه گیری پرتو زائی ممکن است لازم باشد مراحل فوق بر روی نمونه ها انجام گیرد یا بدون هیچ عمل رادیوشیمیائی و تنها پس از بمباران نوترونی و خشک شدن آماده این مرحله باشند بهر حال در هر دو صورت نمونه در ظرف مخصوص قرار داده شده و در محل مشخص در اتاقک دتکتور قرار داده می شود. اندازه گیری اکتیویته گامی در این مطالعه توسط یک کریستال Ge (Li) به حجم ۵۹/۵ سانتی متر مکعب با قدرت جدا کنندگی ۳٪ و ۴ KeV برای پیک $1/332\text{ MeV}$ کالت ۶۰ انجام گرفت. سطح یزوتوپی که با استفاده از روش Cowell انجام پذیرفت (۱۴) شکل ۱، طیف گامی یک نمونه شیر است و نشان در آنشان می دهد.

روش پیکسی

چند سانتی متر مکعب از نمونه تهیه شده با مقداری معین از محلول نیترات ایتربیم بعنوان مقایسه (رفرنس) کاملاً "مزوج می گردد سپس توسط یک پی پت اپندرف یک قطره از محلول فوق بر روی فیلم مخصوص بنام کپتون به ضخامت $7\text{ }\mu\text{m}$ گذاشته شد تا پس از خشک شدن سطحی حدود یک سانتی متر مربع را بپوشاند. نمونه در محل هدف در زاویه ۴۵ نسبت به محور پرتو قرار گرفته و با پروتون $2/3\text{ MeV}$ بمباران گردید. شدت جریان پرتو پروتونی در طول هر آزمایش حدود 30 nA تنظیم می شود. طیف اشعای یکس در زاویه ۹۰ نسبت به محور پرتو پروتونیهای شتاب داده شده توسط یک آشکارساز Si (Li) با قدرت جدا کنندگی 160 eV در انرژی

مطالعه عناصر کم مقدار در شیر با استفاده از تکنیکهای هسته‌ای



شکل ۱- طیف گامای حاصل از بیماران نوترونی پودر شیر A-11 بعد از ۲۰ ساعت و شار ۱۲×۱۰^۷ نوترون. ۲- سانتیمتر. ۱- ثانیه. زمان شمارش ۱۰۰۰ ثانیه.

احمد قریب و همکاران

۵/۹ KeV مولتی کانال (۴۰۹۶ کانالی ساخت Ortec) گرفته شد و محاسبات براساس آن انجام گردید.

شکلهای ۳ و ۲ طیفهای حاصل از بیمارار پروتونی استاندارد ۱۱-A Bovine Liver و نشان می دهد.

طیف نگاری جذب اتمی (AAS)

اندازه گیری غلظت عناصر مورد مطالعه با این روش بطور کلی به ترتیب زیر انجام گرفته است :

- ۱- رقیق و یا غلیظ کردن نمونه برای هر عنصر بطور جداگانه .
- ۲- افزایش ترکیبات خاص شیمیائی بمنظور کاهش یا پوشاندن مزاحمت ها در صورت لزوم .
- ۳- تزریق نمونه استاندارد مربوطه ، به الکتریکی یا شعله ای (Atomization System) جهت تبدیل نمونه ها تمهای تشکیل دهنده آن . لازم به تذکر است که در مورد جیوه از روش دیگری بنام تکنیک تولید بخار سرد (Cold Vapour technique) بمنظور امتیاز کردن نمونه استفاده می شود .
- ۴- تکرار عمل فوق بایک شاهد (بدون حضور نمونه) بمنظور تعیین میزان اثر مواد شیمیائی بکار گرفته شده در طول تهیه نمونه ها مرحله تزریق برای هر عنصر و تصحیح نتیجه بدست آمده .
- ۵- محاسبه غلظت عناصر موجود در نمونه براساس مقایسه نتایج نمونه استاندارد .

یافته ها و بررسی آنها

بمنظور نیل به هدف اساسی این پروژه ، حتی المقدور سعی شد در حین مطالعه عناصر کم مقدار ، رقابت تکنیکهای مورد استفاده نیز در رابطه با هر عنصر در نمونه های متفاوت مورد ارزیابی قرار گیرد بنحویکه پیوسته نکات ضعف و قوت هر سیستم اندازه گیری برای هر عنصر مورد مطالعه ، در مواد مختلف یا بالعکس مدنظر قرار گیرد . در این مطالعه همچنانکه در جدولهای ۶ - ۳ ملاحظه می شود اکثر عناصر ضروری کم مقدار و دو عنصر

جدول ۳- نتایج آنالیز بودر شیر ۱۱- A توسط INAA و PNA.

عنصر	غلظت عناصر بر میکروگرم در گرم			
	اندازه گیری ها	میانگین	انحراف از میانگین	انحراف نسبی میانگین
Al	۲/۴ ۰۲/۰ ۰۲/۵ ۰۲/۲	۲/۲	۰/۲۲	۹/۲
V	۰/۲۲ ۰۰/۲۱ ۰۰/۲۶	۰/۲۲	۰/۰۲	۱۰/۸
Mn	۰/۲۵ ۰۰/۶۲ ۰۰/۲۵	۰/۲۷	۰/۱۲	۲۹/۶
Cl	۱۱۲۰۶ ۰۹۹۱۱ ۰۱۰۶۲۲	۱۰۵۸۶	۶۲۹	۶/۱
Na	۲۰۲۰۰ ۰۲۸۰۱۰ ۳۹۹۰۰ ۲۳۲۰	۲۰۲۰	۲۱۹	۵/۲
K	۱۷۲۷۱ ۰۱۶۹۲۷ ۱۶۲۶۲	۱۶۸۲۷	۵۱۲	۳/۱
Zn	۲۶/۵۰۳۵/۷۰۳۶/۵	۲۶/۲	۰/۲۶	۱/۳
Sb	۰/۰۰۸۰ ۰/۰۰۹۰ ۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۸	۰/۰۰۱	۱۹/۹
Rb	۳۲/۸۰ ۲۵/۵۰ ۲۶/۲	۲۶/۵	۱/۲	۲/۲
Fe	۱۸/۲۰۲۲/۲۰۲۸/۵	۲۲/۸	۵/۱	۲۱/۲
Co	۰/۰۲۰ ۰/۰۲۰ ۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۰۶	۲۲/۱
Cr	۰/۲۲۰ ۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۰۱۲	۶/۱
Hg	۰/۰۱۱۰۰/۰۱۱۰۰/۰۱۰۰۰/۰۱۰۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۰۰۶	۵/۵
Au	۰/۰۰۲۰۰/۰۰۲۰۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۵۲
Se	۰/۰۲۰ ۰/۰۲۰ ۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۱	۲۷

* انحرافات نسبی استاندارد بر مبنای نتایج بدست آمده برای میانگین و انحراف از استاندارد قبل از سرراست کردن (Round off) آنها محاسبه شد است .

مطالعه عناصر کم مقدار در شیر با استفاده از تکنیکهای هسته‌ای

سمی (جیوه و سرب) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بموازات این مطالعه چند عنصر ضروری دیگر که بالاتر از حد میکروگرم هستند نیز بررسی شده‌اند (جدول ۶).
عناصر دیگری بجز آنهایی که در بالا بدانها اشاره شد نیز می‌توانست از روشهای مذکور مورد اندازه‌گیری قرار گیرد ولی بخاطر یک یا چند دلیل زیر ذکر از آنها در این مقاله ششده است.

جدول ۴- مقایسه نتایج آنالیز بودر شیر ۱۱- A توسط روشهای مختلف بر حسب میکروگرم در گرم

عنصر	روش			نتایج گزارش شده (۱۳)
	AAS	NAA	PIXE	
Pb	۲/۷±۰/۴			۰/۲۷
Co	۱/۲۳±۰/۲۸	۰/۰۲±۰/۰۰۶	۱/۵±۰/۵	۰/۰۰۵±۰/۰۰۱
Cr	۰/۲۷±۰/۰۶	۰/۲۳±۰/۰۱۴	۱/۳±۰/۶	۰/۲۶
Cu	۰/۹۶±۰/۰۷		۲/۳±۰/۶	۰/۸۴±۰/۱۶
Fe	۲/۱۲±۰/۴۸	۲۳/۸±۵/۱	۹/۷±۲/۲	۳/۶۵±۰/۷۶
Mg	۸۲۶±۳۳	۹۶۵±۷۳		۱۱۰۰±۸۰
Na	۵۵۹۳±۲۷۰	۴۰۴۰±۲۱۹		۴۴۲۰±۳۳۰
K	۱۲۸۱۰±۰/۰۰۶	۱۶۸۲۷±۵۱۴		۱۷۲۰۰±۱۰۰۰
Hg	۰/۰۳۵±۰/۰۰۶	۰/۰۱۵±۰/۰۰۰۶		۰/۰۰۲۵
Se	۰/۲۸±۰/۰۲	۰/۰۳±۰/۰۱		۰/۰۳۴±۰/۰۰۰۷
Zn	۲۳/۲±۰/۵	۳۶/۲±۰/۵	۲۹/۲±۵/۱	۳۸/۹±۲/۳
Ni	۱/۰۷±۰/۱۵		۱/۱۲±۰/۶	۰/۹۳
Mn	۰/۳۰±۰/۰۲	۰/۴۷±۰/۱۳	۱/۷۱±۰/۷۰	۰/۳۸±۰/۰۸

— کم بودن غلظت آنها در ماده مورد آنالیز یا نمونه تهیه شده از آن ماده (کمتر از حد تشخیص سیستم در شرایط موجود)

— عدم ارتباط آنها با این مطالعه

— عدم وجود استاندارد لازم برای مقایسه، همراه نمونه

از طرف دیگر عناصری مانند As، Mo، Cu، بسیار مورد توجه و نظر بودند چرا که اولاً "بلحاظ تکمیل مطالعه عناصر مورد علاقه در شیر و سایر مواد غذایی ثانياً " بلحاظ ایجاد امکان لازم جهت مقایسه روشهای آنالیز مورد استفاده، ولی بخاطر شرایط موجود این امر میسر نشد.

یک نگاه اجمالی به نتایج نشان می‌دهد که هر چه غلظت یک عنصر در یک ماده بیشتر می‌شود، خطای کلی صرف نظر از روش مورد استفاده، به سمت کمتری میل می‌نماید. بدیهی است که دقت و حساسیت نتایج برای اکثر عناصر بستگی به روش و اصول فیزیکی و شیمیایی که عنصر بر آن اساس تعیین می‌شود دارد. بعنوان مثال با توجه به شکالاتی که در تهیه نمونه (Target) در پیکی وجود داشت، نتایج نسبتاً خوبی برای آهن

جدول ۵ - غلظت عناصر کرم مقدار در نمونه های شیر با استفاده از روش های آنالیزاتی و هسته ای بر حسب میکروگرم در کرم .

TABLE 5. ELEMENTAL CONCENTRATION OF DESCRIBED COW MILK SAMPLES DETERMINED BY ATOMIC AND NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUE

SAMPLE No. METHOD ELEMENT	1			2			3			4			5			6			7		
	NAA	AAS	PIXE	NAA	AAS	PIXE	NAA	AAS	PIXE	NAA	AAS	PIXE	NAA	AAS	PIXE	NAA	AAS	PIXE	NAA	AAS	PIXE
Al	43±11	—	—	21±04	—	—	18±03	—	—	42±13	—	—	75±12	—	—	67±12	—	—	57±10	—	—
V	0.33±0.07	—	—	0.40±0.10	—	—	0.09±0.20	—	—	0.50±0.10	—	—	3.22±0.90	—	—	3.80±0.08	—	—	1.30±0.20	—	—
Cu	—	1.70	—	—	0.83±0.23	—	—	0.95	—	—	1.75	—	—	0.76±0.09	—	0.62±0.08	—	—	—	0.95	—
Cr	0.28±0.07	0.24±0.11	3±0.6	0.29±0.07	0.27±0.06	16±0.2	0.32±0.08	0.58±0.2	37±0.1	0.31±0.07	0.39±0.11	27±0.4	0.53±0.10	0.77±0.15	72±0.8	0.58±0.08	0.93±0.10	2.7±0.5	0.54±0.11	0.79±0.18	4.7±1.2
Fe	113±15	5.4±0.4	14.5±1.2	94±0.7	5.1±0.5	13.2±2.5	15.8±5.5	10.8±1.3	14.1±2.0	13.7±1.3	10.0±0.2	14.4±3.0	20.1±4.7	7.9±0.9	14.8±3.4	22.2±2.8	14.0	17.8±4	15.35±1.0	13.2±1.0	16.5±2.8
Mg	—	722±48	—	—	277±48	—	—	980±38	—	—	920±20	—	—	920±51	—	—	—	—	—	717±36	—
Mn	111±33	0.40±0.04	1.7±0.8	0.76±0.18	0.25	10±0.5	0.98±0.20	0.34	2.7±0.5	0.68±0.09	0.31±0.05	0.30±0.07	0.41±0.13	0.25	2.4±0.8	0.53±0.05	0.31±0.08	1.2±0.1	0.75±0.08	0.28±0.05	2.7±0.7
Ni	—	354±0.57	2.5±0.6	—	185±0.19	0.8±0.3	—	2.70	4.3±0.8	—	352±0.57	1.2±0.08	—	2.80±0.23	5.7±0.8	—	—	—	—	2.33±0.23	3.9±1.0
Pb	—	—	—	—	—	—	—	3.80±0.30	—	—	3.85±0.21	—	—	2.20±	—	—	—	—	—	—	—
Zn	34.2±2.2	411±0.5	85±9	33.5±3.1	45.1±0.4	86±5	32.6±0.7	42.8±0.3	66±8	36.8±1.2	48.7±0.7	41±5	28.7±3.7	36.9±0.7	61±7	25.1±2.1	15.9±0.3	43±8	33.8±0.8	4.75±0.6	110±15
Sb	—	—	—	0.082±0.007	—	—	0.010±0.006	—	—	—	—	—	0.009±0.002	—	—	—	—	—	0.045±0.004	—	—
Pb	4.8±0.3	—	—	5.4±0.5	—	—	8.3±0.7	—	—	—	—	—	9.2	—	—	—	—	—	5.6±0.3	—	—
Mg	0.079±0.003	0.17±0.03	—	0.028	0.12±0.03	—	—	0.36±0.03	—	0.032	0.38±0.2	—	0.046	0.46±0.4	—	—	—	—	0.044±0.007	0.35±0.2	—
Se	1.6±0.2	4.8±1.0	—	0.8	3.5±1.1	—	—	3.8±0.04	—	0.3±0.1	2.5±1.0	—	1.3±0.2	—	—	—	—	—	0.9±0.1	1.7±0.4	—
Co	0.024±0.003	—	—	—	—	—	0.009±0.001	—	—	—	—	—	0.015	—	—	—	—	—	0.089±0.001	—	—

* ONLY A SINGLE RESULT AVAILABLE
— EITHER NOT DETECTABLE OR NO RESULT

تمام نتایج بر حسب میکروگرم در کرم در نمونه خشک محاسبه و نقل شده است .

مطالعه عناصر کم مقدار در شیر با استفاده از تکنیکهای هستهای

و روی بدست آمد در صورتیکه برای سایر عناصر حتی با تغییر شرایط آزمایش به نتایج مشابه دسترسی پیدا نشد. کما این عمدتاً " می تواند به علت پائین بودن غلظت عناصر در نمونه ها باشد و یا به علت دیگر تحریکات ناشی از برخورد پروتون ها با اندازه کافی نیست که پیک مشخصی از سطح شارش زمینه رشد نماید (جدول ۵، ۴)، در مورد نتایج طیف نگاری جذب اتمی عموماً " نتایج قابل قبول بنظر می رسند. همچنین نتایج نوترون اکتیویشن آنالیز با توجه به محدودیتهای موجود از نظر بهاران نمونه ها بنظر می رسد که رضایت بخش باشند البته لازم به تذکر است که نتایج برای آلومینیوم، به علت پوشش ظرف نمونه ها و ورقه های آلومینیوم در طول خشک کردن نمونه ها (freeze drying) می تواند بالاتر از مقدار حقیقی باشد. همچنین از آنجائیکه در زمان آزمایش بخش زیادی از کاردستگاه AAS مربوط به اندازه گیری سرب در رابطه با کارهای دیگر بود لذا بنظر می رسد بالا بودن نتایج حاصل برای این عنصری ارتباط با آلودگی احتمالی آزمایشگاه نباشد در عین حال بالا بودن نتیجه برای نمونه شماره ۷ (شیر محلی) می تواند به علت جنس ظرف حمل شیر مربوطه باشد در مورد جیوه گرچه از یک روش انتخابی AAS استفاده شد اما ولی هنوز تجزیه بطریق فعال کردن نوترونی بعنوان یک روش رقیب از حیث خود را نسبت به روشهای مورد بحث حفظ کرده است.

بطوریکه در جدول ملاحظه می شود نتایج اکتیویشن آنالیز برای آهن و کبالت رضایت بخش نیستند احتمالاً " این می تواند بخاطر حساسیت پائین روش فوق برای آهن باشد و در مورد کبالت هنوز مسئله دقیقاً روشن نیست. غیر هموزن بودن نمونه استاندارد شیر ۱۱-A کمزیا دهم محتمل نیست می تواند یکی از عوامل عدم مطابقت این نتایج با کارهای دیگران باشد. مزاحمت های واکنش های هستهای یکی از عوامل مهم در آنالیز عناصر کم مقدار می باشد که می تواند باعث تغییر نتایج نوترون اکتیویشن آنالیز شود. اثرات این پدیده در جای دیگری بحث خواهد شد.

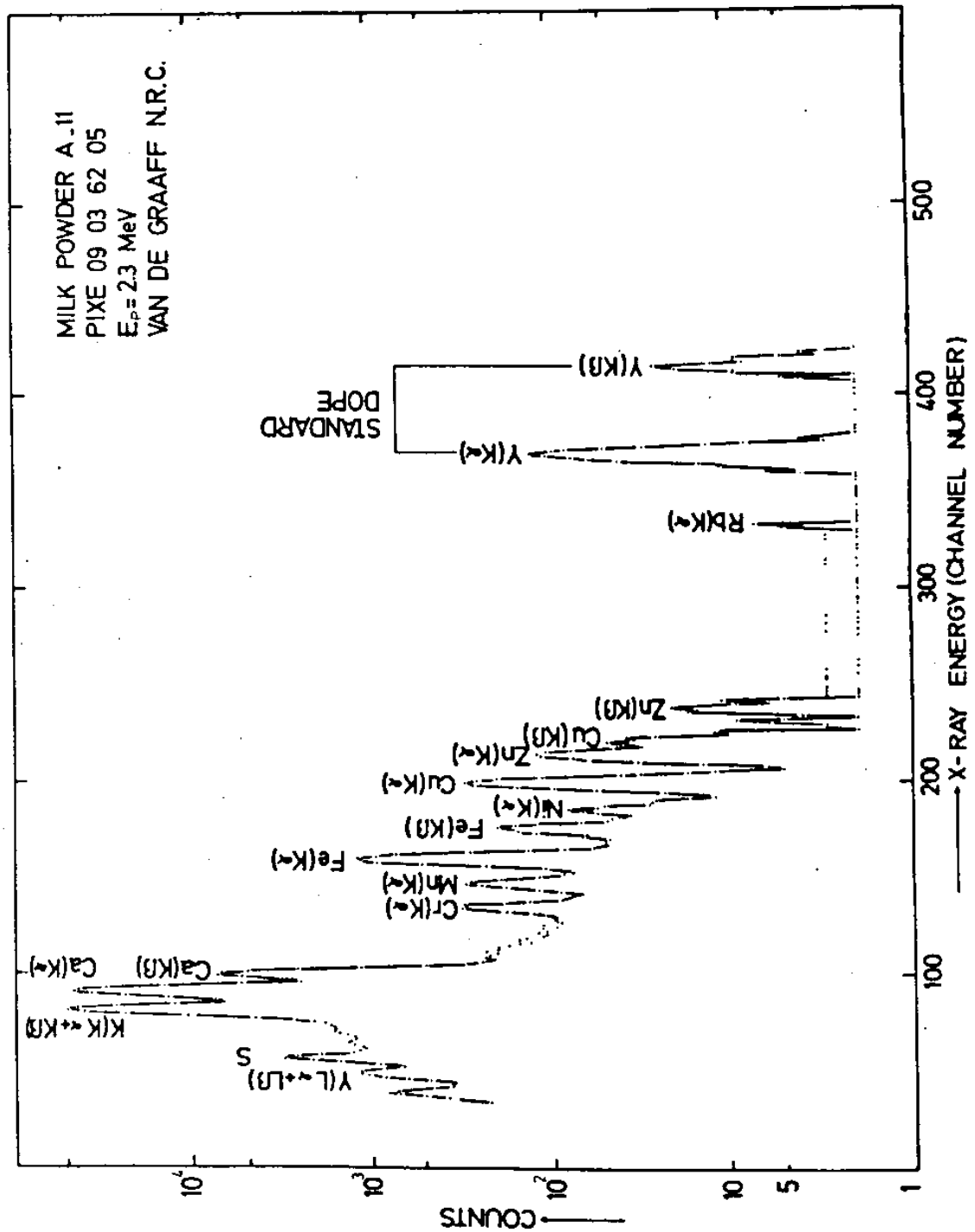
در اینجا مجدداً " لازم است خاطر نشان شود که نتایج مندرج در جدول ۶، ۵ بر حسب $\mu\text{g/g}$ برپایه پودر خشک شیر نقل شده است بنابراین در صورتیکه این نتایج در نمونه اولیه (شیر تازه) بر حسب $\mu\text{g/ml}$ مورد نظر باشد بایستی در فاکتوری حدود ۸/۶ ضرب شوند (مراجعه به جدول شماره ۱).

جدول ۶- غلظت عناصر در نمونه های شیر با استفاده از تجزیه بطریق فعال کردن نوترونی بر حسب درصد

شماره نمونه عناصر	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
Cl	0.77 ± 0.05	0.81 ± 0.08	0.76 ± 0.06	0.70 ± 0.04	1.10 ± 0.09	0.88 ± 0.05	0.72 ± 0.08
Na	0.52 ± 0.01	0.35 ± 0.009	0.35 ± 0.08	0.33 ± 0.01	0.57 ± 0.02	0.34 ± 0.01	0.19 ± 0.02
K	1.49 ± 0.02	1.39 ± 0.04	1.48 ± 0.04	1.26 ± 0.03	1.35 ± 0.02	1.17 ± 0.04	1.03 ± 0.02

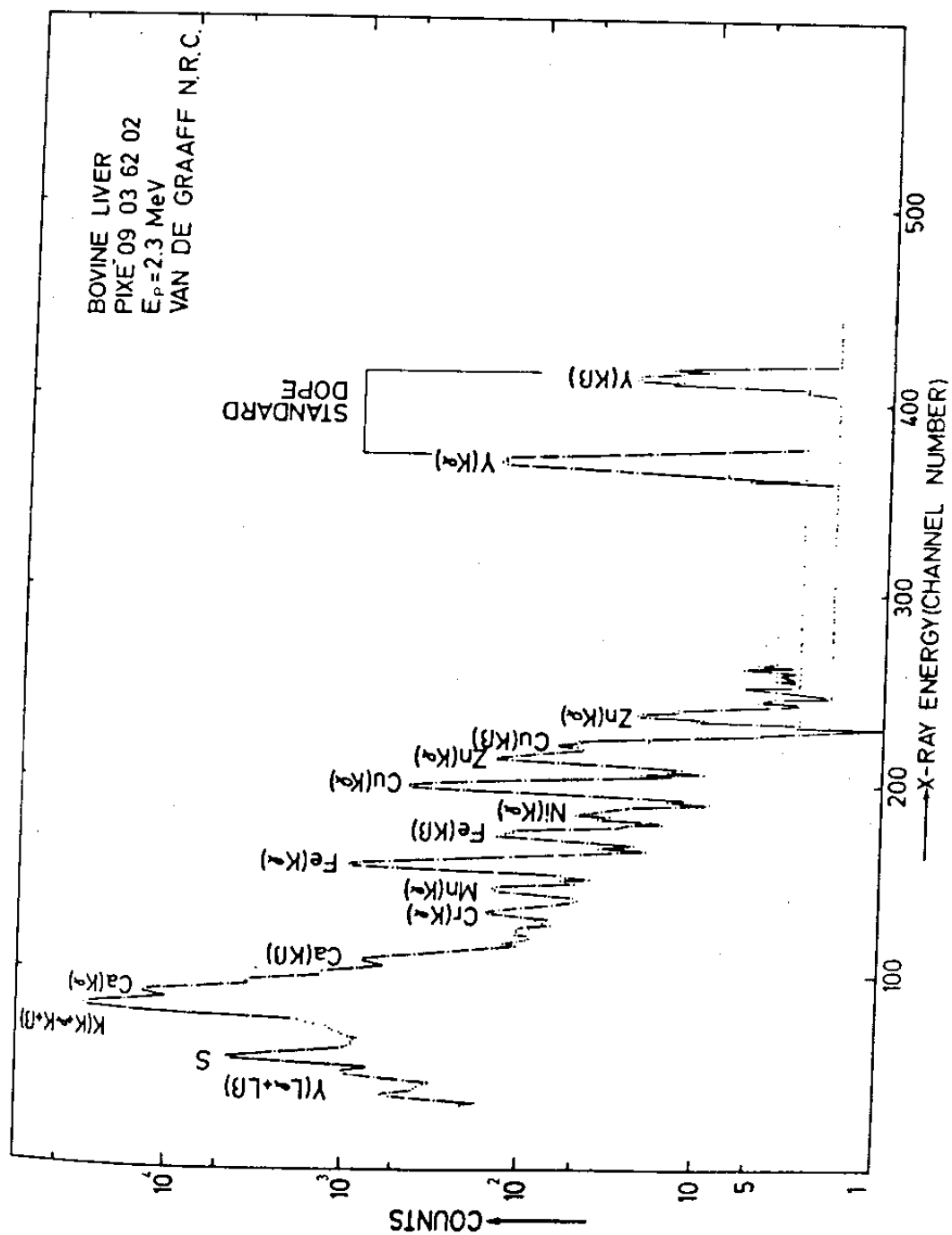
نتایج بر حسب درصد در نمونه خشک محاسبه و نقل شده است.

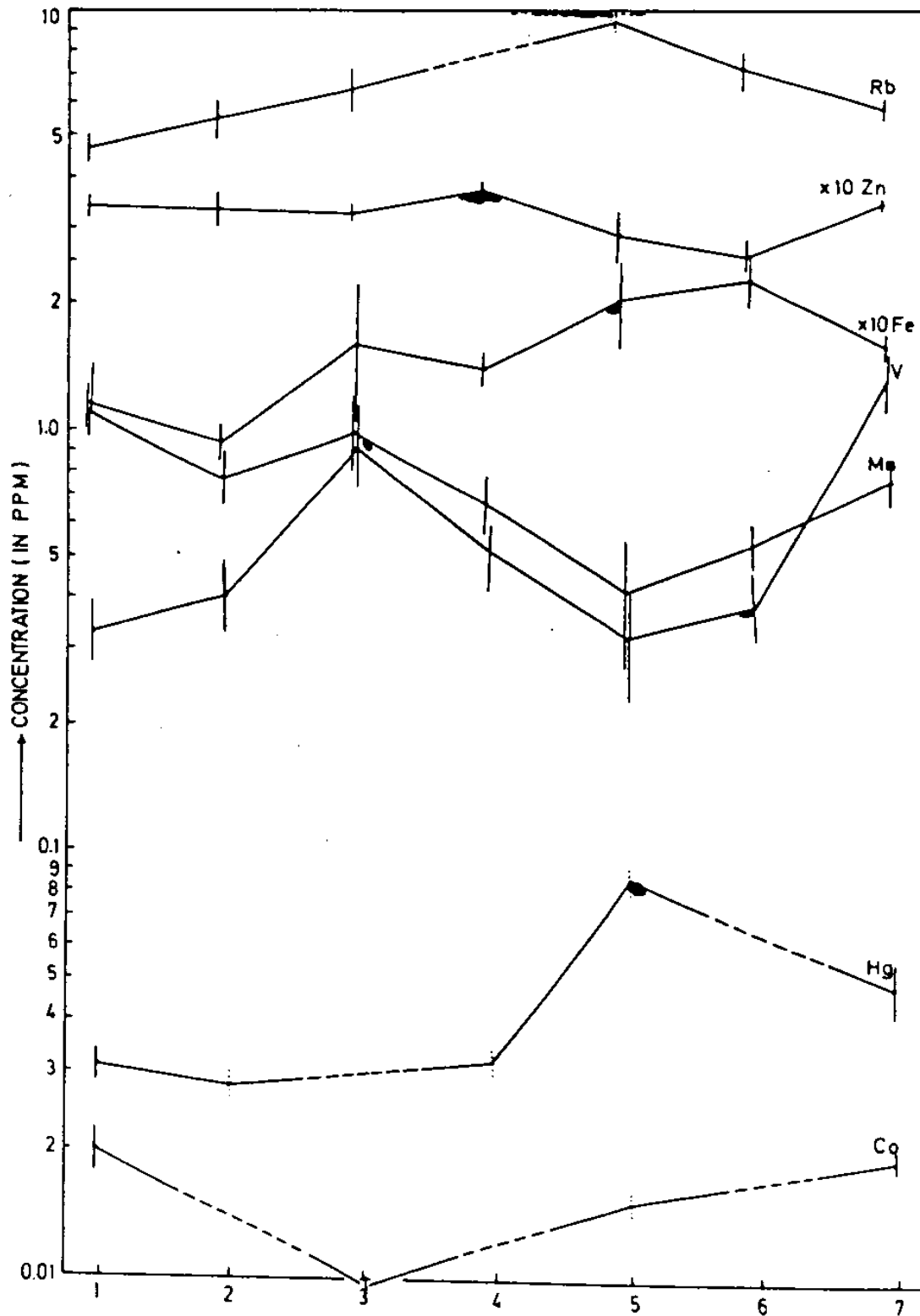
شکل ۲- طیف اشعه X نمونه استاندارد بود شیر ۱۱- A پس از بمباران با پرتو پروتونی ۲/۳ MeV.



مطالعه عناصر کم مقدار در شیر با استفاده از تکنیکهای هسته‌ای

شکل ۳- طیف اشعه X نمونه استاندارد Bovine Liver پس از بیماران با پروتونی ۰.۲/۳ MeV





شکل ۴- تغییرات مقدار برخی از عناصر کم مقدار در نمونه‌های مختلف شیر.

همچنانکه ملاحظه شد معمولاً "منابع خطای متعددی در اندازه‌گیری غلظت کم مقدار نقش دارند و مراحل مختلف عملیات فیزیکی و شیمیایی هر کدام منجر به بروز خطاهایی می‌شوند از همین رویک آزمایش تنها، هیچگاه چیزی بجزیک اطلاع ناقص در مورد حدود مقدار یک عنصر در اختیار نمی‌گذارد در حالیکه یک سری آزمایشهای تکرار شده، درجه دقت و حساسیت نتیجه بدست آمده را با احتمال معین در دسترس می‌گذارد بهر حال ارزش میانگین معمولاً "بعنوان محتملترین نتیجه پذیرفته شده است. نتایج ارائه شده نشان می‌دهند که قابلیت تکرار و دقت برای اکثر عناصر مورد تجزیه توسط تجزیه بطریق فعال کردن نوترونی (NAA) رضایت بخش است ولی برای آهن و کبالت تا چند برابر بالاتر است در حالیکه روش RNAA ارجحیت و برتری خود را در ارائه دقت و حساسیت بیشتر حفظ کرده است. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که عموماً "روش NAA در این مطالعه دقتی بهتر از ۹٪ بجز برای کبالت، آهن، منگنز و سلنیم ارائه می‌دهد در حالیکه انحرافات از میانگین برای AAS کمتر از ۷٪ برای منیزیم، منگنز، سدیم، پتاسیم و روی بوده و بالاتر از این مقدار برای سایر عناصر می‌باشد، نتایج پیکسی گرچه در مواردی خوب و قابل اعتماد است ولی همین نتایج نشان می‌دهند در حالیکه عموماً "قابلیت تکرار آزمایش نسبتاً "خوب بوده است لیکن فاصله نتیجه بدست آمده از مقدار واقعی (True Value) قابل ملاحظه است و این ناشی می‌شود از یک یا چند اشتباه (اثر ناشناخته) کمپیوستره وجود دارد که عمدتاً "مبین محدودیت‌های عملی و احتمالاً "محدودیت‌های دستگاهی است که عدم دسترسی به نتایج مورد انتظار را سبب شده است ضمناً "بطوریکه در شکل ۴ (با استفاده از نتایج بدست آمده برای نمونه‌های شیر از طریق NAA) ملاحظه می‌شود تغییرات مقادیر عناصر کم مقدار تقریباً "منطقی بنظر می‌رسد و با توجه به اینکه نمونه‌ها کاملاً "از یکدیگر مستقل هستند و از طرفی چون خوراک دامها به علت تفاوت‌های بعدنسی جغرافیائی (محل نگهداری) متفاوت است لذا این تفاوت‌ها در شیر آنها بی‌تاثیر نخواهد بود معذالک تغییرات فاحشی در مقدار هر عنصر از یک نمونه به نمونه دیگر وجود ندارد. بنابراین با توجه به اینکه در تمامی روشهای مورد استفاده نسبت این تغییرات کم و بیش همانند می‌باشد می‌توان اظهار نمود که نتایج از یک اعتماد نسبی برخوردار می‌باشد.

قدردانی

نویسندگان از آقای دکتر مصطفی سهرابیور بخاطر پیشنهاد انجام طرح و آقای دکتر ریعموند آکوپیان بخاطر همکاریهای اولیه در انجام این مطالعات تشکر می‌نمایند. همچنین از زحمات آقای رضا کوشکستانی و سرکار خانم سعید موسوی یگانه سپاسگزاری می‌شود. از خدمات ارزنده و بی‌دریغ همکاران راکتور و فیزیک بهداشت مرکز تحقیقات هسته‌ای نیز تشکر و قدردانی می‌گردد. از مسئولین آژانس بین‌المللی انرژی اتمی که هماهنگی این برنامه جهانی را بعد از داشتن و نیز از کمکهای فنی و مالی آنان قدردانی می‌گردد. ضمناً "از همکاریهای آقای حسین طاهریور و سرکار خانم رئوفی کارشناسان دیگر این پروژه به دین وسیله تشکر بعمل می‌آید.

REFERENCES

1. Mertz, W. and Cornatzer (eds) *Newer Trace Elements in Nutrition*, New York, Marcel Dekker, inc (1971).
2. Underwood, E.J. *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, New York, Academic Press, 3rd ed, (1971).
3. Schwarz, K. *Elements Newly Identified as Essential for Animals in: Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences*. Vienna, IAEA, (1972).
4. Davies, I.J.T, *The Clinical Significance of the Essential Biological Metals*. Springfield, Illinois: C - C. Thomas, (1972).
5. Bowen, H.J.M. *The Elements Content Human Diets and Excreta*, *Environmental Chemistry*, 2, P 70, (1982).
6. G.V. Iyengar, *Elemental Composition of Human and Animal Milk*, IAEA - TECDOC - 269, Vienna, (1982).
7. Van den Hamer, C.J.A. Janssens A.R. *Liver copper Binding proteins in Disease*, Interuniv. Reactor Institute Mekelweg 15, 2629 JB, Delft, The Netherlands, (1980).
8. Prins, H.W. and Van den hamer, C.J.A. *Model for Menkes' disease*, *The J. of Nutrition*, Vol. 110, No. 1, P. 151, (1980).
9. Van den hamer, C.J.A. and Houtman, J.P.W. *Special forms of Bound Trace Elements*, In *Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology*, Walter de Gruyter & Co. Berlin. New York, (1980).
10. GHARIB, A, *Progress report for contract No 2555/RB (13.11.1980 - 10.9.1981)* NRC of Tehran, AEOI.
11. CHARIB, A. *Working paper for the Research Coordination Meeting on Comparative Methods for the study T.E. in Human Nutrition*, Delft, Netherlands, 23 - 17 November 1981.

-
12. NBS Standard Reference Material catalog, U.S. Department of Commerce, (1979 - 80).
 13. Dybczynski, R. et.al Report on the Intercomparison Run-A-11 for the Determination of Inorganic Constituents of Milk Powder, IAEA/RL/68, July (1980).
 14. Cowell, D.F. Analytical Chemistry, 31(11), PP. 1985-90, (1959).
 15. Schelenz, R. Bayat, I. and Fischer E, BF. E. March (1976).
 16. Schelenz, R. and Diehl, J.F. Z. Anal Chem, 263, 93, (1973).
 17. Elemental Analysis of Biological Materials, Technical Report series No.197, IAEA publication, (1980).
 18. Parr, R.M. Trace elements in human milk, IAEA Bulletin, Vol. 25 , No. 2 , (1983).

THE STUDY OF TRACE ELEMENTS IN MILK BY NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUES

A. Gharib, H. Rahimi, H. Pyrovan, H.N.J. Raofei
and H. Taherpour

*Dept. of Chemistry Nuclear Research Center, Atomic
Energy Organization of Iran, P.O.Box 11365-8486, Tehran, Iran*

Abstract- This work is part of a project with the IAEA , in a coordinated programme on " Trace Elements in Human Nutrition and Bio-Environmental Systems " to evaluate their nutritional requirements, interrelations and the role of Trace Elements in health, metabolism etc. Cow's milk being regarded as one of the most important and nutritious foodstuffs consumed by people. Hence as a first step, an elemental analysis for milk was carried out for this purpose so a few samples of pasteurized milk and local samples were investigated for essential and toxic trace elements.

The secondary aim of this project was the assessment of various analytical techniques involved. However, in the present work, the methods involved were AAS, PIXE and NAA. The latter method applied, both instrumentally and radiochemically. Although the results pertaining to the various methods employed are not in good agreement, there is however, some justification to clarify this internal inconsistency. The precision for NAA and AAS allows greater degree of acceptance respectively. Although PIXE is a very fast and rather routine but the technique of trace element analysis needs certain adaptations and developments.