

کاربرد بیناب نمایی فروشکست القایی لیزری در شناسایی و تعیین غلظت عناصر موجود در شیر

مهسا قزلباش¹، سید محمد رضا دربانی²، سرور روستا³، عبدالمجید⁴، محمود سلطان الکتابی⁵، علی موسوی آذر⁶

1- نویسنده مسئول: دانشجوی دکتری فوتونیک، پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

پست الکترونیکی: ghezelbash.mahsa@gmail.com

2- استادیار پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، ایران

3- کارشناس ارشد فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه اصفهان، ایران

4- استادیار مجتمع برق و الکترونیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

5- استاد دانشکده فیزیک، دانشگاه اصفهان، ایران

6- دانشجوی دکتری شیمی، دانشکده شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: 93/3/2

تاریخ پذیرش: 93/12/16

چکیده

سابقه و هدف: شیر و فراورده‌های آن در بسیاری از نقاط جهان بخش مهمی از رژیم غذایی انسان را تشکیل می‌دهند. این ماده غذایی از عناصر مفید گوناگونی مانند کلسیم، پتاسیم، کلر، فسفر، منیزیم، روی و ... تشکیل شده است. در هنگام تغذیه دام، برخی عناصر سنگین و خطرناک مانند سرب، آرسنیک و کادمیوم از طریق خوراک دام به شیر منتقل می‌شوند. هدف از این تحقیق معرفی روش بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) جهت شناسایی و تعیین غلظت عناصر موجود در نمونه‌های مختلف شیر پاستوریزه و تازه گاو می‌باشد.

مواد و روش‌ها: این پژوهش در سال 1392 بر روی 6 نوع شیر تولیدی از کارخانجات مختلف و یک نمونه شیر خام تهیه شده از گاوداری صنعتی انجام شد. هر کدام از انواع شیرها 7 مرتبه با استفاده از سیستم LIBSCAN100 تحت آنالیز قرار گرفت. سپس طیف‌های ثبت شده توسط نرم افزار Plasus SpecLine مورد تجزیه و تحلیل واقع شدند.

یافته‌ها: در این تحقیق پنج عنصر اصلی موجود در شیر شامل کلسیم، فسفر، پتاسیم، منیزیم، سدیم، چهار عنصر جزئی شامل روی، مس، سلنیوم و آهن و همچنین سه فلز سنگین شامل سرب، کادمیوم و آرسنیک مورد آنالیز قرار گرفتند. تغییرات میانگین غلظت عناصر مختلف در نمونه‌های پاستوریزه به صورت زیر است:

Ca: [1000-11000 µg/g], K: [0-13000 µg/g], Mg: [100-3000 µg/g], P: [0-1800 µg/g], Na: [200-3000 µg/g],
Zn: [300-28100 µg/g], Cu: [100-10600 µg/g], Se: [1-113 µg/g], Fe: [100-8900 µg/g], Cd: [0/110-0/690 µg/g],
As: [0-0/860 µg/g], Pb: [0/100-0/84 µg/g]

نتیجه‌گیری: در این تحقیق روش آنالیزی جدیدی که دارای سرعت زیادی بوده و به آماده سازی نمونه نیازی نداشته و اثرات غیر مخرب بر روی ماده ایجاد نمی‌کند، معرفی گردید. نتایج آنالیز نشان داد که غلظت عناصر مفید به شاخص RDI (Recommended Daily Intake) نزدیک و همچنین در مورد عناصر سنگین، غلظت آن‌ها کمتر از آستانه PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) می‌باشد.

واژگان کلیدی: شیر، بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری، عناصر مفید، عناصر سنگین

• مقدمه

کیفیت شیر و به حداقل رساندن آلاینده‌ها در آن تلاش‌های بسیاری صورت گرفته است (1)، فلزات سنگین از مهم‌ترین

شیر و فراورده‌های آن در بسیاری از نقاط جهان بخش مهمی از سبد غذایی انسان را تشکیل می‌دهند، برای بهبود

روی هر سه حالت ماده (جامد، مایع و گاز) می‌باشد. مزایایی از قبیل عدم نیاز به آماده سازی نمونه که علاوه بر جلوگیری از آلوده شدن نمونه، استفاده از این روش را برای هر نمونه ای با ابعاد و ویژگی‌های مختلف ممکن می‌سازد، سبب شده که این روش توجه همگان را به خود جلب نماید. به همین دلیل این روش به عنوان یک روش "بگذار و بردار" (Put and play) معروف شده. که کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف از جمله صنایع غذایی را دارد. آنالیز از راه دور، دارا بودن سرعت بالا، آنالیز مواد به طور آبی و در محل، غیر مخرب بودن و همچنین کم بودن مقدار ماده‌ی مورد آزمایش (در حد نانوگرم) سبب شده که در سال‌های اخیر کاربرد این روش در زمینه‌های صنعتی، پزشکی، نظامی، زمین شناسی، باستان شناسی، بیولوژیکی، صنایع غذایی و ... بیشتر گردد (20).

از جمله کاربردهای این روش در آنالیز مواد غذایی، می‌توان به فعالیت‌های گروه‌های مختلفی از دانشمندان برای شناسایی و تشخیص عناصر موجود در نوعی نان صبحانه، شناسایی و تشخیص عناصر موجود در پوست سیب‌زمینی تازه، و شناسایی عناصر موجود در روغن سبزیجات اشاره داشت (21-24). ابزارها و لوازم LIBS، نسبت به سایر روش‌های متداول ساده تر بوده، بطوریکه می‌توان مجموعه ای از این ابزارآلات را به صورت یک وسیله قابل حمل، قدرتمند و قابل استفاده در هر محیطی بکار برد. این روش جهت تجزیه و تحلیل کیفی و کمی مواد مختلف با حساسیتی بالا در حد ppm به کار می‌رود (20).

این پژوهش با هدف شناسایی و تعیین غلظت عناصر اصلی، جزئی و سنگین موجود در نمونه‌های مختلف شیر گاو با استفاده از روش بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری و همچنین مقایسه نتایج حاصله با شاخص‌های بین‌المللی انجام شده است.

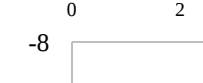
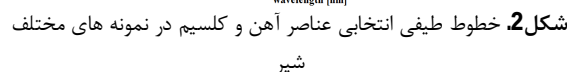
• مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش 6 نوع شیر تولیدی از کارخانجات مختلف از بازار و یک نمونه شیر خام از گاوداری صنعتی تهیه گردید. همانطور که اشاره شد برای بیناب‌نمایی نمونه‌ها نیازی به آماده‌سازی خاصی وجود نداشت. برای آنالیز نمونه‌ها از سیستم LIBSCAN100 ساخت شرکت Applied Photonic استفاده شد. این سیستم مجهز به لیزر Nd:YAG با انرژی خروجی 100 mJ و پهنای تپ 2 ± 7 نانوثانیه و نرخ تکرار متغیر 1 تا 20 هرتز می‌باشد. پرتو خروجی لیزر توسط عدسی بر روی نمونه کانونی شده و باعث تولید پلاسمای نمونه می‌شود. این پلازما شروع به نشر کرده و به واسطه یگانه بودن

آلاینده های شیمیایی مواد غذایی محسوب می‌شوند. ایراد اصلی فلزات سنگین آن است که در بدن متابولیزه نمی‌گردند و در واقع پس از ورود به بدن دیگر از آن دفع نشده و در بافت‌ها انباشته می‌شوند. این فلزات همچنین رشد و گسترش عفونت‌های ویروسی، باکتریایی و قارچی را افزایش می‌دهند (2). تمامی فلزات سنگین در بدن اثرات زیان‌باری برجای می‌گذارند که از آن جمله می‌توان به سرطان، تخریب کلیه‌ها و مشکلات ریوی اشاره کرد. از مهم‌ترین این فلزات می‌توان به سرب، کادمیوم، نیکل، آرسنیک و جیوه اشاره کرد. کادمیوم پس از ورود به بدن در کلیه‌ها جمع شده و از عوارض نامطلوب حضور آن در بدن می‌توان به اسهال، استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن و ... اشاره کرد. سرب به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد و یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر روی سلامتی انسان می‌گذارد. افزایش فشار خون، آسیب به کلیه، اختلال سیستم عصبی و کاهش قدرت یادگیری از عوارض منفی افزایش غلظت سرب در بدن است. آرسنیک به اشکال گوناگون وجود دارد و میزان سمیت آن به سرعت دفع، میزان تجمع آن در بدن و بافت‌های سلولی بستگی دارد. فشارخون، سرطان پوست، سرطان مثانه و مشکلات تنفسی از عوارض ورود آرسنیک به بدن است (7، 3). یکی از عوامل موثر در آلودگی شیر به این عناصر سنگین، خوراک دام می‌باشد. برای تولید آن معمولاً از آب‌های ناسالم و یا کودهای تولیدی از فاضلاب‌ها استفاده می‌شود (8). در دنیا مطالعات متنوعی در مورد اندازه‌گیری غلظت این عناصر سنگین در شیر انجام شده‌است. اغلب این تحقیقات تنها بر شناسایی فلزات سنگین و به روش‌های اغلب شیمیایی متمرکز بوده‌است. در کشور ما هم مطالعاتی در ارتباط با آلودگی شیر توسط این عناصر صورت گرفته‌است. غالب این تحقیقات به روش‌های بیناب‌نمایی جذب اتمی و شیمیایی می‌باشد (10، 9) که جهت شناسایی و مشخصه‌یابی عناصر مختلف در مواد غذایی روش‌هایی نظیر بیناب‌نمایی جذب اتمی

AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)(11-14), ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) (15, 16), ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)(17-19) و ...

اشاره داشت. در تمام این روش‌ها عدم پاسخ دهی سریع، عدم قابلیت آنالیز همزمان چند عنصری و همچنین نیاز به آماده سازی نمونه را میتوان از جمله نقاط ضعف این روش‌ها بیان کرد. بیناب نمایی فروشکست القایی لیزری یک تکنیک تحلیلی برای آنالیز مستقیم مواد است. یکی از مهمترین مزایای این روش امکان استفاده در محیط‌های متفاوت و بر



A scatter plot showing the relationship between E_k (x-axis) and $\ln(I_k \lambda / g_k A_k)$ (y-axis). The x-axis ranges from 0 to 8, and the y-axis ranges from -9.5 to -8. There are four data points (blue dots) and a black linear regression line. The regression equation is $y = -0.6627x - 5.5093$ with $R^2 = 0.7826$.

E_k	$\ln(I_k \lambda / g_k A_k)$
4.5	-8.7
4.5	-8.8
4.8	-8.8
7.5	-9.3

شکل 3. منحنی کالیبراسیون عنصر آهن در نمونه‌های مختلف شیر E_k :
انرژی تراز بالا، I : شدت متوسط نمونه، λ : طول موج انتخابی، g_k : تبهگنی
تراز، A_k : احتمال گذار

جدول 1. غلظت عناصر اصلی موجود در نمونه‌های مختلف شیر ($\mu\text{g/g}$)

نام عنصر					نام شیر
پتاسیم	کلسیم	فسفر	منیزیم	سدیم	
13000	11000	1800	3000	3000	شیر مدرسه
2000	1000	0	400	600	کالبر
10000	7000	1000	2100	2700	صیحهگاه
1000	1000	0	300	300	میهن
1000	1000	200	500	500	فالبران
0	6000	0	100	200	کاله
4500	4500	500	1066	1216	میانهگین
7800	14700	640	1530	1790	شیر تازه گلو

The diagram illustrates the experimental setup for LIBS analysis. An Nd:YAG laser beam is directed through a focusing lens into an atmospheric chamber. Inside the chamber, a motorized X-Y-Z translation stage holds a milk sample. A plasma is generated at the point of laser impact on the sample. The light emitted from the plasma is collected by an optical fiber and transmitted to a spectrometer. The spectrometer is connected to a laptop, which displays the resulting emission spectrum.

شکل 1. طرحواره آنالیز طیفی نمونه‌های شیر به روش LIBS

از منحنی بولتزمن (Boltzmann Plot) و "روش کالیبراسیون آزاد CF-LIBS (Calibration Free-LIBS)" برای بدست آوردن غلظت نمونه‌ها استفاده شد (25, 26). برای این کار یکی از عناصری که اطلاعات طیفی آن ثبت شده، انتخاب و با استفاده از اطلاعات تئوری مربوط به ترازهای طیفی که از سایت استاندارد مواد (27, 28) استخراج می‌گردد، منحنی شدت بر حسب انرژی ترازهای متناظر رسم شده و با استفاده از نرم‌افزار Matlab بهترین خط با کمترین خطا بر آن برازش می‌شود. عرض از مبدا خط فوق با غلظت عنصر انتخابی متناسب است. در این پژوهش جهت کالیبره نمودن داده‌های مربوط به عناصر اصلی، عنصر کلسیم به عنوان مرجع انتخاب گردید و در مورد عناصر جزئی و سنگین عنصر مرجع به ترتیب آهن و سرب تعیین شدند. خطوط طیفی انتخاب شده برای عناصر کلسیم، آهن و سرب در یک نمونه شیر در شکل 2 نشان داده شده است.

میانگین آن در شیرهای پاستوریزه در حدود میزان آن در شیر تازه گاو می‌باشد. کمترین مقدار عنصر سدیم در نمونه کاله با غلظتی معادل $200 \mu\text{g/g}$ و بیشترین مقدار آن به میزان $3000 \mu\text{g/g}$ در نمونه شیر مدرسه یافت شد. در مورد عناصر جزئی، مشاهده شد که شیر کاله دارای بیشترین میزان عنصر روی $28100 \mu\text{g/g}$ ، مس $10600 \mu\text{g/g}$ ، سelenium $113 \mu\text{g/g}$ و آهن $8900 \mu\text{g/g}$ بوده و غلظت شیر صبحگاه در مورد این عناصر دارای کمترین میزان بوده‌است. در مورد عناصر سنگین بیشترین میزان آلودگی در شیر تازه گاو مشاهده شد. در این نوع شیر غلظت‌های سرب $0/950 \mu\text{g/g}$ ، آرسنیک $0/700 \mu\text{g/g}$ ، کادمیوم $0/255 \mu\text{g/g}$ ثبت گردید. شیر کاله دارای کمترین میزان آلودگی به عناصر سنگین بود. غلظت این عناصر در این نوع شیر برای عنصر سرب $0/100 \mu\text{g/g}$ ، آرسنیک چیزی معادل صفر و در مورد کادمیوم $0/200 \mu\text{g/g}$ محاسبه شد.

• بحث

در این پژوهش روش آنالیزی جدیدی که دارای مزایای گسترده‌ای از قبیل امکان استفاده برای هر حالتی از ماده، غیر مخرب بودن، قابلیت آنالیزی سریع و آبی، قابلیت آنالیز چند عنصری و عدم نیاز به مقدار زیاد نمونه، جهت استفاده در صنایع غذایی معرفی گردید. این روش در سال‌های اخیر کاربردهای وسیعی داشته ولیکن تا کنون در کشورمان گزارشی مبنی بر استفاده از آن منتشر نشده‌است. مطالعاتی که در دنیا بر روی تعیین عناصر موجود در شیر انجام شده، اغلب بر روی فلزات سنگین متمرکز بوده‌است. در تحقیقی که در سال 1974 توسط موسسه‌ی غذا و دارو (FDA) در آمریکا انجام شد، مقدار سرب در شیر خام به طور متوسط $0/09 \text{ ppm}$ گزارش گردید (28) که از میانگین سرب اندازه‌گیری شده در نمونه‌های مورد آزمون در این پژوهش کمتر است. در بررسی Rodrigues و همکاران در سال 1999 بر روی شیرهای خام کشور انگلستان میانگین عناصر سرب و کادمیوم به ترتیب $24/82 \mu\text{g.mlit}^{-1}$ و $4/88 \mu\text{g.mlit}^{-1}$ گزارش گردید (29).

جدول 2. غلظت عناصر جزئی موجود در نمونه‌های مختلف شیر ($\mu\text{g/g}$)

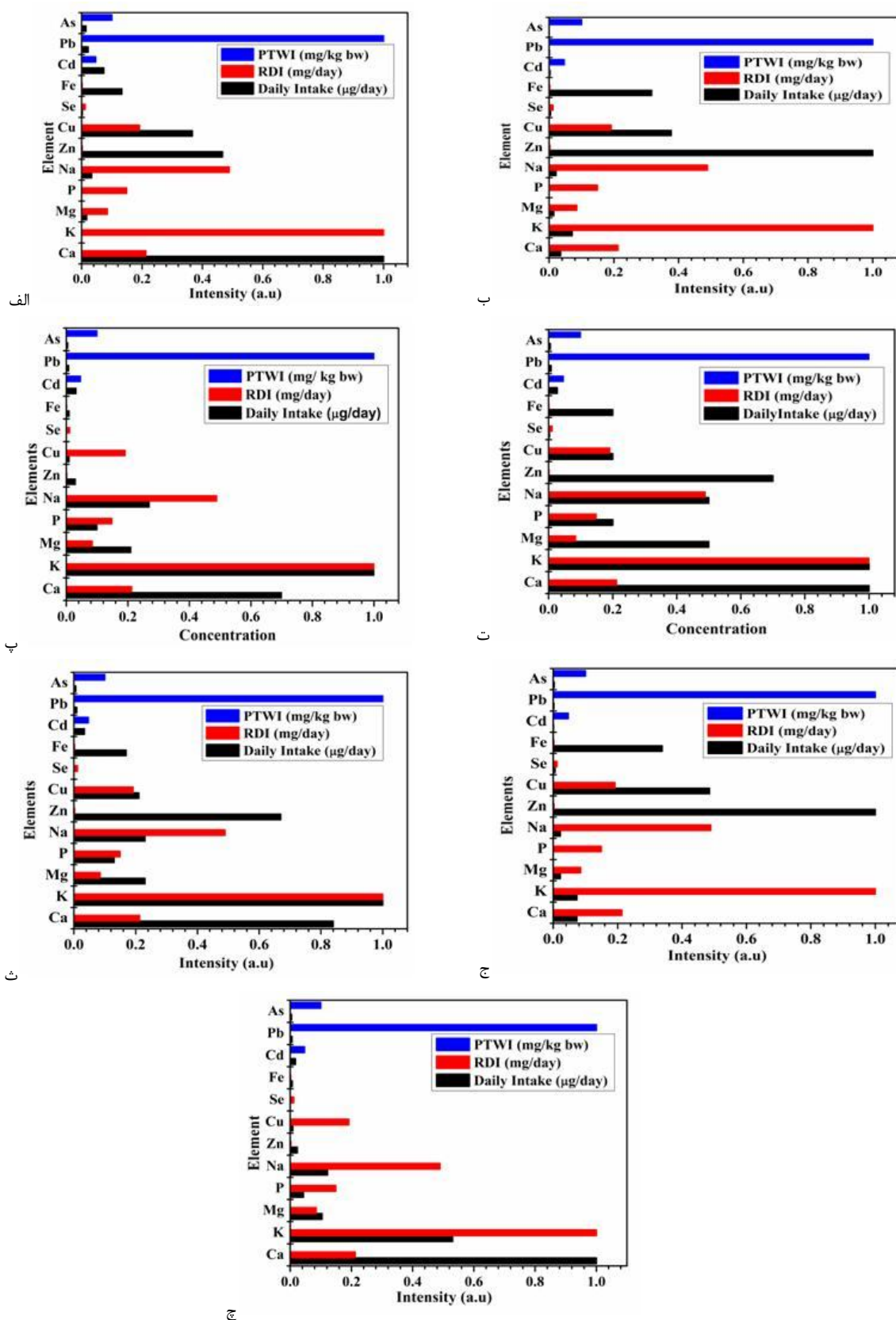
نام شیر	نام عنصر			
	روی	مس	سelenium	آهن
شیر مدرسه	8800	2800	34	2200
کالبر	28100	10600	113	8900
صبحگاه	300	100	1	100
میهن	13600	6600	74	4600
فالیزان	700	200	4	200
کاله	2800	2200	16	800
میانگین	9050	3750	41	2800
شیر تازه گاو	340	130	2	100

جدول 3. غلظت عناصر سنگین موجود در نمونه‌های مختلف شیر ($\mu\text{g/g}$)

نام شیر	نام عنصر		
	سرب	آرسنیک	کادمیوم
شیر مدرسه	0/130	0/860	0/443
کالبر	0/260	0/120	0/690
صبحگاه	0/840	0/530	0/320
میهن	0/300	0/430	0/110
فالیزان	0/800	0/600	0/280
کاله	0/100	0	0/200
میانگین	0/470	0/340	0/146
شیر تازه گاو	0/950	0/700	0/255

• یافته‌ها

غلظت پتاسیم در نمونه‌های پاستوریزه از $0-13000 \mu\text{g/g}$ متغیر بوده و دارای غلظت میانگین $4500 \mu\text{g/g}$ می‌باشد. بیشترین میزان غلظت این عنصر در شیر مدرسه و کمترین میزان آن در شیر کاله مشاهده شد. غلظت این عنصر در شیر تازه گاو به مقدار $7800 \mu\text{g/g}$ اندازه‌گیری شد. غلظت کلسیم در نمونه‌ها از $1000-11000 \mu\text{g/g}$ متغیر بوده و دارای میانگین $4500 \mu\text{g/g}$ می‌باشد که بیشترین غلظت آن در نمونه شیر مدرسه و کمترین آن در نمونه‌های کالبر، میهن و فالیزان مشاهده گردید. غلظت این عنصر در شیر تازه گاو بسیار بیشتر از این مقدار میانگین در حدود $14700 \mu\text{g/g}$ ثبت گردید. میزان غلظت منیزیم در شیر تازه گاو با مقدار $1530 \mu\text{g/g}$ کمی بیشتر از مقدار میانگین بدست آمده از مقادیر پاستوریزه می‌باشد. فسفر در بسیاری از نمونه‌ها یافت نشد و مقدار



شکل 4. مقایسه‌ی غلظت ترکیبات موجود در نمونه‌ی مختلف شیر با شاخص‌های RDI و PTWI. الف: شیر کاله، ب: شیر کالبر، پ: شیر صبحگاه، ت: شیر

فالیزان، ث: شیر مدرسه، ج: شیر میهن، چ: شیر تازه گاو

پاستوریزه پژوهش‌های گوناگونی انجام شده که از آن جمله می‌توان به تحقیق Mitiovic و همکاران در سال 1991 در بلغارستان اشاره کرد که نشان داد پاستوریزاسیون باعث کاهش جزئی در مقادیر سرب و کادمیوم خواهد شد، که با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد (32). در ایران نیز فعالیت‌های محدودی در زمینه‌ی شناسایی عناصر مفید در شیر و یا نمونه‌هایی از شیر خشک انجام شده که از آن جمله می‌توان به پژوهش ملکوتیان و همکاران در سال 1392 برای تعیین میزان غلظت فلزات سمی در شیر خشک اشاره کرد. در این پژوهش میزان کلسیم $554/6 \text{ ng.g}^{-1}$ تعیین گردید (33). با توجه به اینکه در مورد عناصر مفید موجود در نمونه‌های شیر تولید داخل اطلاعات کافی وجود نداشت، برای ارزیابی غلظت عناصر مختلف موجود در نمونه‌ها از دو شاخص بین المللی RDI (Recommended Daily Intake) برای عناصر مفید و PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) برای عناصر سنگین استفاده شد. نتایج این مقایسه‌ها در شکل 4 آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، غلظت عناصر مفید به شاخص RDI نزدیک می‌باشد. در مورد عناصر سنگین غلظت نمونه‌های آرسنیک و سرب از آستانه PTWI کمتر بوده درحالی‌که غلظت کادمیوم از بیشینه این شاخص عبور کرده است. همچنین نتایج این تحقیق علاوه بر معرفی یک روش آنالیزی جدید برای ارزیابی ترکیبات مواد غذایی، لزوم تحقیقات دوره‌ای در مورد تعیین غلظت عناصر مختلف در نمونه‌های مختلف شیر تولیدی در کشور را نشان می‌دهد.

در مطالعه دیگری که توسط Erdinc و همکاران در سال 2000 در کشور ترکیه انجام شد، مقدار سرب و کادمیوم شیر گاوداری‌های مختلف توسط دستگاه جذب اتمی با کوره گرافیتی اندازه‌گیری شد. نتایج این مطالعه نشان داد که غلظت سرب و کادمیوم در نمونه‌های شیر به ترتیب $12/07 \text{ ng.mlit}^{-1}$ و $1/82 \text{ ng.mlit}^{-1}$ می‌باشد که از مقادیر به دست آمده در این پژوهش بیشتر است (30). در کشورمان هم تحقیقات مشابهی که اغلب بر روی عناصر سنگین متمرکز بوده، انجام شده است. در بررسی که توسط افشار و همکاران در سال 1377 انجام شد، میانگین غلظت کادمیوم در نمونه‌های شیر گاو کارخانجات تهران برابر با $0/004 \text{ ppm}$ گزارش شد (31). در تحقیق دیگری که توسط شاکریان و همکاران در سال 1383 انجام شد، میانگین مقادیر سرب و کادمیوم در شیر خام شهر اصفهان با استفاده از روش جذب اتمی به ترتیب $0/25 \text{ ppm}$ و $0/03 \text{ ppm}$ و با استفاده از روش پتانسیومتری به ترتیب $0/23 \text{ ppm}$ و $0/016 \text{ ppm}$ گزارش شد (10). در پژوهش دیگری که توسط بنیادیان و همکاران بر روی نمونه‌های شیر خام و پاستوریزه کارخانجات شیر شهرستان شهرکرد در سال 1385 به روش پتانسیومتری انجام شد، میانگین غلظت سرب در شیر خام برابر با $60/72 \text{ ppb}$ و در شیر پاستوریزه برابر با $13/57 \text{ ppb}$ و در مورد کادمیوم این مقادیر در شیر خام برابر با $2/78 \text{ ppb}$ و در شیر پاستوریزه برابر با $1/03 \text{ ppb}$ تعیین شد که از مقادیر بدست آمده در این پژوهش بیشتر می‌باشند (6). برای مقایسه تفاوت این عناصر در نمونه‌های شیر خام و

• References

- Mehri H. Milk contaminated with heavy metals [PhD Faculty of Veterinarian]. Tehran: Tehran University; 1995 [in Persian].
- Karim G, Kiani SM, Rokni N, Razavi.Rohani SM, Motalebi A. Status pollution heavy metals in foods of animal origin and aquatic in Iran. J Food Sci Tech 2000;34:25-35[in Persian].
- Rokni N. Principles of Food Hygiene. Tehran University Press 2007:43-50[in Persian].
- Vos G, Lammers H, Van W. Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury in meat, liver and kidney of sheep slaughtered in the Netherland. Lebensm unters Forch 1988;187:1-7.
- Watson DL. Food Chemical Safety Contaminants. Wood head Publishing 2001:1-2.
- Bonyadian M, Moshtaghi H, Soltani Z. Determination of lead and Cadmium in raw and pasteurized milk in Shahre Kord areas. Iran Journal of Veterinary Medicine 2006;13:50-9[in Persian].
- Golmohammadi T, et.al. Survey the relationship between lead concentration in blood and mother colostrum and fetal blood and baby during birth of infected and non-infected areas in Iran. Journal of Tehran Medical Science College 2006[in Persian].
- Harding F. Milk Quality. Translated by: Karim G, Dayyani A, Khalaji A H. Tehran: Tehran University. Press.
- Husian A, Rashdan A, Wadhi A, Mahgroup B, Amir AH. Toxic metals in food products originating from locally reared animals in Kuawait. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 1996;57:549-55.
- Shakerian A. Study on the contamination of milk products with Lead and Cadmium in Esfahan and the effect of fat separation using atomic absorption spectrophotometry and potentiometric analyze [PhD Factuality]. Tehran:

- Islamic Azad University of Sciences and Research; 2004[in Persian].
11. Bilandzic N, Dokic M, Sedak M, Bozica S, Varenina I, Knezevic Z, et al. Trace elements levels in raw milk from northern and southern regions of Croatia. *Food. Chem* 2011; 127: 63-66.
 12. Kazi T G, Jalbani N, Baig JA, Kandhro G A, Afrid H I, Arain M B, et al. Assessment of toxic metals in raw and processed milk samples using electrothermal atomic absorption spectrophotometer. *Food Chem Toxicol* 2009; 47: 2163-69.
 13. Mass S, Lucot E, Gimbert F, Crini N, Badot P M. Trace metals in raw cow's milk and assessment of transfer to Comte cheese. *Food Chem* 2011; 129: 7-12.
 14. Sola Lavranago C, Navarro Blasco I. Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, Spain. *Food Chem* 2009; 112: 189-196.
 15. Kira CS, Maio F D. Comparison of partial digestion procedures for determination Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, and Zn in milk by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *J. AOAC. INT* 2004;81: 151-156.
 16. Pilarczyk R, Wojcik J, Czerniak P, Sablik P, Pilarczyk B, Tomza Marciniak A. Concentration of toxic heavy metals and trace elements in raw milk of Simmental and Holstein - Friesian cows from organic farm. *Environ. Monit. Assess* 2013; 185: 83-92.
 17. Ataro A, McCrindle R I. Quantification of trace elements in raw cow's milk by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Food Chem* 2008; 111:243-248.
 18. Khan N, Jeong I S, Hwang IM, Kim JS, Choi SH, Nho EY, et al. Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry (ICP-MS). *Food. Chem* 2014; 147: 220-224.
 19. Martino FAR, Sanchez MLF, Medel AS. Total determination of essential and toxic elements in milk whey by double focusing ICP-MS. *J Anal Atom Spectrom* 2000; 15: 163-168.
 20. Ghezlbash M. Setting up Laser Induced Break down Spectroscopy on various metal samples by time resolved method. Isfahan: Malek Ashtar University of Technology, M. C. Factuality of Applied Sciences Optics & Laser Science and Technology Research Center;2014 [in persian].
 21. Ferreira EC, Menezes EA, Matos WO, Milori DMBP, Nogueira ARA, Martin-Neto L. Determination of Ca in breakfast cereals by laser induced breakdown spectroscopy. *Food Control* 2011; 21:1327-30.
 22. Kim G, Kwak J, Choi J, Park K. Detection of nutrient elements and contamination by pesticides in spinach and rice sample using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *J Agr Food Chem* 2012;60: 118-124.
 23. Kongbonga YGM, Ghalila H, Onana MB, Lakhdar ZB. Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fat acids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Food Chem* 2014;147:321-331.
 24. Lei W, Motto-Ros V, Boueri M, Ma Q, Zhang D, Zheng L, et al. Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes. *Spectrochim. Acta. B* 2009; 64:891-898.
 25. Jesus M, Valloria M, Median A, Asheras J. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials. Effects of the matrix and simultaneous detection. *Analitical chimica Acta* 2006; 575: 230-5.
 26. Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, Rastelli S, Salvetti A, Tognoni E. New procedure for quantitative elemental analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 1999;53(8):960-4.
 27. NIST: Atomic Spectra Database. Available from: <http://physics.nist.gov>.
 28. KURUCZ atomic spectral line database <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur/sekur.html>.
 29. Food and Drug Administration (F.D.A.). Variation of Analysis of AOAC (Association of Official Analytical Chemists). International, 16th ed1974:16.
 30. Rodrigues EM, Delgadoand UA, Diaz RC. Concentration of Cadmium and Lead in different type of milk. *Food Research and Technology* 1999; 208:162-8.
 31. Erdinc BD, Saldamli I. Variation in some heavy metals during the production of white cheese. *Int J Dairy Technol* 2000;53:96-9.
 32. Afshar M, Taheri A, Zagh M. Survey on the Cadmium level in consumers milk in Tehran using no flame atomic absorption Spectrophotometry. *JFST* 1998:43-51.
 33. Mitovic R, Zivkovic D, Nikic D, Stojanovic D. Lead and Cadmium in human, cows and adapted milks. *Hrana-I-Ishrana* 1992;33:153-5.

Application of LIBS for Identification and Determination of Element Concentrations in Milk

Ghezelbash M^{1*}, Darbani S.M.R², Roosta S³, Eslami Majd A⁴, Soltanolkotabi M⁵, Mosavi Azar A⁶

1. *Corresponding author: Ph.D student in Photonic, Optic and Laser Science and Technology Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Assistant Professor in Physic, optic and Laser science and Technology Research center, Malek Ashtar University of technology, Isfahan, Iran.
3. M. Sc in Physic, Faculty of Physic, Isfahan University, Iran.
4. Assistant Professor of Electrical Engineering and Electronic Department, Malek Ashtar University of technology, Tehran, Iran.
5. Professor of Physics, University of Isfahan, Isfahan, Iran.
6. Ph.D student in Chemistry, Faculty of Applied Chemistry, Malek Ashtar University of technology, Isfahan, Iran.

Received 23 May, 2014

Accepted 7 Mar, 2015

Background and Objectives: Milk and dairy products in many parts of the world constitute a major part of the human diet. This nutrient is composed of various elements such as calcium, potassium, chlorine, phosphorus, magnesium, zinc, etc. In animal nutrition, some heavy and dangerous metals like lead, arsenic and cadmium are transmitted through animal feed to the milk. The purpose of this study is introducing Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) method for identifying and determining the element concentrations in pasteurized and raw cow milk.

Materials and Methods: This research was done on six types of milk from different milk factories, and raw milk from a dairy industry in 2013. Each of these milks was analyzed 7 times by using LIBSCAN100 system and Plasus Specline software.

Results: In this research, the mean concentration of five major elements (calcium, phosphor, potassium, magnesium, and sodium), four partial elements (zinc, copper, and Iron), and three heavy metals (lead, cadmium, and arsenic) was determined. The variations of mean concentration of different elements in the pasteurized samples are as follows:

Ca: [1000-11000 µg/g], K: [0-13000 µg/g], Mg: [100-3000 µg/g], P: [0-1800 µg/g], Na: [200-3000 µg/g], Zn: [300-28100 µg/g], Cu: [100-10600 µg/g], Se: [1-113 µg/g], Fe: [100-8900 µg/g], Cd: [0.110-0.690 µg/g], Pb: [0.1-0.84 µg/g], As: [0-0.860 µg/g].

Conclusion: In this research, a new high speed non-destructive analytical method with no need to initial preparation is introduced. The results of analyze showed that the concentrations of nutrient elements are close to RDI factor, and the concentrations of toxic elements are under the PTWI threshold.

Keywords: Milk, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Nutrient elements, Heavy metals