مروری بر اهمیت پرتودهی هسته‌ای جهت کاهش آلودگی‌های میکروبی مواد غذایی
فصلنامه رویکردهای نوین در آزمایشگاه‌های علمی ایران

روش‌های تیتراسیونی و طیف سنجی برای تعیین شاخص پراکسید در روغن‌های خوراکی: چالش‌ها و راه‌حل‌ها

مسلم جهانی[1*]، ابراهیم فولادی[2]

اطلاعات مقاله:

نشریه رویکردهای نوین در آزمایشگاه‌های علمی ایران
سال پنجم، شماره ۱، ۱۴۰۰
صفحات: ۱۴-۰۵
شاپای چاپی: ۶۴۰۱-۲۵۸۸
شاپای الکترونیکی: ۶۴۱X-۲۵۸۸
وب‌سایت: shaajournal.msrt.ir
تاریخ ارسال: ۱۳۹۹/۱۰/۱۴
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۰
نشر آنلاین: ۱۴۰۰/۰۳/۲۵

ابراهیم فولادی

مسلم جهانی

چکیده

اکسیداسیون چربی‌ها یک واکنش عمده است که سبب تخریب روغن‌های خوراکی و غذاهای حاوی چربی می شود که منجر به تولید بوی تند و نامطبوع، از دست دادن مواد مغذی و در نتیجه کاهش زمان ماندگاری ماده غذایی می شود. این فرآیند پیچیده است و به نوع چربی، عامل اکسید کننده و فاکتورهای محیطی بستگی دارد و به همین دلیل اندازه‌گیری صحیح اکسیداسیون چربی‌ها یک چالش تجزیه‌ای بزرگ است. در طول کل فرآیند، از تولید و ذخیره‌سازی تا مصرف نهایی، نظارت بر اکسیداسیون چربی‌ها برای کنترل نگرانی از پذیرش حسی و خطرات سلامت برای مصرف کننده ضروری است. در مراحل اولیه، هیدروپراکسیدها به عنوان محصول اصلی اکسیداسیون در روغن انباشته می‌شوند که تجزیه شده و محصولات ثانویه را تولید می‌کنند. سطح اکسیداسیون چربی‌ها را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف تعیین کرد که واسطه ها و محصولات اکسید شده را در طی مراحل خاص واکنش تعیین می‌کنند. در میان این روش‌ها، مقدار شاخص پروکسید (PV) یکی از مهم‌ترین پارامترها است که می‌تواند تشکیل هیدروپراکسیدهای روغن‌های خوراکی را در مراحل اولیه اکسیداسیون تعیین نماید. در این مقاله روش‌های متداول برای تعیین شاخص پراکسید تشریح شده است. برخی روش‌های دستگاهی نوین نیز نتایج امیدوارکننده‌ای ارائه می‌دهند و در زمینه تجزیه و تحلیل اکسیداسیون چربی‌ها در مواد غذایی باید به آن‌ها به عنوان جایگزین توجه نمود.

واژگان کلیدی: روغن خوراکی، اکسیداسیون روغن، هیدروپروکسیدها، شاخص پراکسید، مقایسه روش‌ها

نویسندگان:

۱*.عضو هیات علمی گروه شیمی مواد غذایی و مدیر فنی آزمایشگاه مرکزی موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران.
ایمیل: m.jahani@rifst.ac.ir
تلفن: ۰۵۱۳۵۴۲۵۳۷۰

۲ .گروه کنترل کیفیت و ایمنی مواد غذایی موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران.
ایمیل: e.fooladi@rifst.ac.ir
تلفن: ۰۵۱۳۵۴۲۵۳۹۴

*. نویسنده مسئول

مقدمه

اکسیداسیون چربی در مواد غذایی شامل زنجیره پیچیده‌ای از واکنش‌ها است که هیدروپروکسیدها محصول اولیه آن هستند. ادامه این فرآیند منجر به تولید محصولات اکسیداسیون ثانویه (اسیدهای چرب آزاد، الکل‌ها، آلدهیدها و کتون‌ها) می‌شود که اغلب آن‌ها اثرات حسی و خواص زیستی نامطلوبی ایجاد می‌کنند [۲۷و ۲۸]. همچنین این فرآیند عامل تشکیل اکسیدهای کلسترول و افزایش خطر ابتلا به بیماری‌های قلبی-عروقی است. برای کنترل این نگرانی‌ها، نظارت بر اکسیداسیون چربی‌ها در کل مراحل تولید تا مصرف ضروری است و ارائه روشی برای اندازه‌گیری سریع، دقیق و راحت آن اهمیت دارد [۱۵]. اکسیداسیون روغن‌ها مسیرهای مختلفی شامل اکسیداسیون خودبخودی (مکانیسم رادیکالی)، نوری و آنزیمی داشته و میزان آن به عواملی مانند ترکیب اسیدهای چرب، غلظت اکسیژن، دما، سطح تماس، فعالیت آبی و حضور آنتی اکسیدان‌ها/اکسیدکننده‌ها بستگی دارد. اکسیداسیون خودبخودی نتیجه واکنش مستقیم اکسیژن مولکولی با ترکیبات آلی است و اصلی‌ترین عامل اکسیداسیون در روغن‌های خوراکی تصفیه شده می‌باشد. اکسیداسیون نوری زمانی اهمیت دارد که روغن مستقیماً و بدون یک محافظ مناسب در معرض نور خورشید و یا تابش فرابنفش قرار گیرد. اکسیداسیون آنزیمی در روغن‌های تصفیه شده اهمیت زیادی ندارد زیرا آنزیم‌ها طی فرآیند پالایش حرارتی غیرفعال می‌شوند [۲و ۲۶]. در اکسیداسیون چربی‌ها ابتدا رادیکال‌های آزاد آلکیل از زنجیره هیدروکربنی تولید می‌شود که با افزوده شدن اکسیژن، به رادیکال‌های پروکسیل (ROO•) تبدیل می‌شوند. رادیکال‌های پروکسیل بسیار فعال بوده و با جذب اتم‌های هیدروژن از زنجیره چربی مجاور، یک هیدروپروکسید (ROOH)[۱] به همراه یک رادیکال جدید تولید می‌کنند. بنابراین با هر تبدیل یک رادیکال پروکسیل به ROOH، یک رادیکال چربی دیگر تولید شده و این زنجیره ادامه می‌یابد. هیدروپروکسیدها محصولات حدواسط در فرآیند اکسیداسیون چربی‌ها هستند اما نسبتا پایدار بوده (بسته به ساختار چربی) و مقدار آن‌ها می‌تواند نمایانگر میزان اکسیداسیون باشد [۲۶]. چربی‌های محتوی مقادیر بالایی از اسیدهای چرب چند غیراشباع (PUFA)[۲] خیلی سریع‌تر از چربی‌های تک غیراشباع اکسید می‌شوند. افزایش تعداد پیوندهای دوگانه اکسیداسیون را تسریع می‌کند و سهولت تشکیل رادیکال‌های آزاد اسید چرب با افزایش درجه غیراشباعی زیاد می‌شود [۲۵]. سطح اکسیداسیون روغن‌ها را می‌توان بر اساس محصولات اکسیداسیون اولیه یا ثانویه تخمین زد. شاخص پراکسید (PV)[۳] معیاری پرکاربرد برای تعیین غلظت هیدروپروکسیدها است. شاخص اسیدی (AV)[۴] نیز کمیتی برای ارزیابی محصولات اکسیداسیون ثانویه است [۳۱].

۱- روش‌های اندازه‌گیری شاخص پروکسید

چربی‌های خوراکی می‌توانند محتوی اسیدهای چرب غیراشباع مختلف بوده و در معرض مسیرهای اکسایش متعدد قرار گیرند. روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری هیدروپروکسیدها وجود دارد و انتخاب مناسب‌ترین آن‌ها چالش برانگیز است. آن‌ها را می‌توان به دو دسته روش‌های کمّی (مستقیم) و کیفی (غیرمستقیم) تقسیم کرد. تکنیک‌های کروماتوگرافی از روش‌های کیفی هستند و اطلاعاتی از ساختار، نوع و مقدار انواع خاصی از هیدروپروکسیدهای موجود در نمونه می‌دهند اما آنالیزهای شیمیایی روش‌هایی کمّی هستند و مقدار کل هیدروپروکسیدها را تعیین می‌کنند [۵]. روش‌های کیفی که متکی بر خصوصیات مولکولی هیدروپروکسیدها هستند الزاما اختصاصی عمل نمی‌کنند و عمده آن‌ها مبتنی بر خصوصیات ردوکس[۵] هیدروپروکسیدها هستند. واکنشگرهایی شامل مولکول‌های آلی یا یون‌های معدنی معرفی شده که توسط هیدروپروکسیدها اکسید می‌شوند و فرم اکسید شده آن‌ها سیگنال جذب قوی (مثل تترامتیل بنزیدین[۶]) یا فلورسانس قابل توجه (دی کلروفلورسین[۷] یا دی فنیل-۱-پیرینیل فسفین[۸]) دارد که به صورت مستقیم قابل ردیابی است. اما در مورد اکسیداسیون یون‌های معدنی معمولاً به یک واکنش ثانویه از نوع کمپلکس شدن نیاز است تا حساسیت اندازه‌گیری بهبود یابد. همین ویژگی مبنای روش‌های اندازه‌گیری هیدروپروکسیدها به شیوه یدومتری و نیز اکسیداسیون آهن ۲ ظرفیتی (Fe(II)) است [۵و ۲۰]. در این مقاله مروری سعی شده تا چالش‌های پیش روی عمده این روش‌ها بررسی شود.

۳- تیتراسیون یدومتری با تیوسولفات سدیم

در حال حاضر محبوب‌ترین روش برای تعیین شاخص پروکسید استاندارد ISO۳۹۶۰[۹] است [۱۱] که توسط انجمن شیمی‌دانان روغن آمریکا (AOCS)[۱۰] [۱]، انجمن رسمی شیمیدانان تجزیه آمریکا (AOAC)، اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC)[۱۱] [۱۲] و انجمن شیمیدانان روغن ژاپن (JOCS)[۱۲] نیز به رسمیت شناخته می‌شود [۳۳].

[۱] Hydroperoxide
[۲] Polyunsaturated fatty acid
[۳] Peroxide value
[۴] Acid value
[۵] Redox
[۶] Tetramethylbenzidine
[۷] Dichlorofluorescein
[۸] Diphenyl-l-pyrenylphosphine
[۹] American oil chemists' society
[۱۰] Association of official analytical chemists
[۱۱] International union of pure and applied chemistry
[۱۲] Japan oil chemists society

روغن در مخلوطی از اسید استیک و یک حلال آلی حل شده و به آن ید پتاسیم (KI) افزوده می‌شود. هیدروپروکسیدها یون‌های ید را اکسید و به ید تبدیل می‌کنند (معادله ۱) و ید آزاد شده در حضور چسب نشاسته با تیوسولفات سدیم تیتر شده و مقدار آن تعیین می‌شود (معادله ۲).

$$O_2^{2-} + 2I^- + 4H^+ \rightarrow I2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$I_2\ (\text{purple}) + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I\ (\text{colourless}) + S_4O_6^{2-} \quad (2)$$

تیتراسیون‌های مشابه بر روی نمونه و شاهد انجام می‌شود و شاخص پروکسید بر حسب میلی‌اکی والان پروکسید (یا اکسیژن فعال) در کیلوگرم (معادله ۳) یا میلی مول پروکسید در لیتر روغن (معادله ٤) گزارش می‌شود [۱۰].

$$PV\ (\frac{meq}{kg}) = \frac{(V_s - V_b) \times c \times 1000}{W} \quad (3)$$

$$PV\ (\frac{memol}{L}) = \frac{(V_s - V_b) \times c \times 1000 \times d}{2 \times w} \quad (4)$$

$$PV\ (\frac{memol}{L}) = (\frac{d}{2}) \times PV(\frac{meq}{kg}) \quad (5)$$

در اینجا V_s و V_b به ترتیب حجم تیوسولفات مصرفی (میلی‌لیتر) برای نمونه و شاهد، C غلظت محلول تیوسولفات سدیم (مول بر لیتر)، w وزن نمونه روغن (گرم)، d چگالی روغن (کیلوگرم بر لیتر) و عدد ۲ فاکتور تبدیل میلی اکی والان به میلی مول (ظرفیت O_2) است. برای تبدیل بین این دو کمیت می‌توان از معادله (۵) استفاده نمود [۱۵].

۱-۳- چالش‌های روش تیتراسیون یدومتری با تیوسولفات

روش‌های تیتراسیونی وقت‌گیر و خسته کننده بوده و به مقادیر قابل توجهی حلال آلی و واکنشگر نیاز دارند [۱۳ و ۳۳]. وجود اکسیژن، ترکیب حلال، شرایط بهمزدن نمونه، مقدار آب، وزن نمونه و زمان واکنش از پارامترهای تاثیرگذار در اندازه‌گیری شاخص پراکسید هستند [۲ و۳۰]. نمونه‌ها باید در جای سرد و با حداقل تماس با هوا و نور نگهداری شوند. روغن‌های جامد را نباید قبل از اندازه‌گیری ذوب کرد و نمونه‌برداری از آن‌ها باید از مرکز و نه از سطح صورت گیرد [۱۰]. شرایط بهمزدن نمونه روی نتایج تاثیر می‌گذارد و استفاده از همزن مغناطیسی در مقایسه با بهمزدن ملایم سبب مقادیر بالاتری از PV می‌شود [۲]. صحت نتایج به یک سیستم فاقد آب نیاز دارد و از اینرو استخراج چربی از نمونه ضروری است که می‌تواند افزایش تماس با اکسیژن و تغییر PVرا به دنبال داشته باشد.

ضمن اینکه هیچ روش استانداردی برای استخراج چربی وجود ندارد [٦ و ۹]. تعیین شاخص پروکسید با این روش به شدت تجربی است (تکثیرپذیری پایین) و هرگونه تغییر در روش کار روی نتایج تاثیر می‌گذارد. به همین دلیل آزمایشگاه‌ها و آزمون کننده‌های متفاوت می‌توانند نتایج مختلفی از یک نمونه گزارش دهند [۵]. عدم یکنواختی واکنش در پراکسیدهای مختلف نسبت به یون‌های ید نیز از موارد موثر بر PV است. به عنوان مثال پروکسیدهای خطی و حلقوی مسیر واکنش مشابهی دارند اما انواع حلقوی واکنش کامل و کمّی ندارند که بدان معنی است در یک زمان واکنش معین ممکن است برخی از هیدروپروکسیدها فرصت کافی برای واکنش با KI نداشته باشند [۱۰و ۳۳]. وزن نمونه نیز مهم است. طبق دستورالعمل AOCS برای پروکسیدهای کمتر از ۱۰ kg/qem مقدار ۵ گرم و برای پروکسیدهای بالاتر، ۱ گرم نمونه لازم است. اما بررسی‌ها نشان داده که تیتراسیون با وزن نمونه کمتر از مقدار پیشنهاد شده می‌تواند به نتایج PV بزرگتری منجر شود [۱۳].

ید پتاسیم ناپایدار است و اضافه آن به راحتی در مجاورت هوا اکسید شده و مقادیر PV بالاتر از انتظار اندازه‌گیری خواهد شود (خطای اکسیژن) [۱۵]. برای رفع مزاحمت اکسیژن هوازدایی محلول‌ها با گاز بی‌اثر (نیتروژن) توصیه شده که البته به عنوان یک راهکار در AOCS یا ISO پذیرفته نشده است [۲و ۳۳]. از دیگر عوامل خطا جذب و یا اضافه شدن ید به پیوندهای غیراشباع در اسیدهای چرب است که سبب ثبت مقادیر PV پایین‌تر از مقدار واقعی می‌شود. برای رفع آن برخی پژوهشگران در استاندارد JOCS مقدار ید پتاسیم را بازبینی و به یک پنجم مقدار اولیه کاهش داده‌اند [۲۷]. سایر ترکیبات که قادر به اکسید کردن KIهستند نیز روی مقدار PV اثر می‌گذارند (واکنش‌های رقابتی) [۱۰و ۳۳]. به همین دلیل هم هوازدایی محلول‌ها و هم استفاده از تست شاهد (برای جبران گونه‌های واکنش پذیر موجود در حلال‌ها و واکنش‌گرها) ضروری است [۲٤و ۳۰].

زمان‌های واکنش طولانی نفوذ اکسیژن را زیاد می‌کند و بیشتر به نفع واکنش‌های کند است. اما در غلظت پایین هیدروپروکسیدها واکنش KI-ROOH به قدر کافی سریع است و زمان واکنش فاکتور مهمی محسوب نمی‌شود. روش‌های AOCS و IUPAC به ترتیب زمان یک و ۵ دقیقه، نور روز، دمای اتاق و بدون مرحله هوازدایی را توصیه می‌کنند. در واقع زمان یک دقیقه برای روغن‌های تازه کافی است اما برای روغن‌های اکسید شده حداقل ۵ دقیقه ضروری است. روش JOCS زمان ۵ دقیقه به همراه مراحلی برای برای ممانعت از اکسایش خودبخودی ید پیشنهاد کرده است [۵]. می‌توان برای افزایش سرعت از گرما استفاده کرد اما با توجه به احتمال قابل توجه تجزیه هیدروپروکسیدها، اکنون هیچ روش استانداردی حرارت دادن را توصیه نمی‌کند [۲].

برای اطمینان از انحلال کامل نمونه، انتخاب مخلوط حلال مهم است. در

روش استاندارد نمونه در مخلوط اسید استیک‌کلروفرم (۳ به ۲) حل می‌شود. وجود اسید استیک برای یونش KI ضروری است اما اگر مقدار کلروفرم کافی نباشد KI رسوب کرده و واکنش به صورت کامل انجام نمی‌شود. در سال‌های اخیر تاکید زیادی بر عدم استفاده از حلال‌های کلره شده و AOCS و IUPAC ایزواکتان یا سیکلوهگزان را جایگزین کلروفرم یا تتراکلرومتان نموده‌اند [۸ و ۲۹]. اما استفاده از حلال‌های جایگزین همچنان پیچیدگی‌هایی دارد [۲۳]. به عنوان مثال ایزواکتان امتزاج‌پذیری کمی با حلال‌های قطبی دارد و در نمونه‌هایی با مقادیر VP بالا (بیشتر از ۷۰ kg/qem) بر روی سطح فاز آبی شناور می‌شود و اختلاط کامل حلال‌ها زمان بیشتری نیاز دارد. به همین دلیل ایزواکتان برای پروکسیدهای بالا توصیه نمی‌شود [۱۳]. تیتراسیون یدومتری حدتشخیصی (LOD)[۱۳] معادل ۰/۵ kg/qem دارد [۱۵] که نشان دهنده حساسیت کم آن است و تعیین سطوح پایین از VP به دقت بالای فرد آزمون کننده برای تعیین ختم عمل واقعی نیاز دارد [۲و ٤۱]. در جدول (۱) شرایط تیتراسیون یدومتری با تیوسولفات بر اساس استانداردهای مختلف ارائه شده است.

٤- روش‌های یدومتری اصلاح شده

دشواری‌های تشخیص چشمی ختم عمل معضل بزرگی در تیتراسیون یدومتری است و حساسیت روش را کم می‌کند. برای رفع آن استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی پایانی پیشنهاد شده که می‌توان شاخص پروکسید تا ۰/۰٦ kg/qem را تعیین کرد [۱۳].

٤-۱ تشخیص نقطه پایانی با تیتراسیون پتانسیومتری

این روش منطبق بر استاندارد JOCS بوده و وجه تمایز آن استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری برای تشخیص نقطه پایانی است. با این روش اندازه‌گیری هیدروپروکسیدها در سطح ۵۰ kg/qen با تکثیرپذیری بالا امکان‌پذیر است و برای نمونه‌های گران مانند اسیدهای چرب چند غیراشباع، فسفولیپیدها و نمونه‌های با مقدار خیلی کم همانند چربی سرم خون بسیار کارآمد است [۸].

جدول ۱: شرایط تیتراسیون یدومتری با تیوسولفات در استانداردهای مختلف

روش	مقدار نمونه (گرم)	حجم یدید پتاسیم (میلی لیتر)	سیستم حلال	حجم حلال (میلی لیتر)	غلظت تیوسولفات (مولار)	مرجع
AOAC2000	5	0/5	اسید استیک-کلروفرم	30	0/1	[19]
AOCS1996	5	0/5	اسید استیک-ایزواکتان	30	0/1	[19]
ISO2007	5	0/5	اسید استیک-ایزواکتان	50	0/01	[19]

٤-۳- تشخیص نقطه پایانی با پتانسیومتری مستقیم

ید آزاد شده را می‌توان به روش پتانسیومتری مستقیم (بدون تیتراسیون) اندازه‌گیری کرد. حد اندازه‌گیری کمی (LOQ)[۱۴] این روش ۰/۱٦ kg/qem گزارش شده که حتی اجازه تعیین VP در روغن‌های تازه را نیز می‌دهد. این روش سریع، آسان و مناسب برای خودکار شدن است و با توجه به کاهش LOD، نیازی به جداسازی فاز آبی نیست. واکنش درون سل الکتروشیمیایی و در سیستم اسید استیک کلروفرم (۳ به ۲)، با سرعت همزدن پایین و محافظت شده از نور انجام می‌شود. پس از اتمام واکنش ROOH-KI و افزودن مقدار اضافی آب، سیستم الکترودی (الکترود شناساگر tP و رفرنس (Ag/AgCl) وارد سل شده و پتانسیل ردوکس زوج برگشت‌پذیر یدتری یدید ($I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$) اندازه گیری می‌شود. در ادامه مقدار معینی از محلول استاندارد ید به سل الکتروشیمیایی افزوده شده و مجددا پتانسیل ثبت می‌شود. تست مشابهی با نمونه شاهد نیز انجام می‌شود [۱٤].

٤-۳ تشخیص نقطه پایانی به روش کولومتری

می‌توان ید تولید شده را با تیتراسیون کولومتری تعیین کرد. با این حال نتایج بدست آمده مقداری نسبت به روش استاندارد پایین‌تر بوده و حدتشخیص روش هم بالا است (۰/۸ kg/qem). علاوه بر این که جداسازی فاز آبی برای تیتراسیون ضروری است [۲۲].

٤-٤ تشخیص نقطه پایانی به روش هدایت سنجی

در دمای ثابت، هدایت الکتریکی تابعی از غلظت یونی است. پس از واکنش هیدروپروکسیدها و مقادیر اضافی از یدید پتاسیم، هدایت محلول به دلیل کاهش مقدار KI به عنوان ترکیب یونی محیط کم می‌شود. سپس از تفاوت بین نمونه اصلی و کنترل (نمونه کنترل به شکلی مشابه اما بدون افزودن روغن کار می‌شود) برای رسم یک منحنی کالیبراسیون استفاده می‌شود. این روش کمترین تاثیر را از پارامترهای بیرونی مانند دما، زمان انتظار و زمان اختلاط می‌پذیرد و نتایج آن با روش AOCS همخوانی خوبی داشته و انحراف استاندارد نتایج کمی بهتر است [۱۳].

۵- طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش

از روش‌های بهبود حساسیت تکنیک یدومتری حذف تیتراسیون با تیوسولفات و استفاده از روش‌های دستگاهی برای شناسایی ید آزاده شده است. کمپلکس ید-نشاسته را می‌توان با طیف سنجی نوری در ٥٦۰ نانومتر اندازه‌گیری کرد. اما این روش پیچیده است و نتایج آن با تغییر نوع منبع نشاسته تغییر می‌کند. می‌توان ید آزاد شده را در حضور مقادیر اضافه یدید به تری یدید تبدیل نمود.

[۱۳] Limit of detection
[۱۴] Limit of quantification

و آن را در ۳۶۰ نانومتر تعیین مقدار کرد. این روش نسبت به اکسیژن محیط بسیار حساس بوده و چندان کاربردی نیست. می‌توان تری یدید را با کروماتوگرافی مایع اندازه‌گیری کرد اما هیچ یک از این روش‌ها عملیاتی نشده‌اند [۱۳و ۳۱].

۵-۱ روش آهن (II)- تیوسیانات

هیدروپروکسیدها یون‌های Fe(II) را در یک محیط اسیدی اکسید کرده و یون‌های Fe(III) با یون‌های تیوسیانات (SCN^-) یک کمپلکس رنگی تشکیل می‌دهد که در ۵۱۰-۵۰۰ نانومتر قابل اندازه‌گیری است [۲و ۳]. روش فریک تیوسیانات ساده است، تکرارپذیری خوبی دارد و حساسیت آن نسبت به تیتراسیون یدومتری بهتر است (۰/۰۵ kg/qem) که عمدتا به دلیل حساسیت پایین‌تر یون‌های Fe(II) (نسبت به KI) برای اکسیداسیون خودبخودی در مجاورت اکسیژن هوا است [۲و ۲۹]. اما استوکیومتری واکنش متاثر از نوع حلال، ساختار هیدروپروکسیدها و غلظت تغییر می‌کند. کمپلکس Fe-SCN در غلظت‌های بالای هیدروپروکسید بی‌رنگ می‌شود که نتیجه آن تشخیص مقادیر VP پایین‌تر است و لازم است نمونه رقیق شود [۳۲]. اخیرا نیز کیت‌های تجاری بر همین مبنی ارائه شده که روش کار آسانی دارند، سریع هستند و ایرادات روش‌های کلاسیک را ندارند [۱۵].

۵-۲ روش آهن (II)- زایلنول نارنجی

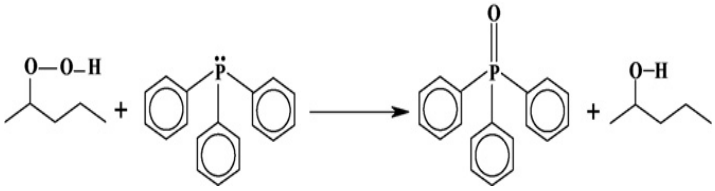
در این روش که به روش فاکس (FOX)[۱۵] نیز معروف است از زایلنول نارنجی[۱۶] به عنوان معرف استفاده می‌شود که با Fe(III) یک کمپلکس آبی-بنفش با ماکزیمم جذب ۶۰۰-۵۵۰ نانومتر تشکیل می‌دهد. این روش سریع، ارزان، غیرحساس به دما یا نور و قادر به اندازه‌گیری سطوح پایین VP (تا ۰/۱ kg/qem) است. نتایج توافق خوبی با روش یدومتری دارد [۳] و حساسیت آن بهتر یا در حد تیتراسیون یدومتری است [۳۲]. روش FOX کلاسیک اصلاح شده تا راحت‌تر و سریع‌تر باشد و برای اندازه‌گیری VP در چربی لبنیات، گوشت، ماهی و روغن‌های گیاهی نیز قابل استفاده باشد. این روش شبیه به روش فریک تیوسیانات است با این تفاوت که محلول زایلنول نارنجی جایگزین آمونیوم تیوسیانات شده است [۲۱]. شرایط این سه روش در جدول (۲) با هم مقایسه شده است.

جدول ۲: روش‌های متداول طیف سنجی برای تعیین شاخص پراکسید

روش	وزن نمونه (گرم)	سیستم حلال	حجم حلال (میلی لیتر)	معرف	مرجع
فریک تیوسیانات	0/01 -0/3	کلروفرم-متانول	9/8	آمونیوم تیوسیانات	[19]
فاکس (FOX)	0/01	پروپان1--اُل	1	زایلنول نارنجی	[21]
فاکس اصلاح شده	0/01 -0/3	کلروفرم-متانول	9/8	زایلنول نارنجی	[3]

۳ روش تری فنیل فسفین

این روش مبتنی بر واکنش انتخابی هیدروپروکسیدها با محلول ۴۰٪ تری فنیل فسفین (TPP)[۱۷] در کلروفرم و تولید تری فنیل فسفین اکساید (TPPO)[۱۸] است (شکل ۱) که در ۲۶۰-۲۴۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود [۳۰].



شکل ۱: واکنش هیدروپروکسیدها با تری فنیل فسفین و تولید تری فنیل فسفین اکساید [۲۸]

در این روش از حلال و واکنشگر کمتری استفاده می‌شود، سریع است و نتایج آن همبستگی خوبی با استاندارد AOCS دارد. برای رسم منحنی کالیبراسیون از روش‌های کالیبراسیون چندمتغییره مانند روش حداقل مربعات خطی (PLS)[۱۹] استفاده شده است [۲۸]. از این واکنش برای اندازه گیری PV در نمونه‌های مختلف و در تلفیق با کروماتوگرافی مایع، طیف سنجی جرمی و طیف سنجی مادون قرمز میانی (MIR)[۲۰] نیز استفاده شده است [۳۰و ۳۲].

۶- طیف سنجی مادون قرمز

برای تعیین شاخص پروکسید می‌توان از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک (NIR)[۲۱] در محدوده ۱۴۰۰۰-۱۲۰۰۰ cm استفاده کرد. در این روش نمونه مستقیماً و بدون نیاز به تیمار خاصی آنالیز می‌شود. اما استفاده از داده‌های طیفی NIR برای اهداف کمّی به روش‌های کالیبراسیون چندمتغییره نیاز دارد و به همین دلیل برای استفاده‌های روتین و در تعداد زیاد نمونه مناسب نیست [۴]. اما نوارهای جذبی در ناحیه IR میانی (محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰) اجازه ثبت سیگنال‌هایی دقیق‌تر و با همپوشانی کمتر را می‌دهد و آنالیزهای کیفی و کمّی راحت‌تر خواهند بود. روش MIR برای تعیین هیدروپروکسیدها مبتنی بر اندازه‌گیری جذب ارتعاش کششی گروه O-H هیدروپروکسیدها ($۳۴۴۴ cm^{-1}$) است. استفاده از روش PLS برای جبران تداخلات احتمالی ناشی از سایر گونه‌های محتوی O-H ضروری است [۲۴]. اما هنوز هم حساسیت روش پایین است، توسعه یک منحنی کالیبراسیون سخت است و تمایز سیگنال‌های ناشی از هیدروپروکسیدهای مختلف از سیگنال زمینه دشوار است.

[۱۵] Ferrous oxidation-xylenol orange method
[۱۶] Xylenol orange
[۱۷] Triphenylphosphine
[۱۸] Triphenylphosphine oxide
[۱۹] Partial least square
[۲۰] Mid- Infrared
[۲۱] Near-Infrared

یک راه حل استفاده از واکنش اختصاصی TPP-ROOH و اندازه‌گیری TPPO با پیک مشخصه‌ای در cm^{-1} ۵۴۲ است. اما این روش دشواری‌هایی مثل مراحل طولانی و سخت آماده‌سازی نمونه، زمان بر بودن، استفاده از حجم‌های بالا از حلال و تجهیزات گران قیمت دارد [٤].

ایراد اصلی روش MIR آماده‌سازی نمونه جهت طیف‌گیری است زیرا نمونه‌های روغن را نمی‌توان به راحتی درون سل‌های عبوری بارگیری کرد (مخصوصا نمونه‌هایی با گرانروی بالا) و تمیز کردن سل‌ها نیز دشوار است (Yu te al., ۲۰۱۵). برای رفع این معضل می‌توان از طیف‌سنجی مادون قرمز بازتاب کلی تضعیف شده (ATR)[۲۲] استفاده کرد که برای آنالیز تعداد زیاد نمونه ایده‌آل است زیرا آماده‌سازی نمونه و تمیز کردن سل دستگاه آسان است [٤و ١٨]. در همین زمینه از روش MIR با ورقه‌های پلی اتیلنی (PE)[۲۳] نیز استفاده شده است. نمونه ابتدا با هگزان رقیق شده و بر روی فیلم PE ریخته می‌شود تا حلال آن تبخیر شود. مقایسه نتایج این روش با روش AOCS نشان داده که تکرارپذیری بیشتری دارد و حساسیت آن هم کمی بهتر است [۳۳].

۷- تکنیک‌های کروماتوگرافی

رنگ نمونه در بسیاری از روش‌های تیتراسیونی و طیف‌سنجی برای تعیین شاخص پروکسید مزاحمت ایجاد می نماید [۷]. یک راه‌حل استفاده از واکنش TPP-ROOH و اندازه‌گیری TPPO با کروماتوگرافی مایع با قابلیت بالا (HPLC)[۲٤] است. به این منظور از آشکارساز فرابنفش و طول موج ۲٦۰ نانومتر استفاده شده است. مقدار LOQ این روش ۰/۲ kg/qem و با مقدار نمونه ۱۰ میلی‌گرم گزارش شده است [۷و ۳۲]. کروماتوگرافی مایع قدرت تفکیک[۲۵] کمتری از کروماتوگرافی گازی دارد که تنها راه‌حل آن تلفیق HPLC با آشکارساز جرمی است که تکنیکی بسیار گران است و هنوز هم مشکل کاملا حل نشده است. از کروماتوگرافی گازی در تلفیق با طیف سنج جرمی (GC-MS)[۲٦] می‌توان برای تعیین PV استفاده کرد اما با توجه به حساسیت بالای هیدروپروکسیدها به دما، قبل از آنالیز باید عمل احیاء صورت گیرد. این ویژگی همراه با استخراج اولیه روغن و نیاز به مرحله مشتق سازی، MS-GC را به روشی دشوار و وقت‌گیر تبدیل نموده است [۱۷].

۸- تعیین دی اِن های مزدوج

تشکیل هیدروپروکسیدها از اسیدهای چرب چند غیراشباع به طور کلی (در ۹۰ درصد موارد) با پایدار شدن حالت رادیکالی از طریق آرایش مجدد پیوند دوگانه (عدم استقرار الکترون) خاتمه می‌یابد. این واکنش سبب افزایش تعداد دی اِن‌ها و تری اِن‌های مزدوج[۲۷] می‌شود. این ساختارهای به نسبت پایدار به ترتیب در ۲۳۵ و ۲۷۰ نانومتر جذب دارند که از آن می‌توان برای تخمین سطح اکسیداسیون استفاده نمود. این روش به هیچ واکنش شیمیایی یا ایجاد رنگ وابسته نبوده و مقدار نمونه کمی (۰/۱ گرم) نیاز دارد [۲و ۲۰]. اندازه‌گیری دی اِن‌های مزدوج روشی حساس برای دنبال کردن مراحل اولیه اکسیداسیون است اما در مراحل بعدی محصولات ثانویه اکسیداسیون (مانند ترکیبات کربونیل‌دار) می‌توانند در اندازه‌گیری طیفی تداخل ایجاد کنند. این روش برای روغن‌های حرارت داده شده در شرایطی که هیدروپروکسیدها تجزیه می‌شوند نیز مناسب نیست [۲و ١٦].

۹- روش‌های تزریق جریانی

روش فریک تیوسیانات به صورت اتوماتیک و به شیوه تزریق جریانی و با مخلوط متانول-بافر به عنوان فاز حامل اجرا شده است. واکنشگرها در طول مسیر با هم مخلوط شده و پس از یک زمان واکنش ۳۰ ثانیه اندازه‌گیری جذب صورت می‌گیرد. این روش در نمونه روغن کتان دامنه خطی kg/qem ۱۲۰-۰/۱ و با ظرفیت پذیرش ٦۰ نمونه در هر ساعت دارد [۲۹]. در گزارش دیگری از روش تزریق جریانی[۲۸] با یک الکترود غشایی حساس به تری یدید و شناسایی به روش پتانسیومتری استفاده شده است. نمونه روغن بدون رقیق شدن وارد فاز حامل شده و در محفظه واکنش با KI مخلوط می‌شود. پس از ۳۰ ثانیه، حجم کوچکی از فاز آبی به آشکارساز تری یدید تزریق می‌شود. این روش دامنه خطی kg/qem ۳۵-۰/۲۸ و حدتشخیص ۰/۳۲kg/qem دارد و ظرفیت پذیرش ۸۰ نمونه در ساعت داشته و به طور کامل بی نیاز از حلال آلی است [۲٤].

۱۰- بحث و نتیجه گیری

تعیین شاخص پراکسید از مهمترین پارامترهای کنترل کیفیت روغن‌های خوراکی است. ماتریس نمونه، تعداد نمونه‌ها و پارامترهای کیفی مدنظر از موارد مهم در انتخاب روش اندازه‌گیری PV هستند. روش یدومتری که مبتنی بر تیتراسیون در حلال‌های آلی است متداول‌ترین روش برای آنالیز هیدروپروکسیدها است عمدتا به این دلیل که سرراست بوده و به تجهیزات خاصی نیاز ندارد. اما طولانی بودن، مقدار زیاد نمونه، حجم بالای حلال، عدم انحلال کامل روغن، احتمال خطاهای فردی و نیاز به استخراج روغن از ایرادات اصلی آن هستند. کالیبراسیون بورت، تجزیه تیوسولفات سدیم در تماس با نور، نوع حلال، شناساگر نشاسته، اکسیژن محلول و غلظت تیوسولفات سدیم را نیز باید در نظر گرفت. خطای ناشی از اکسیداسیون KI در مجاورت هوا، سینتیک متفاوت آزاد شدن ید توسط هیدروپروکسیدهای مختلف و تجزیه هیدروپروکسیدها در تماس با نور و گرما نیز مهم هستند. به همین دلیل این روش برای مواردی توصیه می‌شود که مقدار مطلق PV لازم نبوده و در عوض بررسی‌های دوره‌ای و یا مقایسه نمونه‌های مرتبط با هم

[۲۲] Attenuated total reflectance
[۲۳] Polyethylene
[۲٤] High-performance liquid chromatography
[۲۵] Resolution
[۲٦] Gas chromatography–mass spectrometry
[۲۷] Conjugated dienes
[۲۸] Flow-injection

مدنظر باشد. برای رفع دشواری‌های تشخیص ختم عمل در این روش، اندازه‌گیری‌های هدایت‌سنجی، پتانسیومتری و یا کولومتری پیشنهاد شده‌اند. این روش‌ها تحت تاثیر رنگ نمونه قرار نمی‌گیرند و بهبود حدتشخیص‌ها را به دنبال داشته‌اند اما هنوز به عنوان روش‌هایی استاندارد پذیرفته نشده‌اند.

از روش‌های بهبود حساسیت حذف تیتراسیون با تیوسولفات و استفاده از طیف‌سنجی نوری برای شناسایی ید آزاده شده است که علیرغم استفاده از ابزارهای دستگاهی گران قیمت، از روش‌های تیتراسیونی ساده‌تر و تکرارپذیر هستند. ید آزاد شده را می‌توان مستقیماً و با اندازه‌گیری جذب فرابنفش تعیین کرد. این روش حساسیت خوبی دارد اما نتایج آن به دلیل تداخلات زیاد دقیق نیستند. تکنیک طیف‌سنجی مبتنی بر کمپلکس Fe(III)SCN روشی کارآمد است، دامنه کاربرد آن به طیف وسیعی از هیدروپروکسیدها می‌رسد و حساسیت خوبی دارد اما استوکیومتری واکنش با نوع حلال، ساختار و غلظت هیدروپروکسیدها تغییر می‌کند. روش FOX حساسیتی بهتر یا در حد تیتراسیون یدومتری دارد اما قادر به تشخیص محدوده کوچکی از هیدروپروکسیدها است. هیدروپروکسیدها می‌توانند TPP را به صورت انتخابی به TPPO اکسید نمایند که با طیف‌سنجی فرابنفش و یا مادون قرمز قابل اندازه‌گیری است. روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک و میانی ساده، کارآمد، غیرمخرب و ارزان هستند اما به دستگاهوری گران قیمتی نیاز دارند. اندازه‌گیری‌های کمّی نیاز به روش‌های کالیبراسیون چند متغییره دارد و برای کاربردهای روتین و در تعداد زیاد مناسب نیست. علاوه بر این برای ماتریس‌های روغنی متفرقه هم به کالیبراسیون مجدد نیاز است. در تکنیک ATR آماده‌سازی نمونه حداقل مراحل را دارد، نمونه‌ها در شرایط طبیعی آنالیز می‌شوند و برای نمونه‌های با گرانروی زیاد و نمونه‌هایی با جذب بالا نیز خوب است. جمع‌آوری داده‌ها سریع‌تر و دقیق‌تر است، نسبت‌های سیگنال به نویز بهتری حاصل می‌شود و مقدار نمونه کمی لازم دارد. با وجود قابلیت‌های متعدد، طیف سنجی مادون قرمز برای اندازه‌گیری شاخص پروکسید تنها با اهداف پژوهشی گزارش شده است.

تکنیک‌های GC-MS یا HPLC حساسیت بالا و گزینش‌پذیری خوبی دارند اما گران هستند که برای اندازه‌گیری‌های روتین و با تعداد زیاد نمونه مناسب نیست. آماده‌سازی نمونه برای HPLC به استخراج حلالی و مراحل طولانی نیاز دارد. شناسایی هیدروپروکسیدهای منفرد مستلزم تهیه استاندارد از آن‌هاست که در غالب موارد امکانپذیر نمی‌باشد. برتری اصلی HPLC نسبت به GC آن است که در دمای اتاق اجرا می‌شود که خطر تولید محصولات جانبی را کاهش داده و قابلیت آنالیز نمونه‌های روغن به طور مستقیم و بدون نیاز به مرحله مشتق‌سازی را دارد. اندازه‌گیری دی اِن های مزدوج روش ساده و سریع است و تجهیزات مورد نیاز آن در غالب آزمایشگاه‌ها وجود دارد اما کاربرد وسیعی برای تعیین پروکسیدها ندارد و می‌تواند سبب تخمین‌های کمتر از مقدار واقعی شود. هیدروپروکسیدهای اسید اولئیک که کمتر از دو پیوند دوگانه دارند را نمی‌توان تشخیص داد. از سوی دیگر چنانچه پیوندهای دوگانه مزدوج در اسیدهای چرب اصلی نیز وجود داشته باشند تخمین‌های بالاتر از مقدار واقعی محتمل است.

با در نظر گرفتن مجموع این موارد هنوز هم روش تیتراسیون یدومتری پرکاربردترین شیوه برای اندازه‌گیری هیدروپروکسیدها است. روش‌های جدید به عنوان جایگزین مناسب روش ISO۳۹۶۰ پیشنهاد نشده که احتمالا به دلیل تکثیرپذیری پایین واکنش احیاء هیدروپروکسیدها برای رنج وسیعی از PV و نیز روغن‌هایی با خواص متفاوت است. همچنین اثرات زمینه‌ای و نیز اثر کاتالیزوری سایر اجزاء می‌تواند روی ضرایب استوکیومتری این واکنش ها تاثیر بگذارد. بنابراین انتخاب مناسب‌ترین روش بستگی دارد که چه سطحی از اطلاعات مورد نیاز است.

۱۱-مراجع

[1]. AOCS. (2005k). AOCS Official Method Cd 8b–90: Peroxide Value-Acetic Acid-Isooctane Method Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, IL.

[2]. Barriuso, B., Astiasarán, I., & Ansorena, D. (2013). A review of analytical methods measuring lipid oxidation status in foods: a challenging task. European Food Research and Technology, 236(1), 1-15.

[3]. Dermiş, S., Can, S., & Doğru, B. (2012). Determination of Peroxide Values of Some Fixed Oils by Using the mFOX Method. Spectroscopy Letters, 45(5), 359-363.

[4]. Deyrieux, C., Villeneuve, P., Baréa, B., Decker, E. A., Guiller, I., Michel Salaun, F., & Durand, E. (2018). Measurement of Peroxide Values in Oils by Triphenylphosphine/ Triphenylphosphine Oxide (TPP/TPPO) Assay Coupled with FTIR-ATR Spectroscopy: Comparison with Iodometric Titration. European Journal of Lipid Science and Technology, 120(8), 1800109.

[5]. Dobarganes, M. C., & Velasco, J. (2002). Analysis of lipid hydroperoxides. European Journal of Lipid Science and Technology, 104(7), 420-428.

[6]. Eymard, S., & Genot, C. (2003). A modified xylenol orange method to evaluate formation of lipid hydroperoxides during storage and processing of small pelagic fish. European Journal of Lipid Science and Technology, 105(9), 497-501.

[7]. Gotoh, N., Miyake, S., Takei, H., Sasaki, K., Okuda, S., Ishinaga, M., & Wada, S. (2011). Simple Method for

[18] Marina, A. M. (2014). Quantitative Analysis of Peroxide Value in Virgin Coconut Oil by ATRFTIR Spectroscopy. The Open Conference Proceedings Journal, 4, 53-56.

[19] Mehta, B. M., Darji, V. B., & Aparnathi, K. D. (2015). Comparison of five analytical methods for the determination of peroxide value in oxidized ghee. Food Chemistry, 185, 449-453.

[20] Mihaljević, B., Katušin-Ražem, B., & Ražem, D. (1996). The reevaluation of the ferric thiocyanate assay for lipid hydroperoxides with special considerations of the mechanistic aspects of the response. Free Radical Biology and Medicine, 21(1), 53-63.

[21] Nalur, S., & Decker, E. (1994). Rapid, Sensitive, Iron-Based Spectrophotometric Methods for Determination of Peroxide Values of Food Lipids. Journal of AOAC INTERNATIONAL, 77, 421-424.

[22] Oishi, M., Onishi, K., Nishijima, M., Nakagomi, K., Nakazawa, H., Uchiyama, S., & Suzuki, S. (2020). Rapid and Simple Coulometric Measurements of Peroxide Value in Edible Oils and Fats. Journal of AOAC INTERNATIONAL, 75(3), 507-510.

[23] Osawa, C. C., Gonçalves, L. A. G., & Ragazzi, S. (2007). Determination of hydroperoxides in oils and fats using kits. Journal of the Science of Food and Agriculture, 87(9), 1659-1666.

[24] Saad, B., Wai, W. T., Lim, B. P., & Saleh, M. I. (2006). Flow injection determination of peroxide value in edible oils using triiodide detector. Analytica Chimica Acta, 565(2), 261-270.

[25] Schaich, K. M., Shahidi, F., Zhong, Y., & Eskin, N. A. M. (2013). Chapter 11 - Lipid Oxidation. In N. A. M. Eskin & F. Shahidi (Eds.), Biochemistry of Foods (Third Edition) (pp. 419-478). San Diego: Academic Press.

[26] Shahidi, F., & Zhong, Y. (2010). Lipid oxidation and improving the oxidative stability. Chemical Society Reviews, 39(11), 4067-4079.

[27] Takechi, T., Takamura, H., & Matoba, T. (2004). Application of Colorimetric Method for Determination of Lipid Peroxides in Foods. Food Science and Technology Research, 10(4), 460-463.

Measuring the Peroxide Value in a Colored Lipid. Food Analytical Methods, 4(4), 525-530.

[8]. Hara, S., Kuroda, Y., Nakagawa, S., & Totani, Y. (1994). Modified Potentiometric Method with Isooctane for Peroxide Value Determination. Journal of Japan Oil Chemists' Society, 43(1), 18-22.

[9]. Hewavitharana, G. G., Perera, D. N., Navaratne, S. B., & Wickramasinghe, I. (2020). Extraction methods of fat from food samples and preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography: A review. Arabian Journal of Chemistry, 13(8), 6865-6875.

[10]. Irwin, J. W., & Hedges, N. (2004). 13 - Measuring lipid oxidation. In R. Steele (Ed.), Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food (pp. 289-316): Woodhead Publishing.

[11]. ISO. (2017). Animal and vegetable fats and oils — Determination of peroxide value — Iodometric (visual) endpoint determination.

[12] IUPAC. (1992). Standards methods for the analysis of oils, fats and derivatives (7th ed) International Union of Pure and Applied Chemistry. Blackwell, Oxford, England.

[13] Kamal-Eldin, A., & Pokorn, J. (2005). Lipid Oxidation Products and Methods Used for Their Analysis Analysis of Lipid Oxidation (1st ed., pp. 293): AOCS Publishing.

[14] Kardash-Strochkova, E., Tur'yan, Y. I., & Kuselman, I. (2001). Redox-potentiometric determination of peroxide value in edible oils without titration. Talanta, 54(2), 411-416.

[15] Kwon, C. W., Park, K.-M., Park, J. W., Lee, J., Choi, S. J., & Chang, P.-S. (2016). Rapid and Sensitive Determination of Lipid Oxidation Using the Reagent Kit Based on Spectrophotometry (FOODLAB fat System). Journal of Chemistry, 2016, 1468743.

[16] Lagarda, M. J., Mañez, J. G., Manglano, P., & Farré, R. (2003). Lipid hydroperoxides determination in milk-based infant formulae by gas chromatography. European Journal of Lipid Science and Technology, 105(7), 339-345.

[17] Laguerre, M., Lecomte, J., & Villeneuve, P. (2007). Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. Progress in Lipid Research, 46(5), 244-282.

[28] Talpur, M. Y., Sherazi, S. T. H., Mahesar, S. A., & Bhutto, A. A. (2010). A simplified UV spectrometric method for determination of peroxide value in thermally oxidized canola oil. Talanta, 80(5), 1823-1826.

[29] Tian, K., & Dasgupta, P. K. (1999). Automated Measurement of Lipid Hydroperoxides in Oil and Fat Samples by Flow Injection Photometry. Analytical Chemistry, 71(10), 2053-2058.

[30] Wang, N., Ma, T., Yu, X., Xu, L., & Zhang, R. (2016). Determination of Peroxide Values of Edible Oils by Ultraviolet Spectrometric Method. Food Analytical Methods, 9(5), 1412-1417.

[31] Yang, Y., Li, Q., Yu, X., Chen, X., & Wang, Y. (2014). A novel method for determining peroxide value of edible oils using electrical conductivity. Food Control, 39, 198-203.

[32] Yildiz, G., Wehling, R. L., & Cuppett, S. L. (2003). Comparison of four analytical methods for the determination of peroxide value in oxidized soybean oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 80(2) 103-107.

[33] Yu, X., Li, Q., Sun, D., Dong, X., & Wang, T. (2015). Determination of the peroxide value of edible oils by FTIR spectroscopy using polyethylene films. Analytical Methods, 7(5), 1727-1731.

مروری بر اهمیت پرتودهی هسته‌ای جهت کاهش آلودگی‌های میکروبی مواد غذایی

Journal of New Approaches in Iranian Scientific Laboratories

ILRS
Iranian Laboratory Research Society

Volumetric titration and spectroscopic methods for determination of peroxide value in edible oils: Challenges and solutions

Moslem Jahani[1*], Ebrahim Fooladi[2]

Article Info:

NAISL
Volume 5, Number 1, 2021
Pages: 05-14
Print ISSN: 2588-6401
Online ISSN: 2588-641X
Website: shaajournal.msrt.ir
Date Received: 2021/02/02
Acceptance date: 2021/03/10
Online publishing: 2021/06/15

Moslem Jahani

Ebrahim Fooladi

Abstract

Lipid oxidation is a major deteriorative reaction of edible oils and lipid-containing foods, leading to the generation of rancid odours and off-flavours, nutritional losses, and the consequent decrease of shelf-life. The process is complex and depends on the type of lipid substrate, oxidation agents and environmental factors, and proper measurement of lipid oxidation remains a challenging analytical task. During the entire process from manufacture and storage to the continued use and ultimate intake, the monitoring of lipid oxidation is indispensable to control the aforementioned concerns (i.e., sensory acceptability and safety hazards for human consumption). During the initial stages of the oxidation process, lipid hydroperoxides accumulate in the oil. Hydroperoxide, known as the primary oxidation product, can degrade further into secondary oxidation products. The degree of lipid oxidation can be determined using a variety of methodologies which quantify the oxidized intermediates and products during specific phases of the reaction. Among the methodologies, the peroxide value (PV) has been adopted as the primary indicator that could assess the hydroperoxides formation of edible oils at the initial phases of lipid oxidation. Most common methods and classical procedures are described here, including peroxide value. Some novel instrumental methodologies provide interesting and promising results, so attention must be paid to these alternative techniques in the area of food lipid oxidation analysis.

Key Words: Edible oils, Oil oxidation, Hydroperoxides, Peroxide value, Method comparison

Authors:
1*. Department of Food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology (RIFST), Mashhad, Iran.
E-mail: m.jahani@rifst.ac.ir
Tel: 051 35425316
2. Department of Food Quality Control and Safety, Research Institute of Food Science and Technology (RIFST), Mashhad, Iran.
E-mail: e.fooladi@rifst.ac.ir
Tel: 051 35425394

*.Corresponding author