



NAISL

Volume 2, Number 3, 2018

Pages:79-85

Print ISSN: 2588-6401

Online ISSN: 2588-641X

Website: shaajournal.msrt.ir

Sample preparation methods for determination of heavy metals in edible oils

Moslem Jahani^{1*}

Abstract

In the present decades, a significant increase in consumer awareness has boosted the creation of more and more rigorous criteria for permissible contents of harmful ingredients, including heavy metals, in foods. Vegetable oils belong to a large group of substances obtained from different plants and contained natural antioxidants, fat-soluble vitamins and essential elements. The presence of metals strongly affects the stability of the oils and increases the oxidation of certain heteroatomic compounds containing and hydrocarbons like alkenes and cyclic hydrocarbons. Determination of the metal content is an important criterion for assessing the quality of vegetable oils and constitutes an analytical challenge due to the high complexity of the matrix and the low levels of these analytes. The most commonly used techniques are spectroscopic methods based on plasma and atomic absorption spectrometry with atomization in a graphite furnace. However, the results are strongly depended sample preparation methods. The main sample pre-treatment procedures that are used to determine the metal content in oil include ashing, complete acid digestion, preparing an emulsion, dilution with solvents, direct introduction of the sample and liquid-liquid extraction. The main goal of the present study was to introduce and compare the sample preparation methods in the determination of metal in edible oils.

Key Words:

Vegetable oils,
Atomic absorption spectroscopy,
dry ashing,
acid digestion,
preparing an emulsion

(*) Corrospoding author

1. Department of Food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology (RIFST), Mashhad, Iran.

E-mail: m.jahani@rifst.ac.ir

Tel: 05135425316

روش‌های آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری باقی مانده فلزات سنگین در روغن‌های خوراکی



نشریه رویکردهای نوین در
آزمایشگاه‌های علمی ایران
سال دوم، شماره ۳، ۱۳۹۷
صفحات ۸۵-۷۹
شاپای چاپی: ۶۴۰۱-۲۵۸۸
شاپای الکترونیکی: ۶۴۱۸-۲۵۸۸
وبسایت: shaajournal.msrt.ir

مسلم جهانی^{۱*}

در دهه‌های اخیر هم‌زمان با افزایش آگاهی مصرف‌کننده‌ها از کیفیت مواد غذایی، معیارهای سختگیرانه‌ای برای حدود مجاز باقی مانده‌های مضر در مواد غذایی، از جمله فلزات سنگین، تنظیم شده است. روغن‌های گیاهی گروه بزرگی از ترکیبات هستند که از منابع گیاهی مختلفی استخراج شده و محتوی انواع آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی، ویتامین‌های محلول در چربی و عناصر ضروری هستند. وجود عناصر فلزی در روغن‌های خوراکی بر پایداری آن تاثیر گذاشته و سرعت اکسایش ترکیبات هتروآروماتیک خاص و هیدروکربن‌هایی مانند آلکن‌ها و هیدروکربن‌های حلقوی را افزایش می‌دهد. به همین دلیل اندازه‌گیری فلزات معیاری مهم از کیفیت روغن‌های گیاهی است که به دلیل پایین بودن غلظت و نیز پیچیدگی‌های بافت آلی نمونه، همواره با یک چالش تجزیه‌ای مواجه است. روش‌های طیف سنجی مبتنی بر پلاسما و طیف سنجی جذب اتمی با منبع کوره گرافیتی از متداولترین روش‌ها در اندازه‌گیری فلزات در روغن‌های خوراکی هستند اما نتایج بدست آمده با این تکنیک‌ها وابسته به نوع روش به کار رفته برای آماده‌سازی نمونه است. روش‌های آماده‌سازی مورد استفاده شامل خاکسترسازی، هضم اسیدی، تولید امولسیون، رقیق‌سازی با حلال، استخراج مایع-مایع و ورود مستقیم نمونه است. هدف این مطالعه معرفی و مقایسه روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری فلزات در روغن‌های خوراکی بوده است.

چکیده



مسلم جهانی

واژگان کلیدی:

روغن گیاهی،
طیف‌سنجی جذب اتمی،
خاکسترسازی،
هضم اسیدی،
تولید امولسیون

(*) مسئول مکاتبات.

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: ۰۵۱۳۵۴۲۵۳۱۶

۳- منشاء یون‌های فلزی در روغن‌های خوراکی

در روغن‌های استحصال شده از منابع گیاهی، عناصر فلزی عمدتاً ناشی از فلزات موجود در خود گیاه (متأثر از ترسیب و تجمع زیستی فلزاتی که به طور طبیعی در خاک وجود دارند) و یا آلودگی‌های زیست محیطی است. استفاده از کودهای شیمیایی سبب افزایش سطح فلزات سنگین در خاک و به دنبال آن در روغن‌های خوراکی می‌شود. فرآیندهای استخراج و پالایش نیز می‌تواند مسیر دیگری برای ورود فلزات باشد [۲ و ۸]. علاوه بر نوع خاک، خصوصیات گیاه مورد استفاده نیز بر میزان فلزات سنگین آن تأثیر دارد. به عنوان مثال مشخص شده گیاه کلزا قابلیت تجمعی بالایی برای فلزات سنگین دارد [۱۱]. کادمیوم به راحتی از خاک به گیاهان منتقل می‌شود و خاک‌ها هم شدیداً از طریق کودهای فسفاته در معرض آلودگی Cd هستند. آلودگی محیط زیست، فرآیند تصفیه، تانک ذخیره‌سازی و یا ماده بسته بندی (به عنوان مثال رنگ و یا پایدار کننده مواد پلاستیکی) نیز می‌تواند مسیر ورود کادمیوم باشد [۷]. آهن و منگنز از جمله عناصری هستند که در طول فرآیندهای تکنیکی تولید به روغن وارد می‌شوند [۱۱].

۴- روش‌های اندازه‌گیری فلزات در روغن‌های خوراکی

اندازه‌گیری فلزات در نمونه‌های روغن به دلیل پایین بودن غلظت و پیچیدگی بافت نمونه دشوار بوده و به سیستم‌های دستگاهی با حساسیت بالا نیاز دارد. از این روش‌ها می‌توان به فعال‌سازی نوترونی^۱، کروماتوگرافی یونی، ولتامتری جریان‌سازی، روش‌های طیف سنجی مبتنی بر پلاسما با آشکارساز نشر نور (ICP-OES)^۲ و یا طیف سنج جرمی (ICP-MS)^۳ و طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS)^۴ و کوره گرافیتی (GFAAS)^۵ اشاره نمود [۹ و ۱۴]. روش‌های طیف سنجی پلاسما قابلیت آنالیز چند عنصری و حد تشخیص‌های خوبی (مخصوصاً در مورد ICP-MS که در گستره ng/kg تا $\mu\text{g/kg}$ است) دارند اما ایراد آن‌ها تداخلات ناشی از برهم‌کنش بافت نمونه با پلاسما است.

۱ مقدمه

با توجه به کاهش محبوبیت روغن‌های حیوانی، تولید روغن‌های خوراکی با منشاء گیاهی افزایش یافته است. آن‌ها مخلوطی از استر اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع هستند و نقش مهمی برای جذب ویتامین‌های محلول در چربی مانند A, D, E, K دارند. ضمن اینکه وجود برخی گونه‌های غیرآلی، همانند عناصر فلزی، نیز از نظر تغذیه‌ای حائز اهمیت است. در گروه فلزات باید بین عناصر ضروری برای موجودات زنده (عناصر میکرو)، عناصری که نقش فیزیولوژیک آن‌ها ناشناخته است و آن‌هایی که برای موجودات زنده بی اثر هستند تمایز قائل شد. فلزات ضروری معمولاً در مقادیر مشخص و از گونه^۲ معینی در بدن وجود دارند و کمبود یا مقادیر اضافه از آن‌ها می‌تواند برای انسان مضر باشد [۱۶].

۲- اهمیت اندازه‌گیری فلزات در روغن‌های خوراکی

اندازه‌گیری مقادیر جزئی^۳ از فلزات در روغن‌های خوراکی پارامتر مهمی در ارزیابی کیفیت آن‌ها از نظر تازه بودن، پایداری و تأثیر آن بر تغذیه و سلامت انسان است زیرا بر روی عطر، طعم و پایداری اکسیداتیو روغن اثر می‌گذارد [۸]. هم‌چنین مطالعه الگوی مقادیر فلزات در نمونه‌های روغن خام می‌تواند برای شفاف نمودن رابطه ژنتیکی میان روغن‌های بدست آمده از مناطقی با ویژگی‌های زمین‌شناختی خاص و نیز بررسی تقلبات استفاده شود. لذا اندازه‌گیری فلزات در روغن‌های خوراکی هم از جنبه اقتصادی و هم از دیدگاه زیست محیطی و سلامت حایز اهمیت می‌باشد [۴ و ۵]. تماس با سطوح بالا از فلزات سنگین می‌تواند خطر تجمع آن‌ها در موجودات زنده را به دنبال داشته باشد. عناصری همانند Ni, Mn, Fe, Zn و Cu حتی در غلظت‌های پایین، می‌توانند سرعت اکسیداسیون اسیدهای چرب را افزایش دهند [۳ و ۱۳]. مس و آهن مهم‌ترین و قوی‌ترین پراکسیدان‌ها هستند که می‌توانند تأثیرات اکسیداتیو قابل توجهی در غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۰۳ میلی گرم برگیلوگرم داشته باشند. فلزاتی مانند Ni, Zn, Cu, Cd, Pb به طور مستقیم یا غیرمستقیم با سطوح کلسترول و بیماری‌های عروق کرونری قلب مرتبط هستند [۱]. کلسیم و منیزیم کارآیی فرآیندهای تصفیه روغن خام را کاهش می‌دهند. نیکل ناشی از فرآیند هیدروژناسیون^۴ را باید به دلایل اثرات سلامتی و نیز ملاحظات پایداری و ایمنی از روغن حذف نمود. مشخص شده که تماس با سطوح بسیار پایین از Cd, Pb, Zn تأثیرات تجمعی در بدن به همراه دارد چرا که هیچ مکانیسمی برای تنظیم سطح آن‌ها در بدن وجود ندارد و نیم عمر طولانی دارند. با توجه به مصرف بالای روغن‌های گیاهی حتی مقادیر بسیار کم از سرب و کادمیوم می‌تواند تماس قابل توجهی را سبب شود [۷].

^۱Micro-Elements

^۲Speciation

^۳Trace

^۴Hydrogenation

^۵Matrix

^۶Neutron activation

^۷Induced coupled plasma-optical emission spectrometry

^۸Induced coupled plasma-mass spectrometry

^۹Flame atomic absorption spectroscopy

^{۱۰}Graphite furnace atomic absorption spectroscopy



امکان تزریق مستقیم نمونه روغن به سیستم GFAAS وجود دارد. این استراتژی اساساً مراحل آماده‌سازی نمونه و خطر آلوده شدن آن را کاهش می‌دهد. اما با توجه به محتوای آلی بالای نمونه‌ها، توجه ویژه به سیگنال زمینه ضروری است [۱۳]. گرانروی بیش از حد نمونه روی پارامترهای عملیاتی در مرحله تزریق تاثیر می‌گذارد، برای مرحله خاکسترسازی درون کوره گرافیتی لازم است تا از هوا و یا اکسیژن استفاده شود که طول عمر کوره را کاهش می‌دهد. در مرحله اتمی شدن نیز مقدار زیادی دوده تولید می‌شود که بر روی سیگنال تاثیر می‌گذارد و تکرارپذیری نتایج هم پایین است [۶].

۲-۵ رقیق سازی با حلال آلی

رقیق کردن نمونه روغن با یک حلال آلی (اتانول، تولوئن، متیل-ایزوبوتیل-کتون، زایلن، کروزن) روشی ساده و با کمترین مراحل می‌باشد. استفاده از آن در روش FAAS و ICP-OES گزارش شده اما لازمه آن استفاده از مقادیر زیاد حلال‌های سمی و خطر ورود آلودگی به نمونه است [۱۰ و ۱۳]. تزریق نمونه آلی به دستگاه سبب نتایج ناصحیح ناشی از اثرات بافت نمونه خواهد شد و لازم است تا از استانداردهای آلی فلزی^{۱۳} تهیه شده در محیط روغنی استفاده نمود که آن‌ها نیز با همان حلال رقیق شده‌اند [۴ و ۱۲].

۳-۵ استخراج مایع-مایع

استخراج فلزات از نمونه روغن با یک محلول اسیدی رقیق یکی از روش‌های مناسب آماده‌سازی است به ویژه از این جهت که اجازه می‌دهد تا کالیبراسیون با استفاده از محلول‌های استاندارد آبی انجام شود. مهم‌ترین ایراد آن امتزاج پذیری پایین روغن با آب است که عمل استخراج را سخت و کارآیی آن را کاهش می‌دهد علاوه بر اینکه نمونه نیز رقیق می‌شود [۹]. این روش معمولاً برای استخراج برخی از فلزات کارآیی کافی ندارد که به دلیل اتصال محکم بخشی از این فلزات به اجزاء سازنده روغن است و یا آنکه فلزات به فرم خاصی همانند ترکیبات آلی فلزی هستند که تمایل بالایی به فاز روغنی دارند [۱]. بهبود بازیابی‌ها در این روش از طریق استراتژی استفاده از امواج فراصوت امکان پذیر است اما حجم حمام فراصوت، موقعیت نمونه و نیز دما برخی از متغیرهای اصلی هستند که باید ردیابی شوند. در این حالت نیز همانند خاکسترسازی و هضم مرطوب می‌توان از وزن‌های بالاتری از نمونه روغن استفاده نمود [۱۲ و ۱۳].

علاوه بر این هزینه سیستم نسبتاً بالا بوده و تجهیزات مورد نیاز آن معمولاً در همه آزمایشگاه‌ها فراهم نیستند. با توجه به سادگی، قیمت و در دسترس بودن، طیف سنجی جذب اتمی به ویژه روش GFAAS از متداولترین و پرکاربردترین روش‌ها در این زمینه است [۵ و ۶]. این روش‌ها برای آنالیز به نمونه‌هایی به فرم محلول و با گرانروی کم نیاز دارند. نمونه‌هایی با محتوای آلی بالا بر روی پایداری پلاسما تاثیر گذاشته، نشر زمینه را زیاد کرده و انرژی مناسب برای یونیزاسیون و تهییج را کاهش می‌دهند. علاوه بر این نمونه روغن را نمی‌توان مستقیماً به دستگاه تزریق کرد زیرا گرانروی بالایی دارد و سیستم‌های مه پاش^{۱۱} معمولی قادر به ورود آن به دستگاه نیستند. همچنین کالیبراسیون دستگاه در محیط‌های آلی معمولاً دشوار است. به همین دلیل لازم است تا از روش‌های مختلفی برای آماده‌سازی نمونه استفاده شود [۳ و ۱۲]. در حال حاضر روش‌های آماده‌سازی نمونه روغن قبل از آنالیز فلزات روش‌هایی وقت‌گیر است که به حجم‌های بالایی از واکنش‌گرهای شیمیایی (حلال‌های آلی و اسیدهای معدنی) نیاز دارد و می‌تواند خطر آلوده شدن نمونه را نیز به دنبال داشته باشد. حدود ۶۰ درصد از زمان آنالیز صرف مرحله آماده‌سازی می‌شود و این مرحله ۳ درصد از کل خطاهای اندازه‌گیری را در بر می‌گیرد [۱۱ و ۱۲].

۵- روش‌های آماده‌سازی روغن‌های خوراکی برای اندازه‌گیری فلزات

در روش‌های آماده‌سازی غیرمستقیم، عمل کانی‌سازی^{۱۲} نمونه با استفاده از خاکسترسازی خشک، هضم اسیدی در فشار اتمسفری و در فشار بالا، حرارت دهی تحت میکروویو و یا خاکسترسازی با استفاده از پلاسما اکسیژن انجام می‌شود. در این چنین روش‌هایی معمولاً آماده‌سازی نمونه بسیار زمان بر است ولی محلول نهایی یک محلول اسیدی است که به راحتی با استفاده از سیستم جذب اتمی قابل آنالیز است. اما خطر آلوده شدن نمونه و یا اتلاف آنالیت‌ها در حین فرآیند آماده‌سازی را باید در نظر گرفت. در روش‌های مستقیم معمولاً روغن درون حلال‌های آلی رقیق شده و مستقیماً به سیستم کوره جذب اتمی تزریق می‌گردد. در این حالت آماده‌سازی نمونه سریع‌تر و راحت است اما پیچیدگی بافت نمونه معضلاتی را به دنبال دارد [۶].

۱-۵ تزریق مستقیم

^{۱۱}Nebulizer

^{۱۲}Mineralization

^{۱۳}Organometallic



۴-۵ هضم مرطوب یا هضم اسیدی

این روش در واقع کانی سازی نمونه روغن در اسیدهای اکسید کننده قوی (معمولا اسید نیتریک) است. عمل هضم تحت تاثیر حرارت، به آرامی و در زمانی نسبتا طولانی انجام می شود [۴ و ۱۳]. این روش به ویژه در مواردی که غلظت فلزات در نمونه بالا باشد متداول است زیرا موجب رقیق سازی قابل توجه نمونه خواهد شد [۹]. به دلیل کارایی بالای انتقال حرارت و بهبود راندمان کانی سازی، از هضم اسیدی به کمک امواج مایکروویو درون سیستم های بسته (با استفاده از اسیدهای مختلف و یا مخلوط چند اسید) به طور گسترده استفاده شده است. اما در این روش مقدار نمونه مورد استفاده محدود بوده، توان عملیاتی آن پایین است و احتمال ورود آلودگی به نمونه از طریق ظروف و نیز اسید مورد استفاده نیز وجود دارد. در ضمن نیاز به تجهیزات مناسب دستگاهی برای هضم مایکروویو را نیز باید در نظر گرفت [۴].

۵-۵ هضم خشک یا خاکستری سازی

در این روش عمل کانی سازی تحت فشار اتمسفری و درون یک کوره الکتریکی (داخل بوته های چینی، کوارتز و یا پلاتینی) و در دمای ۴۵۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد انجام می شود. خاکستری سازی خشک هنوز هم یکی از متداول ترین روش های آماده سازی نمونه است زیرا بسیاری از آزمایشگاه ها تجهیزات آنالیزی با حساسیت کافی نداشته و تنها راه حصول حد تشخیص های پایین استفاده از وزن های بالاتری از نمونه است. این روش اجازه خاکستر نمودن ۲۵-۱۰ گرم از نمونه روغن را می دهد در حالی که دیگر روش ها از وزن هایی به مراتب پایین تر استفاده می کنند. مزیت دیگر آن استفاده از محلول های استاندارد آبی برای رسم منحنی کالیبراسیون است [۱۱ و ۱۲].

۶-۵ امولسیون سازی

تزیق روغن به صورت میکروامولسیون های روغن در آب به کاهش مشکلات ناشی از بافت پیچیده نمونه و نیز پایداری نمونه ها/استانداردها کمک می نماید. این میکروامولسیون ها معمولا با استفاده از یک عامل فعال سطحی (سورفکتانت)^{۱۴} (معمولا تریتون X-۱۰۰ یا X-۱۱۴) در یک محیط اسیدی (اسید نیتریک) و در حضور یک الکل (نرمال-پروپانول و یا پنتانول) تولید می شوند [۹]. یک امولسیون به خوبی پراکنده شده و همگن، شبیه به یک محلول آبی رفتار کرده و اجازه استفاده از استانداردهای آبی را می دهد. در این روش معمولا از وزن کمتری از نمونه روغن استفاده می شود [۱۲ و ۱۴]. از میکروامولسیون های بدون سورفکتانت هم می توان استفاده نمود. در این شرایط یک کمک حلال (الکل های سبک) اجازه تشکیل یک سیستم همگن شامل فاز

آبی و فاز آلی مایع و تشکیل یک محلول سه جزئی همگن را می دهد. اسیدی نمودن امولسیون سبب می شود تا آنالیت ها به یک فرم شیمیایی هم شکل تبدیل شوند که سیگنال تجزیه ای پایدار و تکرارپذیری را حاصل می نماید اما این روش با رقیق سازی نمونه تاثیر منفی بر حد تشخیص اندازه گیری دارد [۴].

۷-۵ استخراج ناشی از شکست امولسیون

روش استخراج ناشی از شکست امولسیون (EIEB)^{۱۵} شیوه ای جدید برای اندازه گیری فلزات در نمونه های آلی است. این روش شامل تشکیل یک امولسیون آب در روغن با استفاده از یک محلول سورفکتانت محتوی اسید نیتریک و به دنبال آن شکستن امولسیون با حرارت دادن است. مزیت آن به حداقل رساندن ورود ماده آلی است چرا که تنها فاز آبی آنالیز می شود و می توان از محلول های آبی برای کالیبراسیون استفاده نمود [۴] و [۱۴]. ابتدا نمونه روغن خوراکی با محلول اسیدی Triton X-۱۱۴ مخلوط شده (مثلا محلول w/v ۷/۰٪ از سورفکتانت در اسید نیتریک ۱۰٪) و پس از بهم زدن و تشکیل امولسیون به حمام روغن با دمای کنترل شده منتقل می شود (۸۰ درجه سانتیگراد) و عمل حرارت دهی ادامه می یابد تا امولسیون شکسته شود. بعد از شکستن امولسیون سه فاز تشکیل می شود. فاز روغنی در بالا و فاز پایینی غنی از سورفکتانت است. فاز میانی یک فاز اسیدی محتوی عناصر فلزی روغن است که برای آنالیز جداسازی می شود [۲].

۶- بحث و نتیجه گیری

وجود فلزات سنگین در روغن های خوراکی می تواند تاثیر منفی بر روی کیفیت روغن داشته و سبب عطر و طعم نامطلوب شود. فلزات می توانند اکسیداسیون چربی ها را تسریع و پایداری روغن را تحت تاثیر قرار دهند. خاک، کودهای شیمیایی، آفت کش ها، فرآیندهای فرآوری که شامل تجهیزات فلزی است و نیز مرحله بسته بندی از مسیرهای مهم ورود یون های فلزی به روغن های خوراکی هستند. تکنیک طیف سنجی جذب اتمی محبوب ترین روش برای اندازه گیری باقی مانده فلزات در روغن های خوراکی است. با این همه این روش برای اندازه گیری مشکلاتی دارد که ناشی از گرانبوی و محتوای آلی بالا و پیچیدگی بافت نمونه است. به همین دلیل نتایج بدست آمده شدیداً متأثر از روش مورد استفاده برای آماده سازی نمونه است.

^{۱۴}Surfactant

^{۱۵}Extraction induced by emulsion breaking



- [2] Bakircioglu, D., Kurtulus, Y. B., & Yurtsever, S. (2013). Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food Chemistry*, 138(2), 770-775.
- [3] Bakircioglu, D., Topraksever, N., & Bakircioglu, Y. (2015). Separation/Preconcentration System Based on Emulsion-Induced Breaking Procedure for Determination of Cadmium in Edible Oil Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Analytical Methods*, 8(9), 2178-2184.
- [4] Bakircioglu, D., Topraksever, N., & Kurtulus, Y. B. (2014). Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. *Food Chemistry*, 151, 219-224.
- [5] Barbooti, M. (2015). Evaluation of Analytical Procedures in the Determination of Trace Metals in Heavy Crude Oils by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, 6(4), 325-333.
- [6] De Leonardis, A., Macciola, V., & De Felice, M. (2000). Copper and iron determination in edible vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction with diluted nitric acid. *International Journal of Food Science & Technology*, 35(4), 371-375.
- [7] Farzin, L., & Moassesi, M. E. (2014). Determination of Metal Contents in Edible Vegetable Oils Produced in Iran Using Microwave-assisted Acid Digestion. *Journal of Applied Chemical Research*, 8(3), 35-43.
- [8] Kara, D., Fisher, A., & Hill, S. (2015). Extraction of trace elements by ultrasound-assisted emulsification from edible oils producing detergentless microemulsions. *Food Chemistry*, 188, 143-148.
- [9] Pereira, F. M., Brum, D. M., Lepri, F. G., & Cassella, R. J. (2014).

توزیع مستقیم تنها در مورد GFAAS گزارش شده و علی رغم ساده بودن به دلیل محتوای کربنی بالای نمونه‌ها نتایج رضایت بخشی ندارد. ایراد اصلی روش رقیق‌سازی با حلال، فاکتورهای رقیق‌سازی بالا است که می‌تواند حدود تشخیص و اندازه‌گیری کمی را تحت تاثیر قرار دهد ضمن اینکه از استانداردهای آبی نیز نمی‌توان استفاده نمود. استراتژی استخراج مایع-مایع سریع است، می‌تواند مقدار مصرف واکنش‌گرها (معمولا محلول‌های رقیق اسید نیتریک) را کم نماید، امکان تغلیظ به راحتی وجود دارد و از محلول‌های استاندارد آبی برای کالیبراسیون استفاده می‌شود. روش هضم اسیدی انحلال کامل نمونه روغن را به دنبال دارد اما روشی وقت‌گیر است، به مقدار زیادی از اسیدهای معدنی قوی نیاز دارد و خطر آلوده شدن نمونه و از دست رفتن گونه‌های فرار را نیز به همراه دارد. در مقایسه با هضم اسیدی معمولی، استفاده از امواج میکروویو زمان آماده‌سازی را کاهش می‌دهد اما مقدار نمونه قابل استفاده محدودتر است. خاکسترسازی یا هضم خشک از روش‌های بسیار متداول برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آنالیز فلزات است اما از دست رفتن عناصر فرّار، اتلاف مکانیکی (احتمال پرتاب نمونه به بیرون در حین حرارت دادن)، خطر آلودگی‌های ثانویه، زمان بر بودن و چند مرحله‌ای بودن (سوزاندن و خاکسترسازی و سپس انحلال در اسید) ایرادات اصلی این روش هستند. تزریق نمونه روغن در فرم میکرومولسیون به کاهش گرانیوی نمونه و تسهیل انتقال و مه پاشی آن کمک می‌کند و روشی سریع است اما از مشکلات آن پایداری امولسیون‌ها است. مهم‌ترین مزیت روش EIEB آن است که آنالیت‌ها را از بافت پیچیده اولیه به یک محیط ساده منتقل می‌کند، برای استخراج از حلال‌های آلی و اسیدهای قوی استفاده نمی‌شود و در کل باعث می‌شود تا حد تشخیص‌ها بهبود یابند، توان عملیاتی برای آنالیز نمونه‌ها افزایش یابد و دقت هم بهتر می‌شود. این روش در مقایسه با دیگر روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های روغن ساده‌تر، سریع‌تر با پایداری بیشتر نمونه و نیز استفاده از استانداردهای غیرآلی برای مرحله اندازه‌گیری است. هم‌چنین اجازه تغلیظ آنالیت‌ها قبل از اندازه‌گیری را نیز می‌دهد.

مراجع

- [1] Anwar, F., Kazi, T., Saleem, R., & Bhanger, M. (2004). Rapid determination of some trace metals in several oils and fats. *Grasas y Aceites*, 55(2), 160-168.



Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard. *Microchemical Journal*, 117, 172-177.

[10] Pereira, F. M., Zimpeck, R. C., Brum, D. M., & Cassella, R. J. (2013). Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 117, 32-38.

[11] Szyzewski, P., Frankowski, M., Ziola-Frankowska, A., Siepak, J., Szyzewski, T., & Piotrowski, P. (2015). Preparation of Samples for Determining Heavy Metals Fe and Mn in Vegetable Oils: a Comparison of Different Extraction Methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(6), 2647-2654.

[12] Tekie, H. A., McCrindle, R. I., Marais, P. J. J. G., & Ambushe, A. A. (2015). Evaluation of six sample preparation methods for determination of trace metals in lubricating oils using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *South African Journal of Chemistry*, 68, 76-84.

[13] Trindade, A. S. N., Dantas, A. F., Lima, D. C., Ferreira, S. L. C., & Teixeira, L. S. G. (2015). Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 185, 145-150.

[14] Wuyke, H., Oropeza, T., & Feo, L. (2017). Extraction induced by emulsion breaking for the determination of As, Co, Cr, Mn, Mo and Pb in heavy and extra-heavy crude oil samples by ICP-MS. *Analytical Methods*, 9(7), 1152-1160.

