

## اثر تیمار حرارتی بر تغییرات شیمیایی و پایداری اکسایشی روغن زیتون بکر ارقام رایج ایرانی منطقه رودبار: مطالعه ای بر زرد، ماری و فیشمی

سپیده حقیقت خرازی<sup>۱</sup> - رضا اسماعیل زاده کناری<sup>۲\*</sup> - زینب رفتنی امیری<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۷/۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۴/۱۴

### چکیده

در این پژوهش اثر تیمار حرارتی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت بر تغییرات شیمیایی، شاخص های کیفی و پایداری اکسایشی روغن زیتون بکر ۳ رقم رایج ایرانی (زرد، ماری و فیشمی) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه برداری با فواصل زمانی ۲ ساعته صورت پذیرفت و نمونه ها جهت بررسی ساختار اسیدهای چرب، اندازه گیری عدد دی ان مزدوج، عدد کربونیل، شاخص رنگی و شاخص پایداری اکسایشی تحت آزمایش قرار گرفتند. پیش از تیمار حرارتی میزان کل ترکیبات فنولیک نیز محاسبه شد. میزان ترکیبات فنولیک موجود در روغن رقم ماری بیشتر از سایر ارقام بود ( $P < 0.05$ ). طی تیمار حرارتی، روغن ارقام زرد و ماری حاوی بیشترین میزان اسیدهای چرب تک غیراشباع بودند و نسبت سطوح اسیدهای چرب تک غیر اشباع/ چند غیراشباع و اسید اولئیک/ لینولئیک نیز در ارقام ذکر شده بالاتر بود. ارقام زرد و ماری روند مشابهی در افزایش عدد دی ان مزدوج نشان دادند، اما بعد از ۸ ساعت حرارت دهی عدد دی ان مزدوج رقم فیشمی به بیشترین میزان رسید (۶۷/۹۲، ۴۶/۲۸ و ۴۷/۳۷ به ترتیب مربوط به ارقام فیشمی، زرد و ماری). روغن رقم ماری کمترین میزان عدد کربونیل و بیشترین میزان شاخص پایداری اکسایشی را نیز طی تیمار حرارتی دارا بود. همچنین شاخص رنگی روغن ارقام زرد و ماری نیز طی تیمار حرارتی کمتر از رقم فیشمی بود. بر اساس نتایج به دست آمده، به نظر می رسد روغن رقم ماری از پایداری بالایی طی اکسیداسیون در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد برخوردار می باشد.

**واژه های کلیدی:** روغن زیتون بکر، تیمار حرارتی، ساختار اسیدهای چرب، عدد دی ان مزدوج، عدد کربونیل، شاخص رنگی، شاخص پایداری اکسایشی

### مقدمه

کننده، مقادیر بالای اسیدهای چرب تک غیراشباع<sup>۴</sup> موجود در آن به خصوص اسید اولئیک می باشد (Bester *et al.*, 2008). همچنین بررسی ها نشان دهنده حضور آنتی اکسیدان ها به خصوص ترکیبات فنولیک نقش مهمی در جلوگیری از بیماری های قلبی - عروقی، انواع سرطان ها و فشار خون ایفا می کنند (Solfrizzi, 2005). ترکیب اسیدهای چرب، میزان ترکیبات فنولیک، توکوفرول ها و سایر ترکیبات جزئی موجود در ارقام مختلف زیتون با یکدیگر متفاوت بوده و بستگی به رقم، منطقه رشد، شرایط آب و هوایی و میزان رسیدگی زیتون در زمان برداشت دارد (Murkovic *et al.*, 1999).

روغن زیتون بکر<sup>۵</sup> جز اصلی رژیم غذایی مدیترانه ای می باشد و به روش های مختلفی از جمله به صورت خام در سالادها، سس ها،

مصرف روغن زیتون به دلیل بوی مطلوب، طعم دلپذیر، ارزش غذایی بالا و همچنین اثرات مفید آن بر سلامت مصرف کننده در سرتاسر جهان رو به افزایش می باشد. مشخص شده است، مصرف روغن زیتون با کاهش مرگ و میر ناشی از بیماری های قلبی - عروقی و ابتلا به بیماری هایی از جمله سرطان، آلزایمر و پارکینسون در بهبود کیفیت زندگی نقش مهمی را ایفا می کند (Covas *et al.*, 2009). از جمله دلایل اصلی مزایای روغن زیتون بر سلامت مصرف

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، مازندران

۲-۳- استادیاران گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، مازندران

\*- نویسنده مسئول: (Email: reza\_kenari@yahoo.com)

4- Mono Unsaturated Fatty Acids (MUFA)  
5- Virgin Olive Oil (VOO)

مهمترین فاکتور های موثر که ثابت شده بیشترین اثر را بر عملکرد روغن طی تیمار حرارتی دارند ساختار روغن، زمان و دمای حرارت دهی، ماده غذایی ( در صورتی که ماده غذایی در تماس با روغن باشد) و نسبت سطح به حجم روغن می باشند (Andrikopoulos et al., 2002).

با وجود اهمیت حرارت دهی بر ویژگی های حسی، شاخص های کیفی و ارزش غذایی روغن زیتون بکر به دلیل کمبود مطالعات انجام شده در مورد تغییرات ساختاری و پایداری روغن های زیتون بکر ارقام رایج ایرانی طی تیمار حرارتی، هدف از این پژوهش بررسی تغییرات ایجاد شده در پروفیل اسید های چرب، شاخص های کیفی و پایداری اکسایشی روغن سه رقم زرد، ماری و فیشمی طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد می باشد.

## مواد و روش ها

### مواد شیمیایی

تمام مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این پژوهش با درجه خلوص تجزیه ای بوده و از شرکت مرک و سیگما خریداری شده اند.

### نمونه گیری

نمونه ها از میوه های زیتون (*Olea europaea L.*) سه رقم رایج ایرانی ( زرد، ماری و فیشمی) از ایستگاه تحقیقاتی زیتون، واقع در منطقه رودبار استان گیلان طی مرحله رسیدگی با دست برداشت شده و بلافاصله به آزمایشگاه جهت استخراج روغن منتقل شدند. تنه های سالم و عاری از صدمات فیزیکی تحت فرایند قرار گرفتند. جهت استخراج روغن، میوه ها پس از شستشو و جدا سازی برگ ها توسط آسیاب خرد شده و خمیر به دست آمده بعد از ۶۰ دقیقه مالش دادن به مدت ۲۰ دقیقه با ۷۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس فاز روغنی و آبی از تفاله جدا شد و با حلال هگزان مخلوط گردید تا جداسازی فاز روغنی از فاز آبی راحت تر گردد. فاز روغنی و هگزان توسط دکانتور جدا و هگزان تبخیر شد. سپس نمونه های روغن به دست آمده در دمای ۴ درجه سانتی گراد در ظروف تیره تا زمان آزمایش نگهداری شدند.

### تیمار حرارتی نمونه های روغن زیتون

۲/۵ لیتر روغن در سرخ کن ۳ ۲/۵ لیتری قرار داده شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد حرارت دید. نمونه برداری با فواصل زمانی ۲ ساعته صورت پذیرفت و نمونه ها پس از خنک شدن و رسیدن به دمای محیط به لوله های درب دار پلاستیکی منتقل و تا

غذاهای سنتی، نان تست شده و سایر مواد غذایی استفاده می شود (Cerretani et al., 2007). همچنین در بسیاری از مواقع بعد از حرارت دهی خانگی به مانند سرخ کردن و یا پختن در آون یا میکروویو نیز مورد استفاده قرار می گیرد (Brenes et al., 2002). تاکنون مطالعات زیادی در مورد اثرات حرارت دهی در آون و میکروویو بر خواص فیزیکی و شیمیایی روغن زیتون بکر انجام شده است (Brenes et al., 2002). نتایج تحقیقات انجام شده نشان می دهند حرارت دهی می تواند بر ترکیبات فنولیک، پایداری اکسایشی و تخریب پذیری روغن موثر باشد. Cerretani و همکاران (۲۰۰۹) اثر تیمار حرارتی با میکروویو را بر فنول ها بررسی کرده و نتیجه گرفتند که لیگنان ها بیشترین پایداری را به دلیل ویژگی های آنتی اکسیدانی قوی نسبت به تیمار حرارتی دارا می باشند. تیمار حرارتی در روغن ها باعث ایجاد رادیکال های آزاد فعال شده که به سرعت با اکسیژن محیط واکنش داده و ایجاد هیدروپراکسیدها و ترکیبات ثانویه اکسیداسیون می کنند (Hassanein et al., 2003). از دیگر اثرات شیمیایی مشاهده شده شامل افزایش اسیدهای چرب آزاد، کاهش توکوفرول ها و ایزومریزاسیون اسیدهای چرب (تشکیل ایزومر ترانس) می باشد (Cerretani et al., 2009). Allouche و همکاران (۲۰۰۷) در مطالعه ای شاخص های کیفی، ساختار شیمیایی و پایداری اکسایشی روغن زیتون بکر ارقام آربکوینا و پیکوال را طی ۳۶ ساعت حرارت دهی در آون در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار دادند. نتایج این بررسی نشان داد برخلاف شرایط حرارت دهی، روغن های زیتون به دلیل مقادیر بالای ترکیبات فنولیک و همچنین نسبت بالای اسیدهای چرب تک غیراشباع به اسیدهای چرب چند غیراشباع<sup>۱</sup>، اکثر ریز مغذی های مفید خود از جمله فیتواسترول ها، الکل ها، اسیدهای تری ترپنیک و اسکوالن ها را در سطوحی با ارزش غذایی بالا حفظ کرده اند. نتایج این بررسی به لحاظ نقش این ترکیبات بر سلامت مصرف کننده جالب توجه به نظر می رسد. در بررسی دیگری که توسط Bester و همکاران (۲۰۰۸) بر روغن زیتون بکر ممتاز<sup>۲</sup> ارقام ایسترسکا بلیکا و لچینو انجام شد، مشخص شد بعد از ۱۴۲ ساعت حرارت دهی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت جریان هوا ۱۰ لیتر بر ساعت، رقم لچینو تغییرات بیشتری را در پروفیل اسیدهای چرب خود متحمل شده، بنابراین پایداری کمتری را نسبت اکسیداسیون دارا می باشد. تمام تغییرات شیمیایی بوجود آمده در روغن ها و چربی ها در دماهای بالا ناشی از واکنش های اکسیداسیون، هیدرولیز، پلیمریزاسیون، ایزومریزاسیون و حلقوی شدن می باشند (Valavanidis et al., 2004). این واکنش ها ویژگی های حسی، تغذیه ای و سلامت روغن را تحت تاثیر قرار می دهند. از جمله

1- Poly Unsaturated Fatty Acids (PUFA)

2- Extra Virgin Olive Oil

Farhoosh و همکاران (۲۰۰۹) تحت آنالیز قرار گرفتند. متیل استرهای اسیدهای چرب با تکان دادن شدید محلول‌های روغن در هگزان (۰/۳ گرم در ۷ میلی لیتر) با ۲ میلی لیتر هیدروکسید پتاسیم متانولی ۷ نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه ایجاد شدند و با استفاده از کروماتوگراف<sup>۴</sup> مجهز به ستون موینه<sup>۵</sup> و شناساگر یونی شعله ای<sup>۶</sup> شناسایی و اندازه گیری شدند. گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل با سرعت جریان ۰/۷۵ میلی لیتر بر دقیقه استفاده شد. آون در دمای ۱۹۸ درجه سانتی گراد و تزریق کننده و شناساگر در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد تنظیم شدند.

#### اندازه گیری عدد دی ان مزدوج<sup>۷</sup>

برای این منظور نمونه های روغن با هگزان رقیق شدند (به نسبت (۶۰۰:۱) gr/ml). سپس جذب نمونه های رقیق شده در طول موج ۲۳۴ نانومتر در برابر هگزان به عنوان شاهد اندازه گیری شد. برای تعیین غلظت دی ان مزدوج شکل گرفته طی اکسیداسیون از ضریب ثابت ۲۹۰۰۰ مول بر لیتر مطابق فرمول زیر استفاده شد (Saguy et al., 1996).

$$CDV = \frac{A \times 600 \times 1000}{29000} \quad (3)$$

که در این رابطه A جذب نمونه در طول موج ۲۳۴ نانومتر و عدد ۶۰۰ رقت نمونه در هگزان می باشد.

#### اندازه گیری عدد کربونیل<sup>۸</sup>

عدد کربونیل نمونه ها طبق روش توصیف شده توسط Farhoosh & Moosavi (۲۰۰۸) اندازه گیری شد. به طور خلاصه، ۱- ۰/۴ گرم نمونه در بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری ریخته و با حلال ۲- پروپانول تقطیر برگشتی شده با سدیم بورهیدرید، به حجم رسانده شد. سپس ۱ میلی لیتر از این نمونه به لوله آزمایش منتقل و ۱ میلی لیتر معرف ۲ و ۴ دی نیترونیل هیدرازین<sup>۹</sup> (معرف ۲ و ۴ دی نیترونیل هیدرازین با انحلال ۵۰ میلی گرم آن در ۱۰۰ میلی لیتر ۲- پروپانول تقطیر برگشتی شده حاوی ۳/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک ۳۷٪ آماده شد) به آن اضافه گردید. پس از درب بندی لوله ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد گرمخانه گذاری شدند. نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه خنک شده و پس از افزودن ۸ میلی لیتر هیدراکسید پتاسیم ۲٪ به مدت ۳۰ ثانیه با ورتکس مخلوط شدند.

زمان انجام آزمایش در فریزر ۱۰- درجه سانتی گراد نگهداری شدند. به حجم روغن در طی تیمار حرارتی نیز افزوده نشد.

#### اندازه گیری میزان کل ترکیبات فنولیک

میزان کل ترکیبات فنولیک موجود در نمونه های روغن پیش از تیمار حرارتی طبق روش Capannesi و همکاران (۲۰۰۰) اندازه گیری شد. برای این منظور ۲/۵ گرم روغن در ۲/۵ میلی لیتر هگزان نرمال حل و به مدت ۱ دقیقه با ورتکس<sup>۱</sup> مخلوط شد. سپس ۲/۵ میلی لیتر محلول متانول:آب (به نسبت ۸۰:۲۰ حجمی/حجمی) اضافه و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ<sup>۲</sup> شد. فاز روغنی خارج و در لوله سانتریفوژ دیگر قرار گرفت و به مدت ۱ دقیقه با ورتکس مخلوط شد. فاز آبی نیز به صورت جداگانه نگهداری شد. مرحله استخراج ترکیبات فنولیک سه بار تکرار و در نهایت فازهای هیدرومتانولیک (آبی) در بالن ژوژه ۵۰ میلی لیتری با هم مخلوط شده و پس از افزودن ۲/۵ میلی لیتر معرف فولین سیوکالچو (برای تهیه این معرف، معرف فولین سیوکالچو غلیظ به نسبت یک به ده با آب مقطر رقیق شد) و ۵ میلی لیتر کربنات سدیم ۷/۵ درصد با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری و سپس جذب آن در طول موج ۷۶۵ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر<sup>۳</sup> اندازه گیری شد. مقادیر کل ترکیبات فنولیک بر حسب میلی گرم گالیک اسید در کیلوگرم روغن می باشد. منحنی استاندارد گالیک اسید در متانول نیز در دامنه ۰/۴۰-۰/۰۴ میلی گرم در میلی لیتر ترسیم شد و معادله زیر با ضریب تبیین ۰/۹۹ به دست آمد:

$$y = 1.0776 x^2 + 0.2644 x + 0.0099 \quad (1)$$

که X میزان جذب خوانده شده در طول موج ۷۶۵ نانومتر و Y مقدار ترکیبات فنولیک بر حسب میلی گرم در میلی لیتر است. مقدار ترکیبات فنولیک بر حسب میلی گرم در کیلوگرم نمونه روغن بر طبق فرمول زیر محاسبه گردید:

$$P = \frac{Y}{W} \times 1000 \quad (2)$$

که Y مقدار ترکیبات فنولی نمونه بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر و W وزن نمونه روغن است.

#### تعیین ترکیب اسیدهای چرب

متیل استرهای اسیدهای چرب جهت تعیین درصد نسبی هر کدام از اسیدهای چرب با استفاده از کروماتوگرافی گاز- مایع مطابق روش

4- HP 5890D, Hewlett-Packard CA, USA

5- CP-FIL88 (60 m length × 0.22 mm i.d., film thickness: 0.2 μm)

6- Flame Ionization Detector (FID)

7- Conjugated Diene Value (CDV)

8- Carbonyl Value (CV)

9- 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH)

1- Vortex

2- Hermle Centrifuge

3- Model T80 + UV-VIS PG Instruments, Ltd.

فعالیت آنتی اکسیدانی را دارا می باشند (Bester *et al.*, 2008). در مطالعه ای Aparicio و همکاران (۱۹۹۹) سهم اجزا مختلف روغن زیتون را در پایداری این روغن نسبت به اکسیداسیون مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که سهم هر یک از اجزاء در پایداری روغن زیتون متفاوت بوده به طوری که ترکیبات فنولیک ۳۰٪، اسیدهای چرب ۲۷٪، آلفا توکوفرول ۱۱٪ و کاروتنوئیدها ۶٪ موثرند. علاوه بر این ثابت شده ارتباط خطی میان کل ترکیبات فنولیک و پایداری اکسایش روغن زیتون نیز وجود دارد (Caponio *et al.*, 1999). روغن رقم ماری حاوی ترکیبات فنولیک بیشتری در مقایسه با ارقام فیشمی و زرد می باشد (۱۰۷/۹۰ در مقابل ۹۲/۳۵ و ۷۳/۶۴ میلی گرم گالیک اسید / کیلوگرم روغن به ترتیب) بنابراین انتظار می رود پایداری بیشتری را نیز طی اکسیداسیون از خود نشان دهد. از جمله عوامل مهم و تأثیر گذار بر میزان ترکیبات فنولیک موجود در روغن زیتون عبارتند از رقم، منطقه جغرافیایی، شرایط استخراج و چگونگی نگهداری روغن (Gallina *et al.*, 2005). ترکیبات فنولیک علاوه بر خاصیت آنتی اکسیدانی نقش مهمی در طعم تند و منحصر به فرد روغن زیتون نیز ایفا می کنند (Bendini *et al.*, 2007).

#### اندازه گیری ترکیب اسیدهای چرب

جدول ۲ میانگین درصد اسیدهای چرب ارقام زرد، ماری و فیشمی را قبل و طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در ۱۸۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. تغییرات اسیدهای چرب، معیاری از سینتیک واکنش های اکسیداسیون اسیدهای چرب می باشد (Bester *et al.*, 2008). بر اساس جدول ۲ اسید پالمیتیک، اسیدچرب اشباع غالب در روغن زیتون پیش از تیمار حرارتی بین ۱۰/۶۸ تا ۱۳/۲۴ درصد متغیر بوده که به ترتیب مربوط به ارقام زرد و فیشمی می باشد. همچنین با افزایش زمان تیمار حرارتی میزان اسید پالمیتیک افزایش یافته که این مسئله با یافته های برخی از محققان نیز مطابقت دارد. Bester و همکاران (۲۰۰۸) تغییرات پروفیل اسیدهای چرب روغن های زیتون بکر ممتاز از ایسترا اسلونی را قبل و بعد از تیمار حرارتی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۴۲ ساعت مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که میزان اسیدهای چرب اشباع بعد از تیمار حرارتی بطور معنی داری افزایش می یابد. میزان اسید اولئیک، اسیدچرب غالب در روغن زیتون نیز از ۶۰/۴۳ تا ۶۶/۷۱ درصد متغیر بوده که به ترتیب مربوط به ارقام فیشمی و زرد می باشد. ارقام زرد و ماری مقادیر بیشتری اسید اولئیک را به خود اختصاص داده اند درحالی که رقم فیشمی حاوی مقادیر بیشتری اسید لینولنیک می باشد. به طور معمول روغن هایی که حاوی مقادیر بیشتری اسیدهای چرب چندغیر اشباعی هستند، طی اکسیداسیون متحمل تغییرات بیشتری می شوند. Pokorny & Sakurai (۲۰۰۰) گزارش کرده اند روغن های گیاهی حاوی مقادیر بیشتر اسید اولئیک و درصد کمتر اسید لینولنیک پایداری بیشتری را هم تحت شرایط انبارداری و هم طی سرخ کردن عمیق از خود نشان می دهند.

سپس لوله ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۶۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شدند. در نهایت جذب لایه بالای در طول موج ۴۲۰ نانومتر اندازه گیری شد. مقادیر عدد کربونیل بر حسب میکرو مول بر گرم می باشند. منحنی استاندارد ۲ و ۴ دکا دی انال نیز در محدوده غلظت ۵۰۰ - ۵۰ میکرو مول بر گرم ترسیم شد. شیب منحنی استاندارد جذب در برابر غلظت آلدئید استاندارد در این آزمایش ۰/۰۰۱۱۵۳ محاسبه شد. مقدار عدد کربونیل از فرمول زیر محاسبه گردید:

$$CV = \frac{A - 0.306752}{100 \times W \times M} \quad (4)$$

که A جذب نمونه در طول موج ۴۲۰ نانومتر، W وزن نمونه به گرم، CV عدد کربونیل بر اساس میکروگرم بر مول و M شیب منحنی استاندارد است.

#### تعیین شاخص رنگی<sup>۱</sup>

شاخص رنگی نمونه های روغن زیتون با اندازه گیری جذب در ۴۲۰ نانومتر در مقابل آب مقطر به عنوان شاهد طبق روش Saguy و همکاران (۱۹۹۶) تعیین شد.

#### آزمون رنسیمت

جهت تعیین پایداری اکسایشی از دستگاه رنسیمت<sup>۲</sup> مدل ۷۴۳ استفاده شد. برای این منظور ۳ گرم روغن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد مورد آزمایش قرار گرفت و سرعت جریان هوا ۱۵ لیتر بر ساعت تعیین شد (Farhoosh, 2007).

#### آنالیز آماری

کلیه آزمایشات در قالب طرح آزمایشی کاملاً تصادفی در دو تکرار انجام شدند. داده ها به صورت میانگین نشان داده شده اند. میانگین ها جهت بررسی معنی دار بودن با نرم افزار MStatC و بر اساس آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد مقایسه شدند و به منظور ترسیم نمودارها نیز از نرم افزار Excel استفاده شد.

#### نتایج و بحث

##### اندازه گیری میزان کل ترکیبات فنولیک

جدول ۱ مقادیر کل ترکیبات فنولیک موجود در ارقام زرد، ماری و فیشمی را پیش از تیمار حرارتی نشان می دهد. ترکیبات فنولیک نقش مهمی در پایداری روغن زیتون نسبت به اکسیداسیون ایفا می کنند. این ترکیبات از اجزا مختلفی تشکیل شده اند که از میان آنها اورتودی فنول ها از جمله هیدروکسی تیروزول و اولئوروپئین اگلیکون بیشترین

1- Color Index (CI)

2- Rancimat ( Metrohm Co., Basel, Switzerland)

جدول ۱- مقدار کل ترکیبات فنولیک موجود در ارقام زرد، ماری و فیشمی پیش از تیمار حرارتی

فیشمی	ماری	زرد	مقدار کل ترکیبات فنولیک (میلی گرم گالیک اسید / کیلوگرم روغن)
۹۲/۳۵ ± ۱۳/۷۱ <sup>A</sup>	۱۰۷/۹۰ ± ۴/۲۷ <sup>A</sup>	۷۳/۶۴ ± ۱۲/۹۵ <sup>B</sup>	

میانگین ± انحراف معیار. تفاوت معنی دار با حروف متفاوت نشان داده شده اند ( $P < 0.05$ ).

لازم به ذکر است که علاوه بر رقم از جمله عوامل مهم تاثیرگذار بر ساختار اسیدهای چرب به خصوص اسید اولئیک، عرض جغرافیایی، شرایط آب و هوایی و میزان رسیدگی محصول در زمان برداشت میوه می باشد (Ranalli et al., 1997; Aparicio & Luna 2002). بر اساس جدول ۲ با افزایش زمان تیمار حرارتی میزان اسید اولئیک در هر سه رقم کاهش یافت که بیشترین درصد کاهش (افت) مربوط به رقم فیشمی و کمترین نیز مربوط به ارقام زرد و ماری می باشد (۳/۱۴، ۵۳/۰ و ۱۰۷/۰ درصد به ترتیب). میزان اسید لینولئیک پیش از تیمار حرارتی بین سه رقم تفاوتی را نشان نداده ولی میزان آن در هر سه رقم طی تیمار حرارتی کاهش یافته که بیشترین درصد افت مربوط به رقم زرد و کمترین نیز مربوط به رقم ماری می باشد. درصد افت کمتر اسید لینولئیک در رقم ماری می تواند ناشی از محتوای فنولیک بیشتر آن باشد (Besbes et al., 2005). گزارش ها حاکی از آن است که همبستگی منفی خوبی میان اسید لینولئیک و پایداری روغن زیتون وجود دارد (Besbes et al., 2005). میزان اسید لینولئیک پیش از تیمار حرارتی بین ۲/۱۶ تا ۲/۴۸ درصد متغیر بوده که به ترتیب مربوط به ارقام ماری و فیشمی می باشد و درصد آن طی تیمار حرارتی افزایش یافت که این مسئله با نتایج تحقیقات انجام شده توسط Bester و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت ندارد.

### اندازه گیری عدد دی ان مزدوج

شکل ۱ ارتباط بین عدد دی ان مزدوج و زمان تیمار حرارتی را نشان می دهد. یکی از روش های خوب جهت تعیین مقاومت روغن ها به اکسیداسیون، اندازه گیری عدد دی ان مزدوج می باشد (Shahidi & Wanasundara, 1997). طی فرایند اکسیداسیون، موقعیت باند دوگانه چربی های حاوی دی ان یا پلی ان جابجا شده که این جابجایی باعث افزایش عدد دی ان مزدوج می گردد. هر چه اکسیژن دریاقتی بیشتر، عدد دی ان مزدوج نیز افزایش می یابد. به طور کلی سطوح بیشتر عدد دی ان مزدوج نشان دهنده پایداری کمتر روغن به اکسیداسیون می باشد. بر اساس شکل ۱ عدد دی ان مزدوج ارقام زرد و ماری پس از ۴ ساعت حرارت دهی تقریباً ثابت شده است اما در رقم فیشمی پس از ۸ ساعت با بالاترین ضریب تبیین ( $R^2=0.90$ ) به بیشترین سطح رسید (۶۷/۹۲). این اختلاف در میزان دی ان مزدوج رقم فیشمی می تواند ناشی از حضور اسیدهای چرب تک غیراشباع کمتر و مقادیر بیشتر اسیدهای چرب چندغیر اشباع موجود در آن باشد. Muik و همکاران (۲۰۰۵) در مطالعه ای به این نتیجه رسیدند روغن های با مقادیر کمتر اسیدهای چرب چندغیر اشباع در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد عدد دی ان مزدوج کمتری دارند. در مطالعه ای دیگر Smith و همکاران (۲۰۰۷) تشکیل دی ان مزدوج طی فرایند سرخ کردن را به محتوای اسید لینولئیک موجود در روغن نسبت دادند.

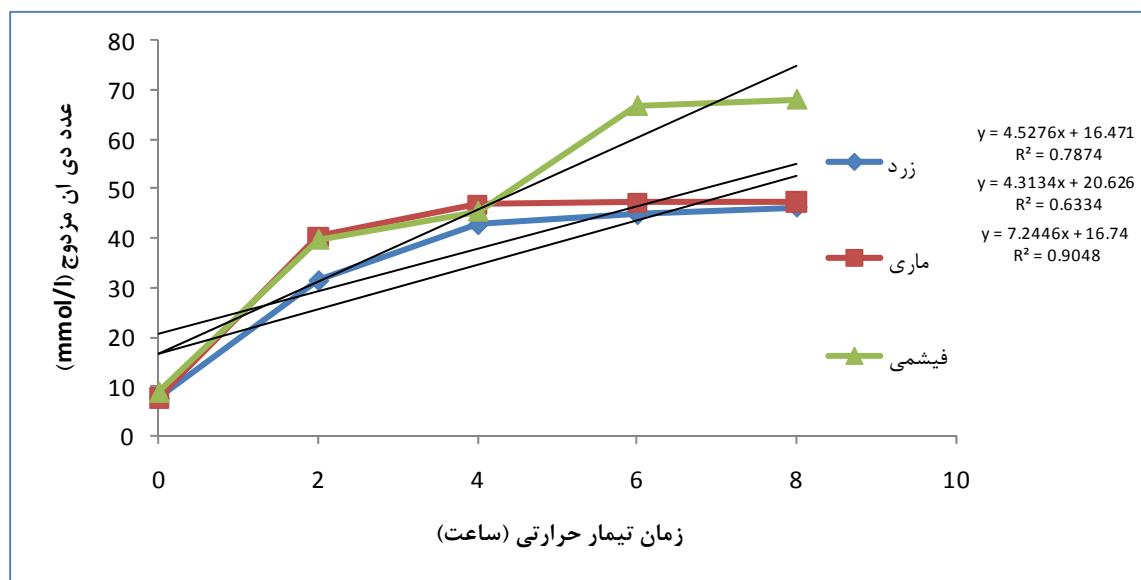
همچنین بر اساس شاخص  $t_{29}$  که عبارتست از زمان لازم جهت رسیدن به ۲۹ میلی مول بر لیتر هیدروپراکسیدهای دی ان مزدوج، مشخص گردید روغن رقم فیشمی تنها پس از ۷۲/۵ دقیقه و ارقام ماری و زرد پس از به ترتیب ۷۶/۲ و ۱۰۵ دقیقه به این میزان رسیدند که این مسئله پایداری کمتر رقم فیشمی و وقوع تغییرات اکسایشی در زمان کوتاه تر در آن را نشان می دهد.

اسیدهای چرب تک غیر اشباع که عمده آنها مربوط به اسید اولئیک می باشد پیش از تیمار از ۶۱/۹۶ تا ۶۷/۶۵ درصد متغیر بوده که به ترتیب مربوط به ارقام فیشمی و زرد می باشند. درصد افت اسیدهای چرب تک غیر اشباع نیز مانند اسید اولئیک در فیشمی بیشتر از زرد و ماری می باشد (۱/۴۵، ۰/۴۳ و ۰/۸۱ درصد به ترتیب). اسیدهای چرب اشباع<sup>۱</sup> پیش از حرارت دهی از ۱۴/۱۹ تا ۱۶/۷۹ متغیر بوده که به ترتیب مربوط به ارقام زرد و فیشمی می باشد و با افزایش زمان تیمار حرارتی، بر میزان آنها نیز افزوده می شود. با افزایش زمان تیمار حرارتی اسیدهای چرب چند غیر اشباع کاهش می یابند که به ترتیب بیشترین و کمترین درصد افت مربوط به ارقام فیشمی و زرد می باشد (۱/۱۲ و ۱/۰۱ درصد به ترتیب). نسبت اسیدهای چرب تک غیر اشباع / چند غیر اشباع نشان دهنده پتانسیل پایداری اکسیداتیو روغن می باشد. هرچه این نسبت بیشتر باشد حساسیت اکسیداتیو کاهش یافته و پایداری اکسیداتیو بیشتر می شود

جدول ۲ - درصد اسیدهای چرب ارقام زرد، ماری و فیشمی قبل و طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در ۱۸۰ درجه سانتی گراد

ارقام	زمان ماری حرارتی (ساعت)	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	MUFA	PUFA	SAF	MUFA/PUFA	C18:1/C18:2
زرد	۰	۱۰/۶۸	۰/۸۶۵	۳/۴۶۵	۶۶/۷۱	۱۵/۴۲	۲/۳	۶۷/۶۵	۱۷/۷۳	۱۴/۱۹	۳/۸۱۸	۴/۳۲۵
	۲	۱۱/۳۶	۰/۸۷۵	۳/۳۹	۶۶/۷۶	۱۵/۴۲	۲/۴۶	۶۷/۷۲	۱۷/۸۸	۱۴/۷۱	۳/۷۸۷	۴/۳۲۹
	۴	۱۰/۷۸	۰/۸۷	۳/۵۳	۶۶/۴۲	۱۵/۰۵	۲/۶۰۵	۶۷/۴	۱۷/۶۵	۱۴/۳۷	۳/۸۱۹	۴/۴۱۵
	۶	۱۱/۱۱	۰/۸۱	۳/۴۳۵	۶۶/۳۳	۱۴/۷۶	۲/۵۶	۶۷/۱۶	۱۷/۳۲	۱۴/۶۱	۳/۸۷۸	۴/۴۸۸
	۸	۱۱/۲۸	۰/۸۷۵	۳/۰۱۵	۶۶/۳۶	۱۴/۷	۲/۸۴۵	۶۷/۳۶	۱۷/۵۵	۱۴/۹۴	۳/۸۳۸	۴/۵۱۳
ماری	۰	۱۲/۵۵	۱/۷۸۵	۳/۰۳	۶۴/۳۳	۱۵/۴۱	۲/۱۶	۶۶/۵	۱۷/۵۷	۱۵/۶۱	۳/۷۷۵	۴/۱۷۶
	۲	۱۲/۷۲	۱/۸۶۵	۳/۰۱	۶۴/۲۷	۱۵/۳۸	۲/۴۶	۶۶/۶	۱۷/۸۳	۱۵/۷۸	۳/۷۳۴	۴/۱۸
	۴	۱۲/۹۳	۱/۸	۳/۰۷۵	۶۳/۹۵	۱۵/۱۸	۲/۳۷۵	۶۶/۴۲	۱۷/۵۵	۱۶/۰۷	۳/۷۸۵	۴/۲۱۴
	۶	۱۳/۲	۱/۷۲	۲/۸۱	۶۳/۸۳	۱۴/۸	۲/۵۷	۶۶/۱۸	۱۷/۳۶	۱۶/۰۷	۳/۸۱۱	۴/۳۱۴
	۸	۱۳/۳۱	۱/۷۱۵	۳/۵۹۵	۶۳/۶۴	۱۴/۹۹	۲/۶۳۵	۶۵/۹۶	۱۷/۶۳	۱۶/۳۸	۳/۷۴۳	۴/۲۴۶
فیشمی	۰	۱۳/۲۴	۱/۲۱۵	۳/۵۱	۶۰/۴۳	۱۵/۴۱	۲/۴۷۵	۶۱/۹۶	۱۷/۸۸	۱۶/۷۹	۳/۴۷	۳/۹۲۷
	۲	۱۳/۲۴	۱/۳۱۵	۳/۴۸۵	۵۹/۴۹	۱۵/۱۱	۲/۵۶۵	۶۱/۳۲	۱۷/۶۷	۱۶/۷۷	۳/۴۶۹	۳/۹۳۷
	۴	۱۳/۳۲	۱/۳۹	۳/۶۱۵	۵۹/۱۹	۱۴/۶۸	۲/۹۲۵	۶۱/۲۵	۱۷/۶	۱۶/۹۹	۳/۴۸	۴/۰۳۴
	۶	۱۳/۳۱	۱/۱۴۵	۳/۳۷۵	۵۸/۷۶	۱۴/۹	۲/۵۵۵	۶۰/۴۱	۱۷/۴۶	۱۶/۷۵	۳/۴۶۱	۳/۹۴۳
	۸	۱۳/۳	۱/۲۱۵	۳/۶۷۵	۵۸/۵۳	۱۴/۸۳	۲/۸۴۵	۶۱/۰۶	۱۷/۶۸	۱۷/۰۲	۳/۴۵۳	۴/۰۱۲

داده ها به صورت میانگین دو تکرار و درصد اسیدهای چرب نشان داده شده اند.



شکل ۱ - تغییرات عدد دی آن مزدوج روغن زیتون ارقام زرد، ماری و فیشمی طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در ۱۸۰ درجه سانتی گراد.

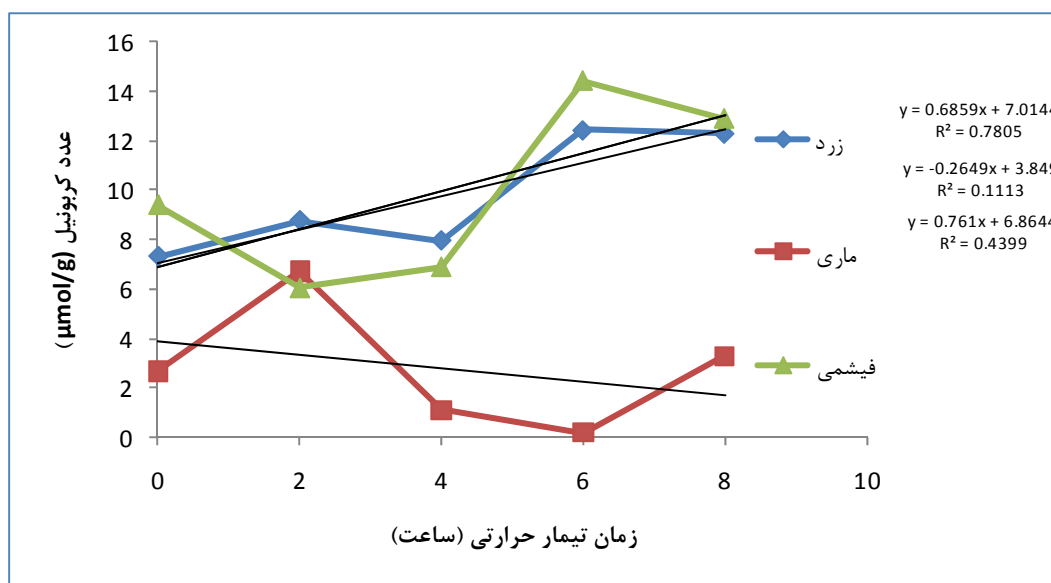
### اندازه گیری عدد کربونیل

تغییرات عدد کربونیل طی تیمار حرارتی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد در شکل ۲ نشان داده شده است. اکسیداسیون مهمترین

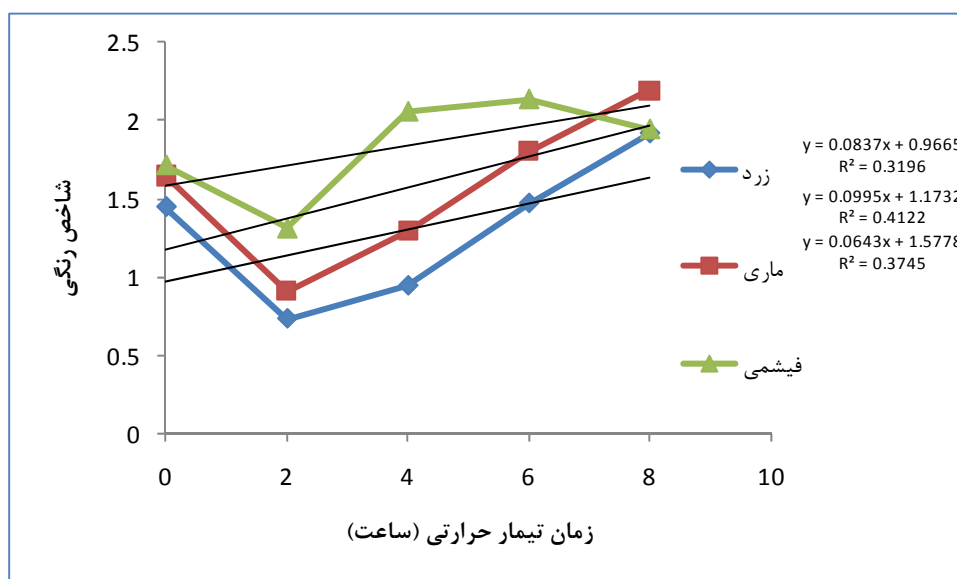
علت تخریب روغن ها و چربی ها می باشد. هیدروپراکسیدها از محصولات اولیه اکسایش لیپیدی می باشند که طی تجزیه به کربونیل ها (آلدهید ها و کتونها) که از اصلی ترین ترکیبات ثانویه

داده شده است، روغن رقم ماری کمترین میزان عدد کربونیل را در مقایسه با ارقام زرد و فیشمی طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد دارا می باشد. به این صورت که پس از ۲ ساعت حرارت دهی میزان آن افزایش، سپس کاهش و در نهایت دوباره افزایش می یابد. این تغییرات در میزان عدد کربونیل طی ۸ ساعت حرارت دهی را می توان به تجزیه ترکیبات کربونیل طی حرارت دهی و تشکیل ترکیبات جدید که در طول موج ۴۲۰ نانومتر قابل اندازه گیری نیستند نسبت داد (Farhoosh & Esmailzadeh Kenari, 2009).

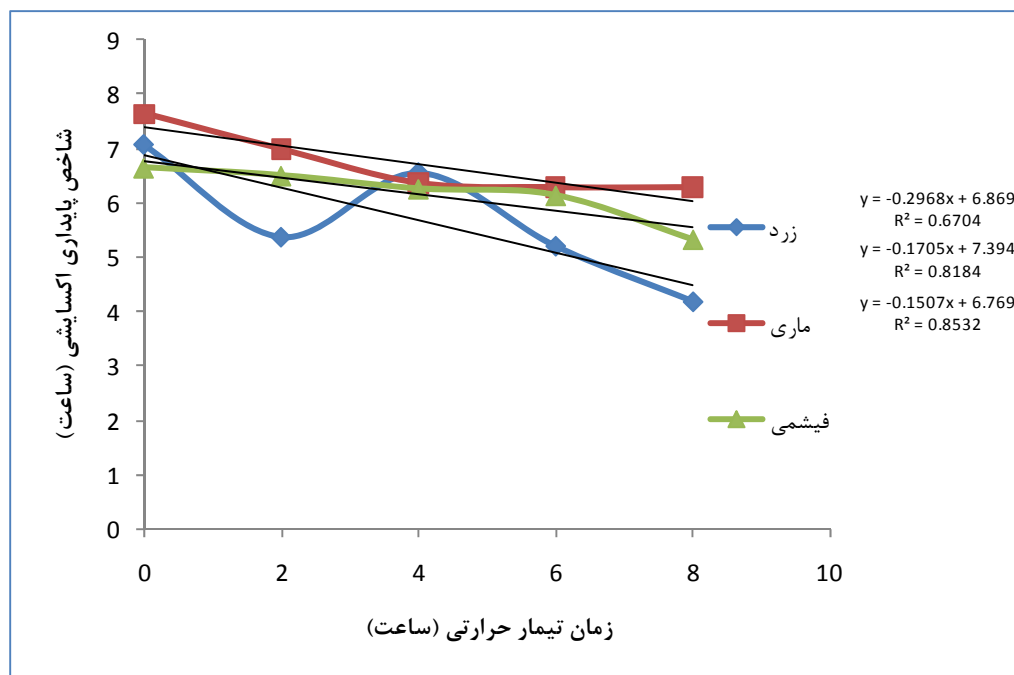
هستند تبدیل می شوند. شاخص عدد کربونیل نشان دهنده میزان ترکیبات ثانویه حاصل از تجزیه هیدروپراکسیدها از جمله آلدئیدها و کتون ها می باشد. این ترکیبات نسبت به هیدروپراکسیدها (ترکیبات اولیه ناشی از اکسیداسیون) پایدارترند. بنابراین عدد کربونیل بعنوان شاخص خوبی جهت اندازه گیری تغییرات اکسیداتیو در نظر گرفته می شود (Farhoosh & Esmailzadeh Kenari, 2009). این درحالیست که عدد پراکسید میزان هیدروپراکسیدها را در روغن اندازه گیری می کند، بنابراین جهت تعیین شرایط اکسیداسیون در دماهای بالا شاخص مناسبی به نظر نمی رسد. همانطور که در شکل ۲ نشان



شکل ۲ - تغییرات عدد کربونیل روغن زیتون ارقام زرد، ماری و فیشمی طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در ۱۸۰ درجه سانتی گراد



شکل ۳ - تغییرات شاخص رنگی روغن زیتون ارقام زرد، ماری و فیشمی طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در ۱۸۰ درجه سانتی گراد



شکل ۴ - تغییرات شاخص پایداری اکسایشی روغن زیتون ارقام زرد، ماری و فیشمی طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در ۱۸۰ درجه سانتی گراد

#### تعیین شاخص رنگی

همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، شاخص رنگی روغن های زیتون بکر با افزایش زمان تیمار حرارتی افزایش یافته اند. طی تیمار حرارتی شاخص رنگی روغن ارقام زرد و ماری کمتر از رقم فیشمی می باشد. این شاخص در ارقام زرد و ماری روند مشابهی را نشان داده است، به طوریکه با افزایش زمان ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. حال آنکه تغییرات شاخص رنگی رقم فیشمی با نوسان همراه بوده و ابتدا کاهش، سپس افزایش و در نهایت دوباره کاهش می یابد. تغییرات رنگ روغن ها طی تیمار حرارتی ناشی از واکنش های تخریبی از جمله تشکیل هیدروپراکسیدها، اسیدهای دی انویک مزدوج، کتون ها و هیدروکسیدها می باشد (Fritch, 1981).

#### آزمون رنسیمت

شاخص پایداری اکسایشی<sup>۱</sup> عبارت است از مدت زمان لازم جهت گسترش تندی قابل اندازه گیری در روغنها و چربیها که می تواند به عنوان معیاری جهت مقایسه فساد روغن ها مورد استفاده قرار گیرد (اسماعیل زاده کناری، ۱۳۸۷). تغییرات پایداری اکسایشی ارقام مختلف طی ۸ ساعت تیمار حرارتی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴ نشان داده شده است. پیش از تیمار حرارتی، ماری بیشترین پایداری اکسایشی را نشان می دهد (۷/۶۴ ساعت). اگرچه میزان ترکیبات فنولیک روغن رقم فیشمی از زرد بیشتر می باشد، اما

رقم فیشمی پایداری اکسایشی کمتری را پیش از تیمار حرارتی دارا می باشد (۶/۶۴ و ۷/۰۸ ساعت به ترتیب) که می تواند ناشی از مقادیر بیشتر اسید لینولنیک (۲/۴۸ و ۲/۳ درصد به ترتیب مربوط به فیشمی و زرد) و مقادیر کمتر اسید اولئیک موجود در آن باشد. این مسئله پایداری اکسایشی بیشتر زرد نسبت به فیشمی را پیش از تیمار حرارتی توجیه می کند (Salvador et al., 2001). کورنیکابرا و پیکوال دورقم زیتون اسپانیایی هستند که پایداری اکسایشی بالایی را از خود نشان می دهند چراکه حاوی مقادیر زیادی اسید اولئیک و مقادیر بسیار کمی اسید لینولنیک و لینولنیک می باشند (Aranda et al., 2004). از طرف دیگر، رقم شمالی که مهمترین رقم کشت شده در تونس می باشد در مقایسه با ارقام ایرانی اسید اولئیک نسبتاً کمتر و اسید لینولنیک، لینولنیک و پالمیتیک بیشتری دارد (Baccouri et al., 2007). این رقم با وجود میزان بالای اسید لینولنیک و لینولنیک از پایداری اکسایشی بالایی نیز (۲۳/۸ ساعت) برخوردار است چراکه حاوی مقادیر بسیار زیادی ترکیبات فنولیک و توکوفرول می باشد. روغن زیتون سرشار از آنتی اکسیدان های مختلف است که هر کدام با مکانیزم های متفاوتی از حمله رادیکال های آزاد جلوگیری می کنند.

همانگونه که در شکل ۴ نشان داده شده است پایداری اکسایشی در هر سه رقم در حال کاهش می باشد. کاهش پایداری اکسایشی طی تیمار حرارتی می تواند ناشی از افزایش محتوای اسید لینولنیک باشد، چراکه این اسید چرب با سه باند دوگانه واکنش پذیری زیادی را از خود نشان می دهد. بنابراین از نقطه نظر پایداری نسبت به

1- Oxidative Stability Index (OSI)



را تحت تأثیر قرار می‌دهد و باعث ایجاد افت در کیفیت روغن و پایداری آن می‌گردد. همچنین مشخص شد که میزان افت با افزایش زمان تیمار حرارتی افزایش می‌یابد. در مجموع بر اساس نتایج به دست آمده از پروفیل اسیدهای چرب، شاخص‌های کیفی و تغییرات شیمیایی به نظر می‌رسد رقم ماری پایداری بالایی طی اکسیداسیون در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت داشته باشد.

اکسیداسیون ترکیب مطلوبی به شمار نمی‌رود. بر اساس معادلات خط به دست آمده سرعت کاهش شاخص پایداری اکسایشی رقم فیشمی و ماری کمتر از رقم زرد می‌باشد.

## نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که تیمار حرارتی ارزش غذایی، شاخص‌های کیفی و ساختار شیمیایی ارقام مختلف روغن زیتون بکر

## منابع

- اسماعیل زاده کناری، ر.، ۱۳۸۷، بررسی روش‌های پایدارسازی روغن کانولا و کاربرد آن طی سرخ کردن عمیق، رساله دکتری، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد.
- Allouche, Y., Jimenez, A., Gaforio, J. J., Uceda, M., Beltran, G., 2007, How Heating Affects Extra Virgin Olive Oil Quality Indexes and Chemical Composition. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55(23), 9646-9654.
- Andrikopoulos, N. K., Kalogeropoulos, N., Falirea, A., Barbogianni, M. N., 2002, Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, 37(2), 177-190.
- Aparicio, R., Luna, G., 2002, Characterization of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 614-627.
- Aparicio, R., Roda, L., Albi, M. A., Gutiérrez, F., 1999, Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 4150-4155.
- Aranda, A., Gomez-Alonso, S., Rivera del Alamo, R. M., Salvador, M. D., Fregapane, G., 2004, Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil: Comparison with other Spanish cultivars. *Food Chemistry*, 86(4), 485-492.
- Baccouri, B., Temime, S. B., Campeol, E., Cioni, P. L., Daoud, D., Zarrouk, M., 2007, Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile compounds in virgin olive oils from five new cultivars. *Food Chemistry*, 102(3), 850-856.
- Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gomez-Caravaca, A. M., Segura-Carretero, A., Fernandez-Gutiérrez, A., et al., 2007, Phenolic molecules in virgin olive oils: A survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12(8), 1679-1719.
- Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Lognay, G., Nour-Eddine, D., Attia, H., 2005, Heating effects on some quality characteristics of date seed oil. *Food chemistry*, 91(3), 469-476.
- Bester, E., Butinar, B., Bucar-Miklavcic, M., Golob, T., 2008, Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chemistry*, 108(2), 446-454.
- Brenes, M., Garcia, A., Dobarganes, M. C., Velasco, J., Romero, C., 2002, Influence of thermal treatments simulating cooking processes on the polyphenol content in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21), 5962-5967.
- Capannesi, C., palchetti, I., Mascini, M., parenti, A., 2000, Electrochemical sensor and biosensor for polyphenols detection in Olive oils. *Food Chemistry*, 71(4), 533-562.
- Caponio, F., Alloggio, V., Gomes, T., 1999, Phenolic compounds of virgin olive oil: Influence of paste preparation techniques. *Food Chemistry*, 64(2), 203-209.
- Cerretani, L., Bendini, A., Rodriguez-Estrada, M. T., Vittadini, E., Chiavaro, E., 2009, Microwave heating of different commercial categories of olive oil: Part I. Effect on chemical oxidative stability indices and phenolic compounds. *Food Chemistry*, 115(4), 1381-1388.
- Cerretani, L., Biasini, G., Bonoli-Carbognin, M., Bendini, A., 2007, Harmony of virgin olive oil and food pairing: A methodological proposal. *Journal of Sensory Studies*, 22(4), 403-416.
- Covas, M. I., Konstantinidou, V., Fito, M., 2009, Olive oil and cardiovascular health. *Journal of Cardiovascular Pharmacology*, 54(6), 477-482.
- Farhoosh, R., 2007, The effect of operational parameters of the Rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf-life prediction of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 84(3), 205-209.
- Farhoosh, R., Esmailzadeh Kenari, R., 2009, Anti-Rancidity Effects of Sesame and Rice Bran Oils on Canola Oil during Deep Frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(6), 539-544.
- Farhoosh, R., Esmailzadeh Kenari, R., Poorazrang, H., 2009, Frying Stability of Canola Oil Blended with Palm

- Olein, Olive, and Corn Oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 86(1), 71-76.
- Farhoosh, R., Moosavi, S. M. R., 2008, Carbonyl value in monitoring of the quality of used frying oils. *analytica chimica acta*, 617(1-2), 18-21.
- Fritch, C. W., 1981, Measurements of frying fat deterioration: a brief review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 58(3), 272-274.
- Gallina Toschi, T., Cerretani, L., Bendini, A., Bonoli-Carbognin, M., Lercker, G., 2005, Oxidative stability and phenolic content of virgin olive oil: an analytical approach by traditional and high resolution techniques. *Journal of Separation Science*, 28(9-10), 859-870.
- Gomez-Rico, A., Salvador, M. D., Fregapane, G., 2009, Virgin olive oil and olive fruit minor constituents as affected by irrigation management based on SWP and TDF as compared to ETc in medium-density young olive orchards (*Olea europaea* L. cv. Cornicabra and Morisca). *Food Research International*, 42(8), 1067-1076.
- Hassanein, M. M., El-Shami, S. M., El-Mallah, M. H., 2003, Changes occurring in vegetable oils composition due to microwave heating. *Grasas y Aceites* 54(4), 343-349.
- Muik, B., Lendl, B., Molina-Diaz, A., Ayora-Canada., 2005, Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform and Raman spectroscopy. *Chemistry and Physics of Lipids*, 134(2), 173-182.
- Murkovic, M., Hillebrand, A., Draxl, S., Winkler, J., Pfannhauser, W., 1999, Distribution of fatty acids and vitamin E content in pumpkin seeds (*Cucurbitapepo* L.) in breeding lines. *Acta Horticulturae*, 492, 47-55.
- Pokorny, J. & Sakurai, H., 2000, New types of vegetable oils for special purposes. *Przem. Spoz*, 54, 50-51.
- Ranalli, A., De Mattia, G., Ferrante, M. L., Giansante, L., 1997, Incidence of olive cultivation area on the analytical characteristics of the oil. Note 1. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 74(11), 501-508.
- Saguy, I. S., Shani, A., Weinberg, P., Garti, N., 1996, Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 29(5-6), 573-577.
- Salvador, M. D., Aranda, F., Gomez-Alonso, S., Fregapane, G., 2001, Cornicabra virgin olive oil: A study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. *Food Chemistry*, 74(3), 267-274.
- Shahidi, F., Wanasundara, U. N., 1997, Measurement of lipid oxidation and evaluation of antioxidant activity. *Natural antioxidants, chemistry, health effects and applications*, AOCS Press, 1-10.
- Smith, A. S., King, R. E., Min, D. B., 2007, Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. *Food Chemistry*, 102(4), 1208-1213.
- Solfrizzi, V., D'Introno, A., Colacicco, A. M., Capurso, C., Palasciano, R., Capurso, S., Torres, F., Capurso, A., Panz, F., 2005, Unsaturated fatty acids intake and all-causes mortality: a 8.5-year follow-up of the Italian Longitudinal Study on Aging. *Experimental Gerontology*, 40(4), 335-343.
- Valavanidis, A., Nisiotou, C., Papageorghiou, Y., Kremli, I., Satravelas, N., Zinieris, N., et al., 2004, Comparison of the radical scavenging potential of polar and lipidic fractions of olive oil and other vegetable oils under normal conditions and after thermal treatment. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52(8), 2358-2365.