

ارزیابی پایداری اکسایشی روغن‌های زیتون سرخ‌کردنی طی فرآیندهای حرارتی و سرخ‌کردنی

فاطمه حبیبی نوده¹ - رضا فرهوش^{2*} - علی شریف³

تاریخ دریافت: 1397/05/05

تاریخ پذیرش: 1397/10/25

چکیده

در این تحقیق، شاخص پایداری اکسایشی روغن (OSI) و دوره القا ترکیبات کربونیلی (IPCV) و زمان پایداری سرخ کردن ($t_{f_{cv}=47}$) (زمان مورد نیاز جهت رسیدن به حد بحرانی 47 میکرومول بر گرم ترکیبات کربونیلی) یک مجموعه‌ای از روغن‌های زیتون به ترتیب در دو شرایط فرآیند حرارتی (آزمون رنسیمت در دماهای 110 تا 140 درجه سانتی‌گراد) و فرآیند سرخ کردن در 180 درجه سانتی‌گراد بررسی گردید. همبستگی خوبی ($R^2=0.9963$) بین شاخص پایداری اکسایشی (OSI) و دوره القا ترکیبات کربونیلی (IPCV) در آزمون حرارتی رنسیمت، مشاهده گردید. در دماهای مشابه آزمون رنسیمت، شاخص پایداری اکسایشی نمونه‌های روغن تفاوت معنی‌داری را نشان داد. بیشترین و کمترین OSI و IPCV به ترتیب در نمونه‌های 6 و 1 مشاهده گردید. با بالا رفتن درجه حرارت، سرعت اکسایش نمونه‌های مورد مطالعه افزایش و شاخص‌های پایداری اکسایشی کاهش یافت. بیشترین همبستگی ($R^2=0.9985$) از رسم زمان‌های پایداری سرخ کردن ($t_{f_{cv}=47}$) در مقابل IPCV در 110 درجه سانتی‌گراد به دست آمد و با افزایش دما تا 140 درجه سانتی‌گراد میزان این همبستگی کاهش یافت که این مسئله می‌تواند به تفاوت مکانیسم‌های اکسایش لیپیدی در دمای بالا و پائین مرتبط باشد.

واژه‌های کلیدی: سرخ کردن، روغن زیتون، پایداری اکسایشی، رنسیمت.

مقدمه

سرخ کردن یکی از فرآیندهای رایج در صنعت مواد غذایی است که طی آن روغن به مدت زیاد در معرض دماهای بالا (175 تا 200 درجه سانتی‌گراد) قرار می‌گیرد. این عملیات حرارتی شدید در حضور هوا و آب ناشی از ماده غذایی، واکنش‌های مخربی را چون اکسایش، هیدرولیز و پلیمری شدن اسیدهای چرب غیراشباع موجب می‌شود. این واکنش‌ها باعث تغییر ساختار شیمیایی و تشکیل مشتقات فرار و غیرفرار اکسیده، ترکیبات دیمری، پلیمری و یا حلقوی می‌گردد. ترکیبات مذکور نه تنها ویژگی‌های حسی بلکه خواص تغذیه‌ای محصول را تحت تاثیر قرار می‌دهند و سلامت مصرف‌کننده را به خطر می‌اندازند (Soupas et al., 2004; Chow, 2007 & Chang et al., 1978). یکی از عوامل تاثیرگذار در شدت تغییرات مذکور، نوع و کیفیت روغن مصرفی است. بنابراین، پایداری حرارتی و عملکرد روغن طی سرخ کردن در کنار ارزش تغذیه‌ای مناسب آن، به عنوان یکی از ضوابط مهم در انتخاب روغن سرخ‌کردنی مطرح می‌باشد (Kmiciek Reynhout, 1991). در حالیکه محصولات ثانویه اکسایش به‌ویژه

ترکیب شیمیایی متوازن روغن زیتون به واسطه دارا بودن مقادیر بالایی از اسید چرب تک غیراشباع اسید اولئیک، میزان کم اسیدهای چندغیراشباع و حضور ترکیبات آنتی‌اکسیدانی طبیعی، آن را به عنوان گزینه ارزشمندی برای اهداف سرخ کردنی مطرح می‌سازد. بررسی‌ها در خصوص حفظ و تضمین کیفیت نشان می‌دهد خوداکسایش⁴ لیپیدی به عنوان مهمترین واکنش تخریب‌کننده کیفیت در روغن زیتون به‌شمار می‌رود و سرعت آن که وابستگی نمایی با دما دارد، پایداری اکسایشی⁵ یا زمان ماندگاری محصول را تحت تاثیر قرار می‌دهد (Farhoosh and Hoseini-Yazdi, 2013a). این واکنش متجر به تشکیل طیف وسیعی از ترکیبات اکسایشی اولیه و ثانویه می‌گردد. هیدروپراکسیدها به عنوان محصولات اولیه اکسایش، ترکیبات ناپایدار بوده و به ترکیبات ثانویه اکسایش لیپیدی تجزیه می‌گردند و در نتیجه نمی‌توانند به عنوان شاخص مناسبی جهت ارزیابی پایداری اکسایشی روغن‌ها در درجه حرارت‌های بیش از 100 درجه سانتی‌گراد مورد استفاده قرار گیرد (Frankel, 1998; Reynhout, 1991). در حالیکه محصولات ثانویه اکسایش به‌ویژه

1، 2 و 3- به ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.

* - نویسنده مسئول: (Email: rfarhoosh@um.ac.ir)

DOI: 10.22067/ifstrj.v15i2.74403

کمیت‌های شیمیایی

نسبت MUFA/PUFA که عبارتست از نسبت اسیدهای چرب تک غیراشباع (MUFA)¹ به چند غیراشباع (PUFA)² می‌باشد، براساس تعیین ساختار اسید چربی نمونه‌ها به روش کروماتوگرافی گازی تعیین شد (Farhoosh, 2008). عدد پراکسید بر طبق روش تیوسیانات اندازه‌گیری گردید (Shantha and Decker, 1994). عدد اسیدی بر طبق روش انجمن شیمی‌دانان روغن آمریکا تعیین شد (AOCS, 1993). تعیین مقدار ترکیبات توکوفرولی به روش رنگ‌سنجی بود (Wong et al., 1988). ترکیبات فنلی به روش طیف‌سنجی و با استفاده از معرف فولین - سیو کالچو تعیین مقدار گردید (Capannesi et al., 2000). عدد کربونیل نمونه‌های روغن در فواصل زمانی معین و با استفاده از 2- پروپانول به‌عنوان حلال و 4و2- دکادی انال به‌عنوان استاندارد تعیین مقدار گردید (Endo et al., 2001; Farhoosh and Moosavi, 2006).

آزمون رنسیمت

برای تعیین شاخص پایداری اکسایشی (OSI)³ از دستگاه رنسیمت مدل 743 استفاده گردید. برای این منظور، 16 گرم نمونه روغن در دمای 110، 120، 130 و 140 درجه سانتی‌گراد مورد آزمایش قرار گرفت و سرعت جریان هوا 25 لیتر بر ساعت تنظیم شد. همچنین با تغییرات اعمال شده در طراحی دستگاه و نمونه‌برداری در حین آزمون رنسیمت، گسترش سایر ترکیبات اکسایشی (ترکیبات کربونیلی، ترکیبات دی‌ان‌مزدوج و ترکیبات پراکسیدی) نیز مورد بررسی قرار گرفت که در این پژوهش فقط مقادیر مربوط به ترکیبات کربونیلی گزارش گردیده است (Farhoosh and Hoseini-Yazdi, 2013b). گسترش ترکیبات کربونیلی در طول اکسایش روغن زیتون طی آزمون رنسیمت، منحنی سینتیکی اکسایشی شامل دو ناحیه خطی را فراهم می‌کند. ناحیه خطی اول با شیب کم که به‌عنوان فاز اولیه⁴ اکسایش شناخته شده است و بدنال آن ناحیه خطی دوم با مقادیر شیب بالا که فاز انتشار⁵ نامیده می‌شود. نقطه تقاطع خطوط مماس شده بر این دو ناحیه خطی، دوره القا مربوط به این دسته از ترکیبات (IPCV) را نشان می‌دهد که می‌تواند به‌عنوان معیار مناسبی خصوصاً جهت بررسی وضعیت اکسایشی روغن زیتون سرخ‌کردنی در نظر گرفته شود (Farhoosh and Hoseini-Yazdi, 2013b).

ترکیبات کربونیلی شاخص بهتری در خصوص تغییرات اکسایشی روغن‌ها تلقی می‌گردد؛ زیرا این ترکیبات حائز پایداری بیشتری نسبت به هیدروپراکسیدها هستند و نیز سهم عمده‌ای در بروز طعم‌های تند و ناخوشایند روغن‌های اکسیده دارند. بنابراین، مطالعه پایداری اکسایشی روغن زیتون سرخ‌کردنی به‌ویژه از نظر محصولات ثانویه اکسایشی (ترکیبات کربونیلی) طی فرآیند مذکور امری ضروری به شمار می‌رود (Endo et al., 2001; Guillen et al., 2002). پژوهش‌های متعددی در خصوص پدیده اکسایش و ارزیابی پایداری اکسایشی روغن‌های خوراکی تحت شرایط سرخ‌کردن صورت گرفته است اما پیچیدگی این فرآیند به دلیل عوامل مختلف موثر بر آن، همچون نوع و شرایط فرآیند (مداوم یا غیرمداوم، دما و زمان، وزن ماده غذایی و حجم روغن مصرفی) و برهمکنش‌های قوی بین این متغیرها، حصول نتایج تکرارپذیر را طی این ارزیابی‌ها دشوار و زمان‌بر می‌سازد. این موجب به‌کارگیری سامانه‌های مدل به‌منظور ساده‌سازی و کنترل عوامل موثر در فرآیند مذکور گردیده است (Sánchez-Muniz et al., 2007; Machado et al., 1993). آزمون دستگاهی رنسیمت در بین روشهای تسریع شده اندازه‌گیری اکسایش لیپیدی، به‌واسطه سهولت کار و تکرارپذیری داده‌ها مورد توجه قرار گرفته است (Farhoosh, 2007). گرچه اساس این آزمون بر اندازه‌گیری طیف دیگری از محصولات اکسایش لیپیدی (اسیدهای آلی سبک) استوار شده است اما با تغییراتی در طراحی دستگاه می‌توان روند تغییرات سایر محصولات اکسایشی به‌ویژه ترکیبات کربونیلی که عاملی مهم در تندی اکسایشی اقلمداد می‌شوند، را نیز در کنار شاخص پایداری اکسایش (OSI) بررسی نمود. (Farhoosh and Hoseini-Yazdi, 2013b). در حال حاضر با وجود اینکه تخمین پایداری اکسایشی روغن‌ها و چربی‌های خوراکی بر حسب روش‌های تسریع شده، کاربرد گسترده و روزافزونی پیدا کرده است، اما همواره نگرانی‌هایی در خصوص تطابق نتایج چنین آزمون‌هایی با نتایج فراهم شده تحت شرایط واقعی سرخ‌کردن و حضور ماده غذایی وجود دارد. لذا پژوهش حاضر، با هدف مطالعه همزمان شاخص‌های اکسایشی طی آزمون رنسیمت و سرخ‌کردن برای قضاوت و تعمیم نتایج آن به یکدیگر، جهت بهره‌گیری از آزمون‌های ساده‌تر برای ارزیابی پایداری اکسایشی و زمان دورریز روغن زیتون سرخ‌کردنی در بازه زمانی کوتاه‌تر اجرا گردید.

مواد و روش‌ها

شش نوع روغن زیتون تصفیه شده از بازار محلی خریداری و تا زمان انجام آزمایش‌ها در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. استاندارد متیل استر اسیدهای چرب و تمام مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از درجه تجزیه‌ای بودند و از شرکت‌های مرک و سیگما تامین گردیدند.

- 1 Monounsaturated fatty acids
- 2 Polyunsaturated fatty acids
- 3 Oil/ Oxidative stability index
- 4 Initiation phase
- 5 Propagation phase

فرآیند سرخ کردن

عملیات سرخ کردن با سرخ‌کن‌های خانگی مجهز به ترموستات و سبد توری استیل زنگ‌نزن (Tefal model 1250, France) صورت گرفت. مقدار 15 گرم خلال سیب‌زمینی (7/0 × 0/5 × 0/3 cm) برای هر بار سرخ کردن در نظر گرفته شد تا از سرد شدن روغن هنگام اضافه کردن خلال‌ها به روغن اجتناب گردد. نسبت سیب‌زمینی به روغن در کل مدت سرخ کردن ثابت بود. خلال‌های سیب‌زمینی به مدت 5 دقیقه در دمای 180±5 درجه سانتی‌گراد سرخ شدند. زمان استراحتی معادل 15 دقیقه بین دو مرحله سرخ کردن در نظر گرفته شد. فرآیند سرخ کردن در هر روز کاری 8 ساعت انجام گرفت و هر 4 ساعت حدود 10 گرم نمونه روغن از هر سرخ‌کن برداشته شد و پس از سرد کردن تا دمای اتاق و تزیق گاز ازت تا زمان انجام آزمایش‌ها در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. این عملیات در دو تکرار صورت گرفت (Tyagi and Vasishtha, 1996).

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

آزمایشات در دو تکرار انجام و نتایج در قالب طرح کاملاً تصادفی تجزیه واریانس گردید. تجزیه واریانس و تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از نرم‌افزار متلب و اکسل صورت گرفت. مقایسه میانگین‌ها بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح 5 درصد انجام شد.

نتایج و بحث

ساختار شیمیایی روغن‌های زیتون

کمیت‌های شیمیایی روغن‌های زیتون مورد مطالعه در جدول 1 نشان داده شده است. بالاترین نسبت MUFA/ PUFA به نمونه

روغن شماره 6 (9/62) و کمترین آن به روغن شماره 1 (3/9) تعلق داشت. این نسبت به‌عنوان معیاری از مقاومت روغن به اکسایش می‌باشد و مقادیر بالاتر بیانگر پایداری اکسایشی بیشتر نمونه روغن می‌باشد. همانگونه که در جدول 1 مشخص شده است روغن‌های مورد مطالعه دارای محدوده گسترده‌ای از اعداد پراکسید حدود 7/02-1/26 میلی‌اکی‌والان گرم اکسیژن بر کیلوگرم روغن و محدوده مشابهی از اعداد اسیدی حدود 0/6-0/4 میلی گرم بر گرم بودند که این مقادیر در توافق با سطوح مجاز گزارش شده برای روغن زیتون تصفیه شده توسط سازمان بین‌المللی روغن زیتون (IOOC) می‌باشد (Firestone, 2005). نمونه‌های روغن مورد بررسی، تفاوت‌های معنی‌دار آماری را از نظر محتوای ترکیبات توکوفرولی کل (150/12-458/93 میلی‌گرم آلفا توکوفرول بر کیلوگرم روغن) و ترکیبات فنلی کل (38/7-11/23 میلی‌گرم اسید گالیک بر کیلوگرم روغن) نشان دادند که این مسئله بیانگر پتانسیل آنتی‌اکسیدانی متفاوت نمونه‌های روغن می‌باشد. توکوفرول‌ها ترکیبات آنتی‌اکسیدانی طبیعی هستند که با پایان دادن به مکانیسم‌های زنجیری رادیکال آزاد از اکسایش ممانعت به‌عمل می‌آورند. آلفا توکوفرول عمده‌ترین ترکیب توکوفرولی در روغن زیتون بوده و غلظت آن از 12-190 میلی‌گرم بر کیلوگرم متفاوت است (Firestone, 2005). ترکیبات فنلی موجود در روغن زیتون، ترکیبات آنتی‌اکسیدانی قوی و بازدارنده‌های رادیکالی محسوب می‌شوند و محتوای آنها در روغن زیتون بکر حدود 50-1000 پی‌پی‌ام می‌باشد. اولئوروپین، هیدروکسی تیروزول و تیروزول از مهمترین این ترکیبات به‌شمار می‌روند (Boskou et al., 2005). مقادیر پائین‌تر ترکیبات فنلی در نمونه‌های روغن مورد مطالعه می‌تواند به دلیل اثرات عملیات تصفیه بر این ترکیبات باشد.

جدول 1- ویژگی‌های شیمیایی روغن‌های زیتون مورد مطالعه

نمونه‌های روغن زیتون مورد مطالعه						
6	5	4	3	2	1	
16/18 ^c	14/39 ^d	19/53 ^b	21/41 ^a	22/11 ^a	14/36 ^d	اسیدهای چرب اشباع
66/68 ^a	66/63 ^{ab}	65/32 ^c	65/89 ^{bc}	64/02 ^d	65/64 ^c	اسیدهای چرب تک غیراشباعی
6/95 ^e	8/01 ^d	8/22 ^{cd}	8/52 ^c	10/34 ^b	16/81 ^a	اسیدهای چرب چند غیراشباعی
9/62 ^a	8/32 ^b	7/95 ^{bc}	7/73 ^c	6/19 ^d	3/90 ^e	MUFA/PUFA
1/87 ^e	7/02 ^a	2/02 ^d	1/26 ^f	3/32 ^c	3/75 ^b	عدد پراکسید
0/60 ^a	0/40 ^b	0/40 ^b	0/60 ^a	0/50 ^{ab}	0/50 ^{ab}	عدد اسیدی
278/70 ^c	458/93 ^a	223/20 ^d	287/70 ^c	150/12 ^d	315/18 ^b	ترکیبات توکوفرولی کل (ppm)
20/71 ^c	12/34 ^d	33/52 ^b	38/70 ^a	11/23 ^d	10/15 ^d	ترکیبات فنلی (ppm)

ارقام دارای حروف مشترک در هر ردیف از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند (آزمون دانکن، p<0/05).

آزمون رنسیمت

جدول 2 مقادیر OSI و IPCV را برای نمونه‌های روغن زیتون در دماهای 140-110 درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. در همه دماهای مورد بررسی، نمونه شماره 6 بیشترین پایداری اکسایشی را نشان داد که این موضوع اساساً با ساختار شیمیایی آن از نظر بالاترین نسبت MUFA/ PUFA (9/62) و عدد پراکسید پایین (1/87) میلی‌اکی‌والان گرم بر کیلوگرم) مرتبط می‌باشد. در حالیکه نمونه شماره 1 با داشتن پائین‌ترین نسبت MUFA/ PUFA (3/9) و با وجود داشتن ترکیبات توکوفرولی بالاتر نسبت به نمونه شماره 2 کمترین پایداری اکسایشی را نشان می‌دهد که این مسئله نقش برجسته ساختار اسید چربی را در پایداری اکسایشی روغن زیتون نشان می‌دهد. همانگونه که در جدول 2 مشاهده می‌گردد با افزایش دما، OSI به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. کاهش در شاخص پایداری اکسایشی روغن با افزایش دما، می‌تواند به دلیل حساسیت حرارتی ترکیبات توکوفرولی و فلی و در نتیجه کاهش این ترکیبات در نمونه‌های روغن باشد.

دوره القا ترکیبات کربونیلی (IPCV) حاصل از منحنی سینتیکی اکسایشی فراهم شده در آزمون رنسیمت، همبستگی بالایی

دارد. در آزمون رنسیمت، همبستگی بالایی

جدول 2- شاخص پایداری اکسایشی (OSI و IPCV، ساعت) نمونه‌های روغن زیتون در 110 تا 140 درجه سانتی‌گراد.

روغن	IPCVCV				OSI			
	140	130	120	110	140	130	120	110
1	0/90 ^e	1/62 ^f	3/08 ^d	6/93 ^d	0/91 ^e	1/67 ^f	3/14 ^e	7/11 ^d
2	0/92 ^e	1/80 ^e	3/18 ^d	8/13 ^c	0/94 ^e	1/83 ^e	3/43 ^d	8/76 ^c
3	1/00 ^d	2/29 ^d	5/26 ^c	12/67 ^b	1/04 ^d	2/34 ^d	5/58 ^c	13/09 ^b
4	1/34 ^c	2/89 ^c	5/78 ^b	12/89 ^b	1/35 ^c	3/04 ^c	6/03 ^b	13/15 ^b
5	1/57 ^b	3/17 ^b	5/98 ^b	12/91 ^b	1/60 ^b	3/19 ^b	6/23 ^b	13/29 ^b
6	1/93 ^a	3/66 ^a	7/40 ^a	16/29 ^a	1/94 ^a	3/70 ^a	8/60 ^a	16/87 ^a

ارقام دارای حروف مشترک در هر ستون از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند (آزمون دانکن، $p < 0/05$).

متناظر با میزان 27-24 درصد ترکیبات قطبی بود که شاخصی بسیار مهم و قابل اعتماد در ارزیابی کیفیت روغن‌های سرخ کردنی است (Melton et al., 1994). در این مطالعه ترکیبات قطبی نمونه‌های روغن نیز تا رسیدن به حدود بحرانی این ترکیبات نیز (27-24 درصد) بررسی گردید که در شکل 2 گزارش شده است. برطبق مطالعات فرهوش و همکاران (2012) معادله زیر جهت بررسی رفتار اکسایشی نمونه‌های روغن در طول فرآیند سرخ کردن استفاده گردید. در این مطالعه، روند تغییرات ترکیبات کربونیلی در دمای بالا از این معادله با ضرایب تبیین بالای 0/98 تبعیت نمود (جدول 3).

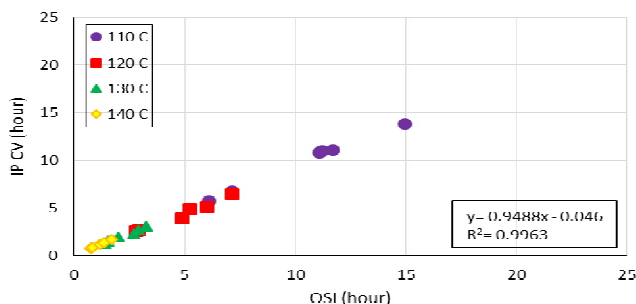
$$CV = a - b \exp(-t/c) \quad (1)$$

فرآیند سرخ کردن

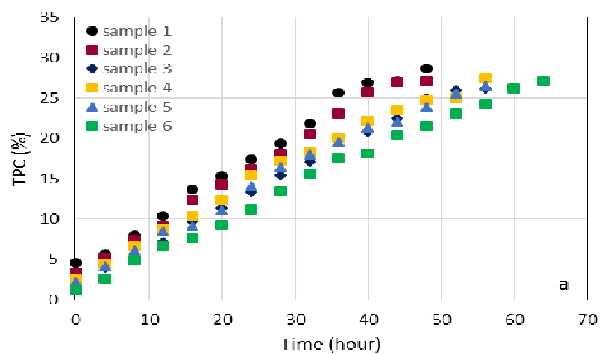
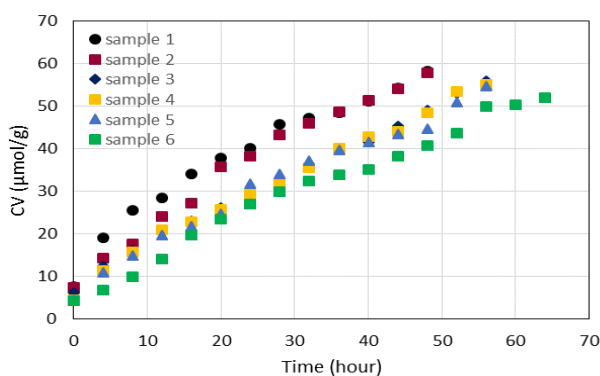
روند تغییرات عدد کربونیل نمونه‌های روغن زیتون در 180 درجه سانتی‌گراد در شکل 3 نشان داده شده است. روغن‌های زیتون تازه سطوح متفاوتی از ترکیبات کربونیلی را (4/31-7/75 میکرومول بر گرم) نشان دادند که با افزایش زمان حرارت‌دهی در طول سرخ کردن میزان این ترکیبات با سرعت‌های متفاوتی به 52/13-58/34 میکرومول بر گرم رسید. مطالعات قبلی بر روی بررسی نقاط دوریز روغن‌های زیتون نشان داد که روغن‌های زیتون حاوی 45/1-51 میکرومول بر گرم هنوز ایمن و بدون طعم‌های نامطلوب هستند (Farhoosh et al., 2012). در این مطالعه تمامی نمونه‌های مورد بررسی به این حد بحرانی ترکیبات کربونیلی در طول فرآیند سرخ کردن رسیدند. لازم به ذکر است که این حد از ترکیبات کربونیلی

میکرومول بر گرم می باشد، زمان رسیدن به این مقدار ($tf_{cv} = 47$) به‌عنوان معیاری از پایداری اکسایشی محاسبه و در جدول 5 گزارش گردیده است (Farhoosh *et al.*, 2012).

a, b و c پارامترهای معادله هستند که از برازش این معادله بر داده‌های کربنیل در طول زمان سرخ در نرم‌افزار متلب به‌دست می‌آید. با فرض اینکه حدود قابل قبول جهت ترکیبات کربونیلی 47



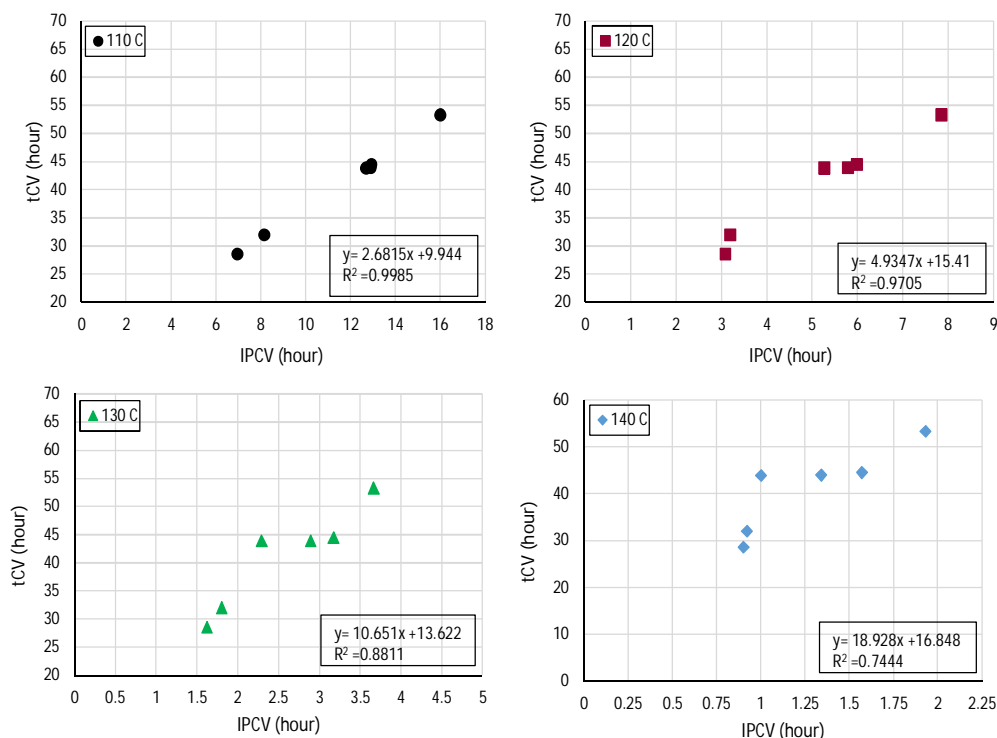
شکل 1- رابطه بین شاخص پایداری اکسایش روغن (OSI) و دوره القا تشکیل ترکیبات کربونیلی (IPCV) در اکسایش نمونه‌های روغن زیتون در آزمون رنسیمت در 110 تا 140 درجه سانتی‌گراد



شکل 2- تغییر میزان ترکیبات کربونیلی و ترکیبات قطبی نمونه‌های روغن زیتون طی سرخ کردن در 180 درجه سانتی‌گراد. مقایسه پایداری اکسایشی حاصل از رنسیمت و سرخ کردن

جدول 3- معادلات رگرسیونی برازش داده شده بر داده‌های کربونیلی در برابر زمان نمونه‌های روغن زیتون در طول سرخ کردن در 180 درجه سانتی‌گراد.

$t_{f\ cv=47}$	R^2	$CV = a-b \exp(-t/c)$			
		C	B	A	
32/41	0/9897	30/38	57/77	66/88	1
33/62	0/9954	50/81	82/44	89/54	2
45/22	0/9962	292/40	270/80	279/00	3
45/54	0/9941	144/70	149/00	156/50	4
48/56	0/9907	76/96	90/50	95/15	5
55/31	0/9913	100/50	102/30	106/00	6



شکل 3- همبستگی میان $t_{f\ cv=47}$ فرآیند سرخ کردن و شاخص IP_{cv} به‌دست آمده از آزمون رنسیمت در بازه دمایی 110 تا 140 درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های روغن زیتون مورد مطالعه

اکسایشی پایین‌تری را هم از نظر OSI و هم IP_{cv} نسبت به شاخص پایداری اکسایشی ($t_{f\ cv=47}$) در شرایط سرخ کردن نشان می‌دهد که این مسئله می‌تواند با تفاوت در پارامترهای عملیاتی همچون اندازه نمونه روغن، نسبت سطح به حجم روغن، دما و غلظت اکسیژن مرتبط باشد. در شرایط آزمون رنسیمت، اندازه کوچکتری از نمونه روغن (16 گرم) نسبت به فرآیند سرخ کردن (2 لیتر) استفاده گردید. علاوه بر این دستگاه رنسیمت سرعت جریان بالایی از هوا (25 لیتر بر

با توجه به اینکه امروزه آزمون تسریع شده رنسیمت کاربرد گسترده‌ای جهت تعیین پایداری اکسایشی روغن‌ها پیدا کرده است، بررسی و مقایسه نتایج پایداری حاصل از این آزمون با نتایج پایداری روغن تحت شرایط واقعی همچون سرخ کردن و به‌دنبال آن تعیین بهترین شرایط آزمون دستگاهی رنسیمت جهت تخمین دقیق‌تر و واقعی‌تر پایداری روغن در شرایط سرخ کردن ضروری است. به‌طور کلی در این مطالعه، آزمون دستگاهی رنسیمت شاخص پایداری

تغییرات بیشتری شوند وارد فاز گازی می‌گردند در صورتی که در دماهای پایین‌تر، پدیده اکسایش گام به گام، رفتار اکسایشی شبیه‌تری را نسبت به فرآیند سرخ کردن فراهم آورده و همبستگی بالاتری را با این فرآیند نشان می‌دهد

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق حاضر همبستگی خوبی را بین شاخص پایداری اکسایشی OSI و دوره القا ترکیبات کربونیلی (IP_{CV}) در آزمون رنسیمت در دمای 140-110 درجه سانتی‌گراد نشان داد. مقایسه نتایج آزمون‌های پایداری اکسایشی، شرایط اکسایشی شدیدتری را در آزمون دستگاهی رنسیمت نسبت به فرآیند سرخ کردن نشان داد؛ بدین معنی که مقادیر OSI و IP به‌دست آمده در محدوده دمایی مورد مطالعه در آزمون رنسیمت، بسیار پایین‌تر از زمان‌های پایداری سرخ کردن بود. چنین وضعیتی با تفاوت در پارامترهای عملیاتی این دو فرآیند مرتبط است. شاخص پایداری اکسایشی (IP_{CV}) در دمای 110 درجه سانتی‌گراد همبستگی بالایی را با زمان پایداری سرخ کردن نشان داد و با افزایش دما در آزمون رنسیمت، این همبستگی کاهش یافت که این امر به تفاوت مکانیسم واکنش‌ها در دمای بالا و پایین این آزمون حرارتی بر می‌گردد. همخوانی بسیار خوب داده‌های روش دستگاهی رنسیمت در دمای 110 درجه سانتی‌گراد با زمان‌های پایداری فرآیند سرخ کردن، حاکی از آن است که آزمون حرارتی رنسیمت در این شرایط دمایی می‌تواند قضاوت واقعی‌تر و صحیح‌تری را در خصوص ارزیابی پایداری روغن‌های خوراکی در فرآیند سرخ کردن مواد غذایی ارائه دهد. بدون شک تحقیقات بیشتری جهت گسترش نتایج پژوهش حاضر به دامنه وسیع‌تری از روغن‌های سرخ‌کردنی نیاز است.

را به داخل نمونه روغن دمیده می‌شود در حالیکه در شرایط سرخ کردن، فقط لایه سطحی روغن با هوا در تماس می‌باشد. از سوی دیگر در سیستم‌های سرخ کردن کشش بین سطحی بالا، لایه‌ای از بخار آب را در سطح روغن ایجاد کرده که این مسئله تماس هوا را با روغن کاهش می‌دهد. لذا این عوامل در کنار هم، زمان‌های پایداری اکسایشی کوتاه‌تر و سریع‌تری را در آزمون رنسیمت نسبت به فرآیند سرخ کردن فراهم می‌آورد (Blumenthal., 1991; Tan *et al.*, 2002 & Choe *et al.*, 2007).

همبستگی بین $t_{f_{cv}=47}$ فرآیند سرخ کردن و شاخص‌های OSI و IP_{CV} به‌دست آمده از آزمون رنسیمت در بازه دمایی 110 تا 140 درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. باتوجه به همبستگی بالای شاخص OSI و IP_{CV} در آزمون رنسیمت و از طرفی اهمیت ترکیبات کربونیلی در ارزیابی کیفیت روغن‌های حرارت دیده و سرخ‌کردنی، در این پژوهش فقط به بیان این همبستگی در ارتباط با شاخص پایداری IP_{CV} در آزمون رنسیمت اکتفا گردیده است (شکل 2). بررسی‌ها بیشترین همبستگی ($R^2 = 0.9985$) را بین IP_{CV} در 110 درجه سانتی‌گراد و زمان پایداری سرخ کردن نشان داد. با افزایش دما تا 140 درجه سانتی‌گراد، میزان این همبستگی به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت که این مسئله می‌تواند ناشی از تفاوت مکانیسم‌های اکسایش لیپیدی در دماهای بالا و پائین طی آزمون حرارتی رنسیمت باشد. سیستم‌های لیپیدی شماری از واکنش‌های افزایشی را در دماهای پایین‌تر تحمل می‌کنند که این واکنش‌ها ممکن است در دماهای بالاتر رخ ندهند (Farhoosh *et al.*, 2008). لاکوست و لاگدر (2003) تشکیل ترکیبات پلیمری را که به‌طور معمول در دماهای سرخ کردن تولید می‌گردند، نیز طی اکسایش لیپیدی در آزمون رنسیمت در 110 درجه سانتی‌گراد گزارش کردند. در دماهای بالا، محصولات اکسایشی اولیه به سرعت تجزیه و قبل از اینکه دچار

منابع

- AOCS. 1993. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign: AOCS Press.
- Berasategi, I., Barriuso, B., Ansorena, D., & Astiasarán, I. 2012. Stability of avocado oil during heating: Comparative study to olive oil. *Food Chemistry*, 132, 439-446.
- Blumenthal, M.M. 1991. A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying. *Food Technology*, 45, 68-71.
- Boskou, D., Blekas, G., & Tsimidou, M. 2005. Phenolic compounds in olive oil and olives. *Current Topics in Nutritional Research*, 3, 125-136.
- Chang, S. S., Peterson, R.J., & Ho, C. 1978. Chemical reaction involved in the deep-fat frying of foods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55, 718-725.
- Chow, C. K. 2007. *Fatty acids in foods and their health implications*. 3rd ed
- Capannesi, C., Palchetti, I., Mascini, M., & Parenti, A. 2000. Electrochemical sensor and biosensor for polyphenols detection in olive oils. *Food Chemistry*, 71, 553-562.
- Endo, Y., Li, C. M., Tagiri-Endo, M., & Fugimoto, K. 2001. A modified method for the estimation of total carbonyl compounds in heated and frying oils using 2-propanol as solvent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 10, 1021-1024.

- Farhoosh, R., & Moosavi, S. M. R. 2006. Rancimat test for the assessment of used frying oils quality. *Journal of Food Lipids*, 14, 263- 271.
- 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, 205-209.
- Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., & Sarabi, M. 2008. Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and technology*, 110, 587-592.
- Farhoosh, R., & Moosavi, S. M. R. 2008. Carbonyl value in monitoring of the quality of used frying oils. *Analytical Chimica Acta*, 617, 18-21.
- Farhoosh, R., Haddad Khodaparast, M. H., Sharif, A., and Alavi Rafiee, S. 2012a. Olive oil oxidation: Rejection points in terms of polar, conjugated diene, and carbonyl values. *Food Chemistry*, 131, 1385-1390.
- Farhoosh, R., Haddad Khodaparast, M. H., Sharif, A., Zamani-Ghalehshahi, and Hoseini-Yazdi, S. Z. 2012b. Oxidative stability of virgin olive oil as affected by the Bene unsaponifiable matters and Tertiary-Butylhydroquinone. *Journal of food Science*, 77, 697-702.
- Farhoosh, R., & Hoseini-Yazdi, S. Z. 2013a. Shelf- life prediction of olive oils using empirical models developed at low and high temperatures. *Food Chemistry*, 141, 557-565.
- Farhoosh, R., & Hoseini-Yazdi, S. Z. 2013b. Evolution of Oxidative Values during Kinetic Studies on Olive Oil Oxidation in the Rancimat Test. *Journal of the American Oil Chemists' Society*.
- Firestone, D. 1993. Worldwide Regulation of frying fats and oils. *Inform*, 4, 1366-1371.
- Frankel, E. N. 1998. Lipid oxidation. Dundee: *The Oily Press Ltd.*
- Guillen, M. D., & Cabo, N. (2002). Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, 77, 503-510.
- Kmiecik, D., Korczak, J., Rudzinska, M., Gramza-Michalowska, A., & Hes, M. 2009. Stabilization of phytosterols in rapeseed oil by natural antioxidants during heating. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111, 1124-1132.
- Lacoste, F., & Lagardere, L. 2003. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105, 149-155.
- Machado, E. R., Marmesat, R., Abrantes, S., & Dobarganes, C. 2007. Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. *Grasas Y Aceites*, 58, 283-288.
- Melton, S.L., Jafar, S., Sykes, D., and Trigiano, M.K. 1994. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71, 1301-1308.
- Reynhout, G. 1991. The effect of temperature on the induction time of a stabilized oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68, 983-984.
- Sa´nchez-Muniz, F. J., Cuesta, C., & Garrido-Polonio, C. 1993. Sunflower Oil Used for Frying: Combination of Column, Gas and High-Performance Size-Exclusion Chromatography for Its Evaluation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 235-240.
- Shantha, N. C., & Decker, E. A. 1994. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of the AOAC International*, 77, 421-424.
- Soupas, L., Juntunen, L., Saynajoki, S., Lampi, A., & Piironen, V. 2004. GC-MS method for characterization and quantification of sitostanol oxidation products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81, 135-141.
- Tyagi, V. K., & Vasishtha, A. K. 1996. Changes in the characteristics and composition of oils during deep- fat frying. *Journal of the American Oil chemists' Society*, 73, 499-506.
- Tan, C. P., Che Man, Y.B., Selamat, J. b., & Yusoff, M. S. A. 2002. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chemistry*, 76, 385-389.
- Wong, M. L., Timms, R. E., & Goh, E. M. 1988. Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein and stearin. *Journal of the American Oil chemists' Society*, 65, 258-261.

Evaluation of oxidative stability of frying olive oil during thermal and frying processes

F. Habibi Nodeh¹, R. Farhoosh², A. Sharif³

Received: 2018.07.27

Accepted: 2019.01.15

Introduction: Frying is one of the oldest and popular preparation techniques broadly used at home and food industry. High temperatures plus the presence of air as well as the water from the food being fried cause many destructive reactions. Therefore, thermal stability and performance of oil during frying is considered as one of the important criteria in the selection of frying oil. In this regard, balanced chemical composition, presents it as a valuable option for frying purposes. Studies show lipid autoxidation considered as the most important deteriorative reaction in the olive oil. This reaction leads to the formation of a series of primary and secondary oxidation products. Hydroperoxides are the primary oxidation products of lipid oxidation. Carbonyl value (CV) does measure secondary decomposition products are more stable than peroxides and the CV seems to be a good index of oxidative changes in lipids. Therefore, the determination of carbonyl compounds in frying oils is very important for evaluating the quality of frying fats and oils. Several studies have been carried out on the oxidative stability of edible oil during frying. Rancimat test has also been considered among the accelerated methods of lipid oxidation measurement due to ease of use and reproducibility. However, although estimate of oxidative stability of edible oil according to accelerated methods, is used widely but there is always worries about accordance the results of such tests with the results found under real frying conditions and Presence of food. Therefore, necessity of simultaneous study oxidative stability is essential in order to justify and extension of result together during heating and frying.

Materials and methods: Six refined olive oil samples of different brands in 1 lit glass bottles were purchased from local shops and were stored at 4 °C for further analysis. Fatty acid methyl ester (FAME) standards, and all chemicals and solvents used in this study were of analytical reagent grade and supplied by Merck and Sigma Chemical Companies. The ratio between monounsaturated and polyunsaturated fatty acids (M/P) was determined by gas-liquid chromatography. The spectrophotometric method was used to determine the PV. The AV was determined according to the AOCS. The TT content was determined according to the colorimetric method. The TP content was determined spectrophotometrically using Folin-Ciocalteu's reagent. The CV of the oils was measured using 2-propanol and 2,4-decadienal as solvent and standard, respectively. A Metrohm Rancimat model 743 (Herisau, Switzerland) was used to measure the OSI and IP_{CV} of olive oil samples. Frying process was performed in bench- top deep- fryer at 180°C. ANOVA and regression analyses were performed according to the MATLAB and Excel software. Significant differences between means were determined by Duncan's multiple range tests.

Results and discussion: There was good correlation between the OSI and induction period (IP_{CV}) at the temperature range studied with a high determination coefficient ($R^2 > 0.99$) in the Rancimat test. Generally, the results of the present study showed that the Rancimat method at 110 °C correlated well with stability under frying condition and this correlation decreased as temperature increased in the Rancimat test. These observations can be explained by the fact that steps or pathway of chemical reactions that take place at low and high temperatures are different. Thus, choosing the right levels of operational parameters in the Rancimat method can produce the least possible difference between frying and the OSI test.

Keywords: Frying, olive oil, oxidative stability, Rancimat.

1, 2 And 3. PhD student, Professor and Associate Professor, Department of food science and technology, Faculty of agriculture, Ferdowsi university of Mashhad
(*- Corresponding Author Email: rfarhoosh@um.ac.ir)