

بررسی پایداری روغنهای سرخ کردنی تولید شده در ایران در حین فرایند سرخ کردن

رضا فرهوش – محمدرضا موسوی – علی شریف^۱

تاریخ دریافت ۸۵/۶/۱۴

چکیده

در این پژوهش، پایداری شش نمونه روغن سرخ کردنی تولید شده در ایران (A تا F) در مقایسه با یک نمونه روغن سرخ کردنی خارجی و یک نمونه روغن غیر سرخ کردنی آفتابگردان طی فرایند سرخ کردن مورد بررسی قرار گرفت. بررسیها نشان داد عدد پراکسید قادر نیست میزان واقعی تخریب روغن طی فرایند سرخ کردن را نشان دهد و به عنوان شاخصی برای این منظور توصیه نمی شود. عدد کربنیل روغنهای سرخ کردنی پیش از فرایند سرخ کردن حداقل ۷/۷۶ (روغن B) و حداکثر ۱۸/۵۰ (نمونه خارجی) میکرومول بر گرم بود. بر حسب کمیت بحرانی عدد کربنیل ($C_{T, CV}$)، روغنهای F و D به ترتیب بهترین و بدترین روغنهای سرخ کردنی تشخیص داده شدند. میزان ترکیبات قطبی روغنهای سرخ کردنی پیش از فرایند سرخ کردن از ۳/۳۵ تا ۱۰/۹۹ درصد متغیر بود. بر حسب کمیت بحرانی میزان ترکیبات قطبی ($C_{T, PC}$)، روغنهای D و F به ترتیب بهترین روغنهای سرخ کردنی و سپس سایر موارد با ارزش آماری یکسان قرار گرفتند. بر اساس محاسبات همزمان مبتنی بر دو کمیت بحرانی یاد شده، صرفاً روغن F تحت شرایط آزمایش از کیفیت نسبی لازم در این خصوص برخوردار بود و سایر نمونه ها گرچه هر یک به نوبه خود حائز وضعیت نسبتاً مطلوبی حسب صرفاً یکی از دو شاخص کیفی مربوطه بودند اما نظر به لحاظ همزمان هر دو شاخص کیفی یاد شده متأسفانه هیچگونه تفاوت معنی داری بین آنها و روغن غیر سرخ کردنی آفتابگردان مشاهده نگردید.

واژه های کلیدی: روغن سرخ کردنی، عدد پراکسید، عدد کربنیل، ترکیبات قطبی، پایداری.

مقدمه

کیفیت ماده غذایی نیز به تبع آن دستخوش تغییر می گردد (۲۰). بسیاری از کشورها قوانین و مقرراتی وضع نموده اند که بر مبنای آن روغنهای سرخ کردنی صرفاً تا لحظه ای خاص مورد استفاده قرار گرفته، پس از آن ضرورتاً از چرخه مصرف حذف می شوند (۷). بنابراین، مصرف روغنهایی که در طول فرایند سرخ کردن از پایداری بیشتری برخوردار باشند، مضاف بر صرفه اقتصادی بیشتر، از میزان عوارض منفی ناشی از واکنشهای مخرب شیمیایی بر ایمنی و سلامت مصرف کننده می کاهد و نیز خصوصیات حسی مطلوب در ماده غذایی سرخ شده را کمتر تحت تأثیر قرار می دهد.

طیف گسترده ای از آزمونهای شیمیایی و فیزیکی در خصوص کنترل کیفیت روغن و چربیهای خوراکی پیشنهاد شده است. عدد پراکسید (peroxide value, PV) یکی از پارامترهایی است که

سرخ کردن در روغن، روشی عام، سریع و راحت در خصوص تهیه مواد غذایی است که در ضمن به ایجاد طعمها و بوهای خوشایندی در محصول منجر می گردد (۱۱، ۲۲). اما بخوبی مشخص شده است روغن در معرض دماهای بالای سرخ کردن و نیز در حضور اکسیژن و آب ناشی از ماده غذایی متحمل واکنشهای مخربی چون اکسایش حرارتی، پلیمری شدن و هیدرولیز می شوند؛ ترکیبات شیمیایی حاصل از واکنشهای مزبور به بروز طعمها و رنگهای نامطلوبی (۲، ۲۱، ۲۳) می انجامند که ممکن است سلامتی مصرف کننده را نیز به خطر اندازند (۱۳). رابطه مستقیمی بین کیفیت ماده غذایی تولید شده و کیفیت روغن سرخ کردنی مورد استفاده وجود دارد. همچنان که روغن در طول فرایند سرخ کردن متحمل واکنشهای تخریبی می شود،

۱ - به ترتیب استادیار، دانشجوی کارشناسی ارشد و مربی گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

شد و تا زمان انجام آزمونهای تجزیه ای در ظروف در بسته، تاریکی و دمای یخچال نگهداری گردید. طی فرایند سرخ کردن، هیچ روغن تازه ای به محتویات سرخ کن اضافه نشد. هر نمونه روغن دو بار طی فرایند سرخ کردن قرار گرفت (۲۱).

اندازه گیری عدد پراکسید به روش تیوسیانات: بسته به میزان اکسایش نمونه، ۰/۰۱ تا ۰/۳۰ گرم روغن با ۹/۸ میلی لیتر مخلوط کلروفورم- متانول (با نسبت حجمی ۷ به ۳) به مدت ۲ تا ۴ ثانیه ورتکس شد. پنجاه میکرولیتر محلول تیوسیانات آمونیوم (۳۰ درصد وزنی/ حجمی) به آن اضافه و مجدداً به مدت ۲ تا ۴ ثانیه ورتکس گردید. سپس ۵۰ میکرولیتر محلول کلرید آهن دو ظرفیتی (محلول ۰/۴ گرم کلرید باریم دی هیدرات در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه) + (محلول ۰/۵ گرم سولفات آهن هپتا هیدرات در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه) + (۲ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱۰ نرمال)، صاف کردن رسوب سولفات باریوم و در نهایت ایجاد محلول شفاف کلرید آهن دو ظرفیتی [به آن اضافه و به مدت ۲ تا ۴ ثانیه ورتکس گردید. پس از ۵ دقیقه نگهداری در دمای اتاق، جذب محلول در طول موج ۵۰۰ نانومتر و در مقابل شاهی که حاوی تمام معرفها به استثنای نمونه روغن بود قرائت شد (اسپکتروفتومتر Jenway 6105 UV-Vis). تمام مراحل آزمون تحت نور غیر مستقیم ظرف مدت ۱۰ دقیقه انجام پذیرفت. عدد پراکسید بر حسب میلی اکسیژن بر کیلوگرم نمونه روغن گزارش شد (۱۹).

اندازه گیری عدد کربنیل: نیم گرم بورو هیدرید سدیم به ۱۰۰۰ گرم ۲- پروپانول اضافه و مخلوط به مدت یک ساعت رفلوکس و سپس تقطیر گردید تا ترکیبات کربنیل جزئی موجود در حلال حذف گردند. پنجاه میلی گرم ۲-۴ دی نیترو فیل هیدرازین در ۱۰۰ میلی لیتر ۲- پروپانول حاوی ۳/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ (۳۷ درصد) حل شد. نمونه روغن (۰/۰۴ تا ۱/۰ گرم) به یک ارلن مایر ۱۰ میلی لیتری منتقل و مابقی حجم ظرف با ۲- پروپانول حاوی تری فنیل فسفین (۰/۴ میلی گرم بر میلی لیتر) به حجم رسانده شد. محلولهای استاندارد (۵۰ تا ۵۰۰ میکرو مولار) به کمک ۲ و ۴- دکا دی انال تهیه گردیدند. یک میلی لیتر محلول حاوی استاندارد یا نمونه روغن با یک میلی لیتر محلول ۲ و ۴- دی نیترو فیل هیدرازین در یک لوله آزمایش ۱۵ میلی لیتری درب دار ورتکس شد. درب لوله بسته شد و به مدت ۲۰ دقیقه در معرض

کیفیت روغن را بر اساس آن در ضمن مراحل تولید، نگهداری و فروش محصول بکرات مورد بررسی قرار داده اند. عدد پراکسید نشان دهنده میزان کل ترکیبات پراکسیدی تحت عنوان محصولات اولیه اکسایش لیپیدی است (۱۷). عدد کربنیل (Carbonyl value, CV) نمادی کمی از میزان تولید آن دسته از محصولات ثانویه اکسایش لیپیدی مانند آلدئیدها و کتونهاست (۱۵) که تعیین آنها در روغنهای سرخ کردنی حائز اهمیت فراوانی است، چرا که این ترکیبات غالباً در بروز طعمهای تند و ناخوشایند شرکت داشته، ارزش تغذیه ای مواد غذایی سرخ شده را بشدت تحت تأثیر قرار می دهند (۴). تعیین ترکیبات قطبی (Total polar compounds, TPC) یکی از مطمئن ترین روشهای ارزیابی روغنهای چربیها طی فرایند سرخ کردن است که در سراسر جهان مورد پذیرش قرار گرفته است (۱۰). تحقیقات نشان داده است این دسته از ترکیبات حائز بیشترین آثار سمی روی حیوانات آزمایشگاهی بوده اند (۱۶). هدف از این پژوهش، بررسی و مقایسه پایداری روغنهای سرخ کردنی تولید شده در ایران در حین فرایند سرخ کردن بر مبنای آزمونهایی است که دو ویژگی اساسی خصوصیات حسی محصول و ایمنی مصرف کننده را مد نظر قرار می دهند.

مواد و روش ها

مواد اولیه: شش نمونه روغن سرخ کردنی داخلی، یک نمونه روغن سرخ کردنی خارجی و یک نمونه روغن غیر سرخ کردنی آفتابگردان از بازار محلی تهیه و تا زمان آزمون در تاریکی و دمای یخچال نگهداری شدند. حلالها و مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه آنالیتیکال از شرکتهای مرک آلمان و سیگمای انگلستان خریداری گردیدند.

فرایند سرخ کردن: سیب زمینیها پوست گیری و پس از برش خوردن به قطعات مکعبی شکل (۳/۵ × ۰/۵ × ۷/۰ سانتیمتر) تا زمان اجرای فرایند سرخ کردن در آب غوطه ور شدند. دو لیتر روغن به دستگاه سرخ کن (Kenwood DF280) منتقل و دمای آن به ۱۷۰ درجه سانتیگراد رسانده شد. هر بار ۲۰ گرم سیب زمینی به مدت ۱۵ دقیقه سرخ شد. عملیات سرخ کردن ۷ روز پی در پی و هر روز ۸ ساعت به طول انجامید. در انتهای هر ۴ ساعت طی ۳ روز اول و سپس هر ۸ ساعت، ۳۰ گرم روغن از سرخ کن برداشته

قطبی به کمک فرمول $(W-W_1)/W \times 100$ محاسبه شد که در آن W و W_1 به ترتیب اوزان نمونه روغن و ترکیبات غیرقطبی بر حسب میلی گرم می باشند (۱۸).

تجزیه و تحلیل آماری: تمام اندازه گیریها در سه تکرار انجام و نتایج در قالب طرح بلوکهای کامل تصادفی تجزیه واریانس گردید. میانگین صفات با نرم افزار آماری MSTATC و بر اساس آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح ۵ درصد مقایسه شدند. به منظور برازش دهی منحنی های مربوطه از نرم افزار EXCEL استفاده شد.

نتایج و بحث

روند تغییرات عدد پراکسید هشت نمونه روغن مورد آزمایش طی فرایند سرخ کردن در جدول (۱) نشان داده شده است. تمام نمونه های روغن پیش از شروع فرایند سرخ کردن دارای عدد پراکسید کمتر از ۲/۵ میلی اکی والان گرم بر کیلوگرم بودند. بر طبق مکانیسم شناخته شده اکسایش چربیها و روغنهای خوراکی مشتمل بر مراحل آغازین، انتشار و پایانی، پراکسیدها تحت شرایط معمول نگهداری در محدوده ای از زمان به نام دوره القا (Induction period) به صورت نمایی افزایش می یابند و سپس به دلیل عدم ثبات می شکنند و منحنی تغییرات آنها در طول زمان دچار روندی نزولی می گردد. منحنی تغییرات ترکیبات پراکسیدی طی دوره القا ابتدا به صورت خطی با شیبی مثبت و ملایم است اما با گذشت زمان به یکباره متحمل تغییرات افزایشی شدیدی می گردد

دمای 40°C قرار گرفت. پس از خنک کردن لوله، ۸ میلی لیتر محلول پتاس ۲ درصد (در ۲- پروپانول) به آن اضافه گردید. لوله آزمایش به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق و شتاب ثقل 2000g سانتریفوژ شد. جذب لایه فوقانی در طول موج ۴۲۰ نانومتر در مقابل شاهدی که حاوی تمام معرفها به استثنای محلول استاندارد یا محلول روغن بود اندازه گیری شد. عدد کربنیل بر حسب میکرو مولهای ۲ و ۴- دکادی انال بر گرم نمونه روغن گزارش شد (۴)، (۵).

اندازه گیری ترکیبات قطبی: یک گرم سیلیکاژل ۶۰ آماده سازی شده بر طبق روش شولت تحت فشار به فضای میان دو گلوله پشم پنبه ای موجود در یک نوک سمپلر ۵ میلی لیتری (۱۵ سانتیمتر طول) به عنوان ستون کروماتوگرافی هدایت شد. پانصد میلی گرم نمونه روغن به یک ارلن ۵ میلی لیتری منتقل گردید. سپس ۴ میلی لیتر تولوئن به آن اضافه شد و پس از انحلال کامل با تولوئن به حجم رسانده شد. زیر هودی با سیستم تهویه مناسب، یک میلی لیتر از این محلول به بالای نوک سمپلری که نوک آن به فاصله یک میلی متر بالاتر از سطح سینی آلومینیومی جمع آوری کننده محتویات ستون ثابت شده بود، منتقل و سپس محتویات آن به ترتیب با ۱/۰، ۳/۵ و ۳/۵ میلی لیتر حلال شسته شد. پس از حدود ۱۵ دقیقه، انتهای نوک سمپلر با ۵۰۰ میکرولیتر تولوئن شسته شد. حلال با هوای خشک تحت فشار تبخیر گردید. به منظور تسریع عمل تبخیر، سینی آلومینیومی جمع آوری کننده محتویات ستون روی هات پلیت ۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. پس از توزین، درصد وزنی ترکیبات

جدول (۱) عدد پراکسید روغنهای مورد آزمایش طی فرایند سرخ کردن

زمان (ساعت)	نمونه روغن						
	A	B	C	D	E	F	خارجی
۰	۱/۵۸±۰/۰۷	۱/۴۶±۰/۴۹	۱/۴۱±۰/۱۴	۰/۶۲±۰/۱۵	۱/۲۸±۰/۱۷	۲/۴۸±۰/۰۳	۱/۷۸±۰/۰۳
۴	۱/۵۹±۰/۱۵	۲/۰۲±۰/۱۶	۲/۲۹±۰/۹۹	۲/۶۵±۰/۳۳	۱/۹۱±۰/۰۷	۳/۵۳±۰/۰۰	۲/۱۷±۰/۰۷
۸	۱/۷۸±۰/۲۱	۵/۰۲±۱/۰۷	۳/۱۷±۲/۱۰	۴/۱۹±۰/۶۳	۲/۳۹±۰/۸۱	۵/۲۰±۰/۱۰	۲/۵۸±۰/۰۸
۱۲	۱/۹۰±۰/۰۶	۶/۱۱±۱/۳۷	۳/۰۵±۲/۱۰	۵/۲۳±۰/۳۰	۳/۶۵±۱/۳۱	۴/۶۴±۰/۱۱	۲/۸۹±۰/۰۵
۱۶	۲/۴۵±۰/۰۱	۴/۷۷±۰/۲۹	۲/۹۴±۲/۲۱	۴/۰۸±۰/۴۰	۲/۹۷±۰/۲۶	۴/۵۶±۰/۰۳	۳/۹۰±۰/۰۷
۲۰	۲/۸۸±۰/۱۲	۳/۹۰±۰/۶۳	۲/۰۲±۱/۰۴	۴/۱۰±۰/۰۳	۲/۳۲±۰/۰۱	۴/۳۳±۰/۰۶	۳/۰۲±۰/۸۴
۲۴	۲/۷۱±۰/۱۱	۳/۶۳±۰/۶۷	۱/۱۱±۰/۱۲	۳/۶۵±۰/۱۶	۲/۰۹±۰/۱۱	۴/۱۹±۰/۵۴	۳/۰۹±۰/۰۹
۳۲	۳/۲۱±۰/۱۰	۳/۷۲±۰/۷۱	۱/۶۷±۰/۱۹	۲/۹۵±۰/۲۳	۱/۹۷±۰/۰۷	۴/۴۶±۰/۲۲	۲/۷۶±۰/۱۲
۴۰	۲/۹۰±۰/۰۶	۳/۲۲±۰/۰۰	۱/۴۵±۰/۳۸	۳/۰۵±۰/۰۵	۲/۰۲±۰/۰۷	۴/۶۹±۰/۰۲	۲/۴۱±۰/۱۲
۴۸	۲/۸۴±۰/۰۱	۳/۸۷±۱/۴۴	۱/۲۰±۰/۰۱	۲/۶۳±۰/۲۰	۱/۸۹±۰/۱۷	۳/۴۸±۰/۱۱	۲/۳۲±۰/۱۵
۵۶	۲/۷۱±۰/۱۱	۳/۹۱±۰/۲۱	۱/۷۵±۰/۰۰	۲/۱۰±۰/۴۸	۱/۹۵±۰/۵۸	۱/۵۸±۱/۷۰	۲/۳۶±۰/۰۴

میزان تغییر عدد کربنیل هشت نمونه روغن مورد آزمایش طی فرایند سرخ کردن در جدول (۲) درج شده است. عدد کربنیل روغنهای مورد آزمایش پیش از فرایند سرخ کردن حداقل ۷/۷۶ (روغن B) و حداکثر ۲۲/۸۰ (روغن آفتابگردان) میکرومول بر گرم بود. به گزارش وایت در سال ۱۹۹۵، عدد کربنیل روغنهایی که بخوبی تصفیه شده باشند، حداکثر ۵/۰ تا ۲ میکرومول بر گرم می باشد (۲۳). عدد کربنیل روغن آفتابگردان تقریباً تا ۲۰ ساعت سرخ شدن با شیبی ملایم و سپس بسرعت افزایش پیدا کرد، و سرانجام پس از ساعت چهارم متحمل تغییرات نزولی گردید. بررسیها نشان داده است ترکیبات کربنیل طی فرایند حرارتی روغنهای سرخ کردنی ابتدا افزایش یافته، به میزان بیشینه ای می رسند و سپس تا انتهای فرایند کاهش پیدا می کنند. روند نزولی تغییرات عدد کربنیل به تجزیه احتمالی ترکیبات کربنیل طی زمان طولانی عملیات حرارتی نسبت داده شده است (۳). عدد کربنیل روغن C تا ساعت ۴۸ بتدریج افزایش پیدا کرد و در ساعت ۵۶ به اوج مقدار خود رسید. عدد کربنیل روغن E تا ساعت ۳۲ بتدریج و سپس به طور ناگهانی تا ساعت ۴۰ افزایش و متعاقباً کاهش پیدا کرد. این روند در خصوص روغنهای D و B به ترتیب در ساعت‌های ۲۰ و ۲۴ مشاهده گردید. نکته جالب توجه در خصوص روغنهای A، F و خارجی آن بود که عدد کربنیل آنها تا انتهای فرایند سرخ کردن با شیبی ملایم افزایش پیدا کرد و منحنی تغییرات آنها در طول زمان متحمل هیچگونه شکستگی ای نشد.

(۸). چنین روند منظمی متشکل از دوره القای قابل تشخیص و بسط یافته تا انتهای فرایند سرخ کردن در خصوص هیچیک از روغنهای مورد آزمایش مشاهده نگردید. نمونه های روغن به طور متوسط طی صفر تا ۸ - ۱۲ ساعت ابتدایی فرایند سرخ کردن متحمل افزایش میزان پراکسید و سپس کاهش نامنظم آن گردیدند. نتایج تحقیق ماتیوس در خصوص بررسی کارایی چهار نمونه روغن سرخ کردنی مختلف نیز مؤید چنین یافته ای است (۱۵). علاوه بر این، تمام نمونه های روغن طی فرایند سرخ کردن فاقد عدد پراکسید بیش از ۶/۶۱ میلی اکسی والان گرم بر کیلوگرم بودند که این پایین تر از حد ۱۰ میلی اکسی والان گرم بر کیلوگرم در خصوص روغنهای خوراکی است (۱۵). بنابراین، با وجود آن که اندازه گیری عدد پراکسید غالباً ابزار مفیدی برای بررسی پایداری اکسایشی روغن‌ها و چربیهای خوراکی در شرایط معمول نگهداری است، اما استفاده از این روش تحت شرایط فرایند سرخ کردن مواد غذایی چندان کارایی ندارد زیرا پراکسیدها در معرض دماهای بالای فرایند بسرعت می شکنند و در حین خنک شدن روغن که به طور متناوب صورت می پذیرد، مجدداً تشکیل می شوند (۱). فریچ نیز تعیین عدد پراکسید را ابزار مناسبی برای ارزیابی روغنهای سرخ کردنی طی عملیات سرخ کردن ندانست (۹). در مجموع، عدد پراکسید قادر نیست میزان واقعی تخریب روغن طی فرایند سرخ کردن را نشان دهد و به عنوان شاخصی برای این منظور توصیه نمی شود.

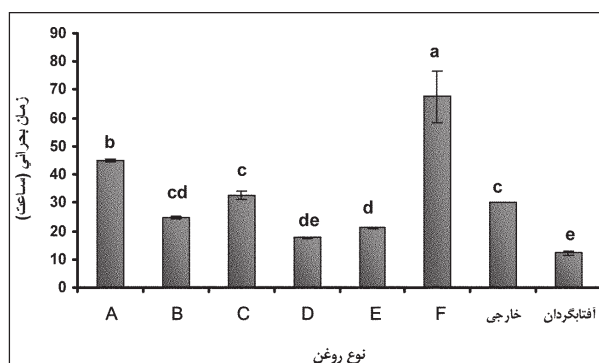
جدول (۲) عدد کربنیل روغنهای مورد آزمایش طی فرایند سرخ کردن

زمان (ساعت)	A	B	C	D	E	F	خارجی	آفتابگردان
۰	۹/۹۸±۰/۳۰	۷/۷۶±۰/۰۰	۹/۲۰±۰/۰۰	۱۲/۶۱±۰/۳۰	۹/۸۳±۰/۰۰	۱۴/۷۰±۱/۲۰	۱۸/۵۰±۱/۴۰	۲۲/۸۰±۰/۵۰
۴	۱۳/۷۲±۱/۴۰	۱۷/۲۳±۱/۴۰	۱۶/۳۰±۲/۵۰	۲۵/۳۴±۱/۲۰	۱۳/۹۸±۳/۵۰	۲۱/۱۳±۳/۴۰	۱۹/۰۰±۰/۸۰	۲۹/۱۰±۴/۲۰
۸	۱۸/۲۸±۱/۳۰	۲۳/۵۴±۲/۸۰	۲۳/۴۶±۵/۰۰	۲۷/۵۵±۱/۱۰	۱۳/۹۲±۰/۲۰	۲۴/۸۰±۵/۰۰	۲۰/۷۰±۰/۷۰	۴۵/۹۰±۵/۰۰
۱۲	۲۷/۷۷±۳/۱۰	۲۷/۵۵±۴/۱۰	۱۷/۹۰±۱۰/۱۰	۳۰/۸۵±۰/۴۰	۲۸/۰۳±۰/۶۰	۲۶/۹۷±۶/۴۰	۲۲/۴۰±۱/۱۰	۴۲/۰۰±۱/۶۰
۱۶	۲۹/۳۹±۰/۱۰	۳۱/۹۰±۶/۷۰	۱۲/۳۷±۱۵/۲۰	۴۱/۸۲±۱/۱۰	۴۱/۱۴±۰/۶۰	۲۶/۳۳±۴/۲۰	۲۴/۸۵±۰/۳۰	۷۲/۲۰±۱/۴۰
۲۰	۲۸/۷۵±۲/۲۰	۳۵/۹۶±۲/۵۰	۱۳/۰۰±۱۰/۳۰	۶۱/۳۱±۳/۹۰	۴۱/۳۰±۰/۹۰	۲۷/۲۵±۳/۷۰	۲۹/۳۰±۱/۱۰	۷۴/۱۰±۱/۵۰
۲۴	۳۵/۰۳±۰/۰۰	۵۰/۵۲±۲/۴۰	۱۳/۷۰±۵/۴۰	۵۵/۸۵±۲/۰۰	۵۶/۵۷±۵/۱۰	۲۷/۴۰±۴/۹۰	۳۵/۰۵±۳/۶۰	۱۰۶/۸۹±۷/۲۰
۳۲	۳۹/۶۰±۹/۹۰	۳۵/۸۶±۱/۱۰	۴۳/۲۰±۱۱/۳۰	۴۶/۴۸±۰/۸۰	۶۱/۲۶±۱/۹۰	۲۹/۳۱±۶/۶۰	۵۶/۱۵±۰/۴۰	۲۱۴/۶۵±۲/۶۰
۴۰	۴۰/۹۲±۲/۲۰	۴۳/۹۰±۵/۳۰	۸۳/۴۵±۰/۴۱	۴۷/۵۶±۲/۹۰	۱۲۳/۴۵±۳/۷۰	۲۸/۰۱±۱/۲۰	۷۳/۰۰±۱/۵۰	۳۶۱/۷۵±۱۳/۳۰
۴۸	۵۴/۹۲±۰/۴۰	۴۲/۵۹±۱۶/۷۰	۱۱۶/۶۱±۷۴/۷۰	۶۵/۹۶±۳/۸۰	۴۲/۵۳±۱/۰۰	۳۱/۲۸±۶/۱۰	۸۰/۸۵±۱/۶۰	۳۲۲/۶۰±۱۴/۹۰
۵۶	۷۰/۹۷±۱/۸۰	۲۵/۸۵±۷/۷۰	۳۹۵/۴۳±۴/۶۰	۸۶/۷۵±۵/۰۰	۳۸/۸۵±۰/۹۰	۳۹/۶۴±۱/۳۰	۸۳/۵۰±۲/۲۰	۲۳۳/۲۰±۲۸/۲۰

میزان ترکیبات قطبی روغنهای سرخ کردنی مورد آزمایش طی فرایند سرخ کردن در جدول (۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، میزان ترکیبات قطبی نمونه های مختلف پیش از فرایند سرخ کردن از ۳۵/۳ تا ۹۹/۱۰ درصد متغیر بود. ترسیم میزان ترکیبات قطبی در مقابل زمان سرخ کردن نشان داد میزان این شاخص در خصوص تمام نمونه های روغن به صورت خطی با زمان تغییر می کند (جدول ۴). شیب تغییرات ترکیبات قطبی در طول فرایند سرخ کردن (پارامتر a)، معیاری از میزان پایداری نمونه بود، به طوری که ارقام بزرگتر به منزله میزان بیشتر تولید ترکیبات قطبی در طول زمان و به تبع آن پایداری کمتر می باشد. همان طور که در جدول (۴) مشاهده می شود، بیشترین و کمترین شیب تغییرات ترکیبات قطبی به ترتیب به روغنهای آفتابگردان و D تعلق داشت. پس از روغن D، به ترتیب روغنهای F و C به طور معنی داری نسبت به تشکیل ترکیبات قطبی از خود مقاومت نشان دادند. روغنهای A و B به ترتیب در رتبه های بعدی قرار گرفتند و روغن E فاقد هرگونه تفاوت معنی داری با آنها بود. همان طور که مشاهده می شود، روغن سرخ کردنی خارجی از دیدگاه آماری همانند روغنهای B و E رفتار کرد.

تعیین ترکیبات قطبی به منظور کنترل روغنهای سرخ کردنی طی فرایند سرخ کردن در سراسر جهان مورد قبول واقع شده است و بسیاری از کشورها بیشترین حد پذیرفته آن را ۲۴ تا ۲۷ درصد اعلام نموده اند (۶، ۱۰). بر این اساس، زمان لازم برای رسیدن به حد بحرانی ۲۵ درصد ($C_{T, PC}$) طی فرایند سرخ کردن مورد

بر اساس استاندارد ملی کشور ژاپن، چنانچه عدد کربنیل روغن سرخ کردنی طی فرایند سرخ کردن به عدد بحرانی ($C_{T, CV}$) ۵۰ میکرومول بر گرم برسد، آن روغن غیر قابل مصرف قلمداد می گردد (۱۲). همان طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، روغنهای F و آفتابگردان به ترتیب بهترین و بدترین نمونه های روغن از این نظر تشخیص داده شدند. روغن A در رتبه دوم از دیدگاه کمیت یاد شده قرار گرفت. روغنهای C و خارجی که هیچ تفاوت معنی داری با یکدیگر نداشتند و سپس روغنهای B، D و E که از دیدگاه آماری یکسان رفتار کردند، حائز کیفیتی بینابینی از این نظر بودند. ذکر آن ضروری است که تنه های روغن D در بین روغنهای سرخ کردنی مورد آزمایش فاقد هرگونه تفاوت معنی داری با روغن غیر سرخ کردنی آفتابگردان بود.



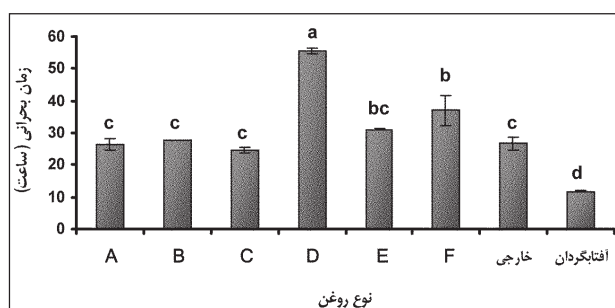
شکل (۱) زمان بحرانی روغنهای مورد آزمایش از نظر تولید ترکیبات کربنیل. ستونهای دارای حروف مشترک از لحاظ آماری تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند (آزمون دانکن $P < 0.05$).

جدول (۳) درصد ترکیبات قطبی روغنهای مورد آزمایش طی فرایند سرخ کردن

زمان (ساعت)	نمونه روغن						
	A	B	C	D	E	F	خارجی
۰	۴/۱۶±۰/۲۰	۷/۷۶±۰/۵۴	۸/۵۴±۰/۱۷	۴/۷۷±۱/۱۰	۱۰/۹۹±۰/۳۲	۷/۴۷±۰/۲۷	۳/۳۵±۰/۲۶
۴	۵/۲۲±۰/۰۶	۹/۲۵±۱/۲۰	۱۰/۳۵±۰/۵۶	۵/۱۹±۱/۴۰	۱۳/۸۳±۰/۴۷	۱۰/۱۰±۰/۶۳	۵/۰۷±۰/۸۲
۸	۸/۸۱±۰/۲۰	۱۱/۷۳±۰/۷۰	۱۲/۱۷±۰/۳۰	۶/۶۷±۰/۱۶	۱۶/۲۵±۰/۴۵	۱۲/۹۸±۰/۹۳	۶/۵۴±۰/۲۷
۱۲	۱۳/۰۴±۰/۱۳	۱۲/۹۱±۱/۰۰	۱۳/۷۵±۰/۱۰	۶/۳۲±۱/۶۰	۱۹/۰۲±۰/۱۱	۱۲/۳۸±۰/۶۵	۱۰/۰۹±۰/۶۰
۱۶	۱۶/۲۹±۰/۸۰	۱۹/۹۴±۰/۹۰	۱۵/۳۳±۰/۴۰	۸/۲۱±۱/۴۰	۱۶/۸۹±۰/۱۳	۱۲/۲۶±۱/۰۰	۱۴/۴۹±۰/۰۰
۲۰	۱۹/۵۴±۰/۷۰	۱۸/۳۵±۰/۲۰	۱۹/۹۴±۰/۸۱	۱۲/۲۵±۱/۶۰	۲۱/۱۱±۰/۲۵	۱۶/۳۸±۰/۰۷	۱۸/۰۳±۱/۰۰
۲۴	۲۰/۹۷±۱/۸۳	۲۱/۷۶±۱/۱۰	۲۴/۵۶±۰/۴۰	۱۳/۹۰±۰/۲۷	۱۸/۳۳±۰/۰۰	۱۹/۸۰±۰/۵۴	۲۳/۲۲±۰/۱۰
۳۲	۳۰/۶۹±۰/۱۹	۲۶/۳۲±۰/۸۰	۳۰/۸۰±۱/۴۰	۱۸/۴۰±۰/۵۴	۲۷/۴۸±۰/۱۰	۲۳/۳۶±۰/۳۷	۳۲/۲۷±۰/۸۰
۴۰	۲۹/۱۴±۰/۱۴	۴۰/۸۵±۱/۷۰	۳۱/۵۵±۰/۴۰	۲۱/۷۹±۰/۲۷	۲۳/۸۲±۰/۱۰	۲۳/۲۸±۰/۲۰	۳۸/۳۱±۰/۲۰
۴۸	۳۷/۵۳±۰/۰۰	۴۷/۵۴±۱/۱۳	۳۵/۰۵±۱/۰۰	۲۱/۲۳±۰/۲۵	۵۰/۷۱±۰/۴۰	۲۸/۹۰±۰/۹۴	۴۲/۳۴±۰/۹۰
۵۶	۴۹/۸۳±۰/۱۲	۵۳/۱۰±۰/۱۰	۴۳/۲۱±۰/۵۴	۲۵/۶۲±۱/۳۰	۵۶/۲۴±۰/۱۰	۳۹/۷۰±۰/۸۹	۴۶/۲۸±۱/۹۰

جدول (۴) پارامترهای معادله خطی برازش یافته بر داده های میزان ترکیبات قطبی روغنهای سرخ کردنی طی فرایند سرخ کردن به انضمام ضرایب تعیین آنها. ارقام دارای حروف مشترک در هر ستون از لحاظ آماری تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند (آزمون دانکن $P < 0.05$)

نمونه روغن	$y = ax + b$		R^2
	a	b	
روغن A	0.765 ± 0.008 c	$3/296 \pm 0.953$ bc	0.968
روغن B	0.846 ± 0.006 b	$4/500 \pm 0.507$ b	0.959
روغن C	0.720 ± 0.012 d	$7/651 \pm 0.254$ a	0.977
روغن D	0.404 ± 0.014 f	$3/582 \pm 1/091$ bc	0.958
روغن E	0.829 ± 0.048 bc	$7/201 \pm 0.331$ a	0.913
روغن F	0.503 ± 0.003 e	$7/895 \pm 0.597$ a	0.930
خارجی	0.843 ± 0.016 b	$1/718 \pm 0.586$ c	0.984
آفتابگردان	$1/529 \pm 0.079$ a	$7/365 \pm 1/310$ a	0.989



شکل (۲) زمان بحرانی روغنهای مورد آزمایش از نظر تولید ترکیبات قطبی. ستونهای دارای حروف مشترک از لحاظ آماری تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند (آزمون دانکن $P < 0.05$).

زمانهای بحرانی به طور متوسط بیش از ۵۰ ساعت است (۱۱)، اما میزان این کمیت در خصوص روغنهای سرخ کردنی تولید شده در ایران به طور متوسط ۳۴ ساعت بود که این حاکی از پایداری نسبتاً کمتر روغنهای سرخ کردنی داخلی است.

محاسبه قرار گرفت و نمونه های مربوطه برحسب آن با یکدیگر مقایسه شدند. همان طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، روغن آفتابگردان دارای کمترین زمان بحرانی بود که این حاکی از تفاوت غیر قابل انکار روغنهای سرخ کردنی با انواع غیر سرخ کردنی است. روغنهای D و F به ترتیب بهترین روغنهای سرخ کردنی مورد آزمایش از این نظر بودند. روغنهای A، B، C و خارجی حائز هیچگونه تفاوت معنی با یکدیگر نبوده، در رتبه بعدی قرار گرفتند. روغن E حداقل روغنهای F و خارجی از نظر میزان ترکیبات قطبی تشخیص داده شد. ماتئوس در تحقیقی میزان ترکیبات قطبی روغنهای سرخ کردنی پس از ۷۰ ساعت سرخ کردن را ۱۴ درصد گزارش کرد که این نشان از مقاومت بالای روغنهای سرخ کردنی مورد آزمایش به تولید ترکیبات قطبی داشت (۱۵). نتایج بررسیهای سایر محققین در این خصوص نیز نشان دهنده

جدول (۵) مقایسه روغنهای مورد آزمایش برحسب دو کمیت بحرانی عدد کرنیل و میزان ترکیبات قطبی. ارقام دارای حروف مشترک از لحاظ آماری تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند (آزمون دانکن $P < 0.05$)

نمونه روغن	کمیتهای بحرانی و ارقام استاندارد شده آنها				میانگین کمیتهای بحرانی استاندارد شده
	$Z (C_T, PC)$	C_T, PC	$Z (C_T, CV)$	C_T, CV	
روغن A	-0.299	26/356	0.765	44/982	0.233 ab
روغن B	-0.189	27/736	-0.374	24/728	0.282 ab
روغن C	-0.428	24/744	0.072	32/663	-0.178 ab
روغن D	2/035	55/538	-0.769	17/707	0.633 ab
روغن E	0.074	31/027	-0.583	21/021	-0.255 ab
روغن F	0.552	37/000	2/041	67/66	1/297 a
خارجی	-0.272	26/695	-0.071	30/122	-0.172 ab
آفتابگردان	-1/472	11/695	-1/081	12/162	-1/276 b

به نوبه خود حائز وضعیت نسبتاً مطلوبی حسب صرفاً یکی از دو شاخص کیفی مربوطه بودند اما نظر به لحاظ همزمان هر دو شاخص کیفی یاد شده هیچگونه تفاوت معنی داری بین آنها و روغن غیر سرخ کردنی آفتابگردان مشاهده نگردید. به طور قطع، نتایج این پژوهش حاکی از وضعیت متأسفانه نامناسب کیفیت روغنهای سرخ کردنی تولید شده در سطح کشور است که توجه بیش از پیش دست اندرکاران صنعت روغن و چربیهای خوراکی را در این خصوص می طلبد.

به منظور مقایسه و رتبه بندی نهایی روغنهای سرخ کردنی مورد آزمایش، زمانهای بحرانی مربوط به دو شاخص کیفی عدد کربنیل و ترکیبات قطبی بر طبق رابطه آماری $z = (x_i - \bar{x}) / \sigma$ استاندارد شدند که در آن z عدد استاندارد شده، x_i عدد کربنیل یا میزان ترکیبات قطبی، $\bar{x}$ میانگین و σ انحراف معیار اعداد می باشند. شاخصهای کیفی استاندارد شده و مقایسه آماری میانگینهای آنها در جدول (۵) درج گردیده است. همان طور که مشاهده می شود، تنها روغن F تحت شرایط آزمایش از کیفیت نسبی لازم برای روغنهای سرخ کردنی برخوردار بود و سایر نمونه ها گرچه هر یک

منابع

1. Augustin, M.A., and S.K. Berry. 1983. Efficacy of the antioxidants BHA and BHT in palm olein during heating and frying. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 60: 1520-1522.
2. Clark, W.T., and G.W. Serbia. 1991. Safety aspects of frying fats and oils. *Food Technology*, 45: 84-89, 94.
3. Danowska-Oziewicz, M., and M. Karpinska-Tymoszczyk. 2005. Quality changes in selected frying fats during heating in a model system. *Journal of Food Lipids*, 12: 159-168.
4. Endo, Y., C.M. Li, M. Tagiri-Endo, and K. Fugimoto. 2001. A modified method for the estimation of total carbonyl compounds in heated and frying oils using 2-propanol as a solvent. *Journal of the American Oil Chemists, Society*, 10: 1021-1024.
5. Farhoosh, R., and S.M.R. Moosavi. 2006. Determination of carbonyl value in rancid oils: a critical reconsideration. *Journal of Food Lipids*, 13: 298-305.
6. Firestone, D., R.F. Stier, and M. Blumenthal. 1991. Regulation of frying fats and oils. *Food Technology*, 45: 90-94.
7. Firestone, D. 1993. Worldwide regulation of frying fats and oils. *Inform*, 4: 1366-1371.
- Frankel, E.N. 1998. *Lipid oxidation*. The Only Press, Dundee, Scotland.
8. Fritsch, C.W. 1981. Measurement of frying fat deterioration. *Journal of the American Oil Chemists, Society*, 58: 272-274.
9. Gertz, C. 2000. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102: 566-572.
10. Gil, B., Y.J. Cho, and S.H. Yoon. 2004. Rapid determination of polar compounds in frying fats and oils using image analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 37: 657-661.
11. Hara, S., E. Ogawa, and Y. Totani. 2006. Evaluation of heat-deteriorated oils. I. TLC-FID method for determining polar compounds content. *Journal of Oleo Science*, 55: 167-172.

13. Innawong, B., P. Mallikarjunan, and J.E. Marcy. 2004. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 37: 35-41.
14. Kazemi, S., N. Wang, M. Ngadi, and S. Prasher. 2005. Evaluation of frying oil quality using VIS/NIR hyperspectral analysis. *Agricultural Engineering International (the CIGR Ejournal)*, Manuscript FP 05 001. Vol. VII. September.
15. Matthaus, B. 2006. Utilization of high-oleic rapeseed oil for deep-fat frying of French fries compared to other commonly used edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108: 200-211.
16. Pantzaris, T.P. 1998. Comparison of monounsaturated and polyunsaturated oils in continuous frying. *Grasas Aceites*, 49: 319-325.
17. Saad, B., W.T. Wai, B.P. Lim, and M.I. Saleh. 2006. Flow injection determination of peroxide value in edible oils using triiodide detector. *Analytica Chimica Acta*, 565: 261-270.
- Schulte, E. 2004. Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 772-776.
18. Shantha, N.C., and E.A. Decker. 1994. Rapid, Sensitive, Iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International*, 77: 421-424.
19. Stier, R.F. 2004. Tests to monitor quality of deep-fat frying fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 766-771.
20. Tyagi, V.K., and A.K. Vasishta. 1996. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists- Society*, 73: 499-506.
20. Varela, G., and B. Ruiz-Roso. 1992. Some effects of deep frying on dietary fat intake. *Nutrition Reviews*, 50: 256-262.
21. White, P.J. 1995. Analyses for conjugated diene, anisidine and carbonyl values, in *Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods*, K. Warner and N.A.M. Eskin (eds). Champaign, IL, American Oil Chemists, Society, pp. 159-178.

A Study on the Stability of Frying Oils Produced in Iran during Frying Process

R. Farhoosh – M.R. Moosavi – A. Sharif¹

Abstract

In this research, the stability of six frying oil samples produced in Iran (A to F oils) compared to an imported frying oil sample and a sunflower oil sample was investigated during the frying process. It was characterized that the peroxide value can not show the actual amount of the oil deterioration during the frying process, and it is not considered to be a suitable criterion in this regard. Prior to the frying process, Carbonyl value of the frying oil samples ranged from 7.76 $\mu\text{mol/g}$ (B oil) to 18.50 $\mu\text{mol/g}$ (imported oil). In terms of the critical content of carbonyl value ($C_{T, CV}$), F and D oils recognized to be the best and the worst frying oil samples, respectively. Prior to the frying process, total polar compounds content was between 3.35 and 10.99%. In terms of the critical content of total polar compounds ($C_{T, PC}$), D and F oils were the best ones, respectively, and then the others with the same statistical value. Simultaneous calculations based on the two mentioned critical quantities showed that only F oil had the necessary quality for frying oil samples relative to the sunflower oil sample. Although there was a relatively good status for the other frying oil samples only in terms of one of the two criteria mentioned above, simultaneous investigation of the frying oil samples based on $C_{T, CV}$ and $C_{T, PC}$ showed that there is unfortunately no statistically significant difference between them and the sunflower oil.

Key words: Frying oil, peroxide value, carbonyl value, polar compounds, stability