

## ارزیابی زمان دورریزی روغن کانولا بر اساس شاخص‌های اکسایشی طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی

مهدی کاویانی<sup>۱</sup>، راضیه نیازمند<sup>۲\*</sup>، مصطفی شهیدی نوقابی<sup>۲</sup>

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد واحد دامغان

۲- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی

\* نویسنده مسئول (r.niazmand@rifst.ac.ir)

### چکیده

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۵/۱۶

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۳/۰۶

#### واژه‌های کلیدی

اسیدهای چرب آزاد

پراکسید

ترکیبات قطبی کل

ترکیبات کربونیل

عدد دی‌ان مزدوج

استفاده مکرر از روغن‌های سرخ کردنی به دلیل انجام واکنش‌های هیدرولیزی و اکسایشی پیاپی، موجب تخریب روغن شده و فراورده‌های حاصل از این واکنش‌ها سلامت مصرف کننده را به خطر می‌اندازند. در این پژوهش زمان دورریزی روغن کانولا طی ۴۰ ساعت سرخ کردن سیب‌زمینی در شرایط مختلف (دماهای ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت صفر، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از آنتی‌اکسیدان TBHQ) بر اساس شاخص‌های اکسایشی ارزیابی شد. پایداری روغن با اندازه‌گیری شاخص‌های عدد اسیدی (AV)، عدد پراکسید (PV)، عدد دی‌ان مزدوج (CDV)، عدد کربونیل (CV) و میزان ترکیبات قطبی کل (TPC) تعیین شد. نتایج نشان داد که روغن کانولا در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب پس از ۳۴/۱، ۴۰ و ۲۲/۹ ساعت سرخ کردن به بیشینه مقدار PV، CV و TPC بر اساس استانداردهای ملی و بین‌المللی رسید. با افزایش دما تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان دورریزی بر اساس شاخص‌های فوق به ترتیب تا ۲۸/۹، ۳۵/۴ و ۱۶/۴ ساعت کاهش یافت. عدد دی‌ان مزدوج روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان افزایش ۵۹۲/۱ درصدی پس از ۴۰ ساعت سرخ کردن نشان داد. این مقدار در مورد روغن کانولای حاوی ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر TBHQ به ترتیب ۷۰۶/۵ و ۷۳۸/۱ درصد بود. همچنین تفاوت معنی‌داری بین غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در افزایش زمان دورریزی مشاهده نشد.

### مقدمه

و طعم دلپذیر، مواد غذایی سرخ شده از محبوبیت بالایی در بین مصرف کنندگان برخوردار می‌باشند (Orthofer et al., 1996). نکته حائز اهمیت این است که با وجود اثرات مطلوب سرخ کردن بر ویژگی‌های حسی مواد غذایی، استفاده مکرر از روغن سرخ کردنی با هیدرولیز و اکسایش روغن در حضور حرارت و آب ماده غذایی همراه است که منجر به تخریب روغن می‌شود (Choe and Min, 2006). ترکیبات حاصل از

سرخ کردن عمیق مواد غذایی در روغن یکی از متداول‌ترین روش‌های تهیه فراورده‌های غذایی است. در این فرایند روغن به عنوان محیط انتقال حرارت عمل کرده و همچنین یکی از اجزاء اصلی مواد غذایی سرخ شده محسوب می‌شود. سرخ کردن عمیق مواد غذایی روشی سریع، آسان و کارآمد است و همچنین به دلیل جذب چربی، تشکیل پوسته، بافت ترد و عطر

شکست آن‌ها به فراورده‌های ثانویه طی مراحل بعدی اکسایش است (Farhoosh and Moosavi, 2009).

وقتی اسیدهای چرب دارای چند پیوند غیراشباع (PUFAs<sup>۵</sup>) اکسید شوند، جابجایی پیوندهای دوگانه اتفاق می‌افتد به طوری که ترکیبات دی‌ان و تری‌ان مزدوج موجود افزایش می‌یابند. این ترکیبات را می‌توان از طریق تعیین میزان جذب آن‌ها در ۲۳۲ تا ۲۳۴ نانومتر اندازه‌گیری نمود و به عنوان عدد دی‌ان مزدوج (CDV<sup>۶</sup>) گزارش نمود. این آزمون بسیار ساده است و به مقدار کمی نمونه نیاز دارد (Farhoosh and Moosavi, 2009). تعیین ترکیبات حاوی گروه کربونیل در روغن‌های حرارت دیده و سرخ کردنی جهت ارزیابی کیفیت آن‌ها بسیار مهم است چراکه این ترکیبات حاصل شکست هیدروپراکسیدها و اغلب شامل آلدئیدها و کتون‌ها می‌باشند که باعث تندی و ایجاد طعم ناخوشایند روغن و مواد غذایی سرخ شده و همچنین کاهش ارزش غذایی آن‌ها می‌شوند. غلظت ترکیبات کربونیلی را با شاخصی به نام عدد کربونیل (CV<sup>۷</sup>) نشان می‌دهند (Farhoosh et al., 2011).

طی فرایند سرخ کردن طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی منجر به تشکیل ترکیباتی با وزن مولکولی و قطبیت بالا می‌شوند. از این رو تعیین مقدار ترکیبات قطبی کل (TPC<sup>۸</sup>) به عنوان یکی از معتبرترین روش‌های ارزیابی کیفیت روغن طی سرخ کردن مطرح است که نقطه دورریزی روغن می‌تواند بر اساس آن تعیین شود (Farhoosh and Moosavi, 2009).

در پژوهش حاضر زمان دور ریزی روغن کانولا بر اساس شاخص‌های اکسایشی فوق و با توجه به استانداردهای ملی و بین‌المللی طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی (در شرایط مختلف فرایند از نظر دما و غلظت آنتی‌اکسیدان TBHQ) مورد بررسی قرار گرفت.

تخریب و تجزیه روغن، ویژگی‌های حسی و تغذیه‌ای روغن و ماده غذایی سرخ شده را تحت تاثیر قرار می‌دهند. علاوه بر این، ترکیبات سمی تولید شده طی این واکنش‌ها سلامت مصرف کننده را به خطر می‌اندازند (Rossell, 2001). استفاده مکرر از روغن سرخ کردنی روند تولید این اجزاء نامطلوب را سرعت می‌بخشد؛ از این رو تعیین زمان دورریزی روغن سرخ کردنی حائز اهمیت فراوانی است. شایان ذکر است که هر چند استفاده از آنتی‌اکسیدان‌هایی مانند ترسیوبوتیل هیدروکینون (TBHQ<sup>۱</sup>) سرعت اکسایش را کند و مدت استفاده از روغن را افزایش می‌دهد اما آن را متوقف نمی‌کند. این در حالی است که در بسیاری از کارخانه‌ها و رستوران‌ها بدون توجه به این امر، روغن به مدت طولانی مورد استفاده قرار گرفته و تنها از طریق مشاهده و تشخیص تجربی اقدام به تعویض روغن می‌شود.

میزان پیشرفت واکنش‌های اکسایشی و ارزیابی کیفیت روغن طی فرایند سرخ کردن، با اندازه‌گیری فراورده‌های حاصل از واکنش‌های تخریبی هیدرولیز و اکسایش امکان پذیر می‌باشد. طی هیدرولیز و شکست تری‌آسیل گلیسرول‌ها در حضور رطوبت ماده غذایی یا رطوبت حاصل از سایر واکنش‌های اکسایشی تخریبی، اسیدهای چرب آزاد (FFAs<sup>۲</sup>) تشکیل می‌شوند (Perkins et al., 1996; Kalapathy and Proctor, 2000). عدد اسیدی (AV<sup>۳</sup>) روغن مقدار FFAs موجود در آن را نشان می‌دهد که می‌تواند به عنوان معیاری جهت ارزیابی کیفیت روغن‌ها و چربی‌ها به کار برده شود (Manral et al., 2008; Sulieman et al., 2006). عدد پراکسید (PV<sup>۴</sup>) یکی از پرکاربردترین شاخص‌های کیفی است که مقدار کل پراکسیدهای موجود در روغن را به عنوان فراورده‌های اولیه حاصل از اکسایش نشان می‌دهد. کاهش PV پس از رسیدن به حد بیشینه آن طی مراحل ابتدایی اکسایش گزارش شده است که بیانگر ناپایدار بودن پراکسیدها و

5- Poly Unsaturated Fatty Acids  
6- Conjugated Diene Value  
7- Carbonyl Value  
8- Total Polar Compounds

1- Tert Butyl Hydro Quinone  
2- Free Fatty Acids  
3- Acid Value  
4- Peroxide Value

## مواد و روش‌ها

### مواد

روغن تصفیه شده و بدون آنتی‌اکسیدان از کارخانه نهران گل بروجن تهیه گردید. حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه آزمایشگاهی و ساخت شرکت مرک آلمان از بازار خریداری شدند. سیب زمینی (وارپته آگریا) از منطقه فریدن اصفهان خریداری شد.

### فرایند سرخ کردن

سیب زمینی‌ها پس از پوست‌گیری به صورت خلال‌هایی با اندازه  $6 \times 1 \times 1$  برش زده شدند. خلال‌ها با آب سرد شستشو و با جریان طبیعی هوا خشک شدند. عملیات سرخ کردن با استفاده از سرخ‌کن خانگی (Kenwood f 280) مجهز به ترموستات و سبد توری استیل زنگ نزن انجام شد.  $40$  گرم سیب‌زمینی برای هر دفعه سرخ کردن در نظر گرفته شد. نسبت سیب‌زمینی به روغن در کل مدت سرخ کردن ثابت بود. خلال‌های سیب زمینی به مدت  $5$  دقیقه سرخ شدند. زمان استراحت بین دو مرحله سرخ کردن  $15$  دقیقه بود. فرایند سرخ کردن برای هر تیمار طی  $5$  روز متوالی و هر روز  $8$  ساعت انجام گرفت. هر  $5$  ساعت مقدار  $50$  میلی‌لیتر روغن از سرخ‌کن برداشته شد و پس از سرد کردن تا دمای اتاق در ظروف فالتون تا زمان انجام آزمایش‌ها در فریزر  $-18$  درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. برای جبران روغن کاهش یافته بر اثر جذب و نمونه‌گیری طی سرخ کردن روغن تازه به سرخ‌کن اضافه نشد (گوهری و همکاران،  $1388$ ). فرایند سرخ کردن در دماهای  $150$ ،  $165$  و  $180$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. آنتی‌اکسیدان TBHQ در دو غلظت  $50$  و  $100$  میلی‌گرم در لیتر به روغن کانولا قبل از فرایند سرخ کردن افزوده شد. همچنین روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد.

### آزمون‌ها

عدد اسیدی بر حسب میلی‌گرم پتاس مصرفی جهت خنثی سازی اسیدهای چرب آزاد در یک گرم روغن اندازه‌گیری شد (AOCS, 1993). عدد پراکسید با روش اسپکتروفوتومتری و با استفاده از تیوسیانات

تعیین شد (Shantha & Decker, 1994). به منظور اندازه‌گیری ترکیبات دی‌ان‌مزدوج نمونه‌ها به نسبت  $1$  به  $600$  با هگزان با درجه آنالیتیکال رقیق شده و جذب آن‌ها در طول موج  $234$  نانومتر با استفاده از اسپکتروفوتومتر (Varian Cary 50، ساخت آمریکا) اندازه‌گیری شد (Saguy, 1996). عدد کربونیل با استفاده از  $2$ -پروپانول و  $2$ ،  $4$  دکادی‌انال به ترتیب به عنوان حلال و استاندارد اندازه‌گیری شده و جذب در طول موج  $420$  نانومتر تعیین گردید (Farhoosh & Moosavi, 2006; Endo et al., 2001). اندازه‌گیری ترکیبات قطبی کل با استفاده از حلال‌های ایزوهگزان و دی‌ایزوپروپیل اتر به عنوان سیستم حلال و به روش کروماتوگرافی ستونی صورت پذیرفت (Schulte, 2004).

### تجزیه و تحلیل آماری

فرایند سرخ کردن نمونه‌ها در سه تکرار و آزمون‌ها در دو تکرار انجام شد. داده‌ها با استفاده از نرم افزار SAS و بر اساس طرح کاملاً تصادفی در قالب فاکتوریل تجزیه و تحلیل شدند. میانگین‌ها بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح  $5$  درصد ( $p < 0.05$ ) مقایسه شدند. شایان ذکر است که رابطه خطی یا غیرخطی بین داده‌ها با برازش بهترین نمودار بر اساس ضریب تبیین ( $R^2$ ) بیش از  $90$  درصد به دست آمد که به علت زیاد بودن تعداد معادلات، در بخش نتایج فقط به ذکر نوع رابطه اکتفا شده است و معادلات مربوطه آورده نشده‌اند. نمودارها با نرم‌افزار Excel 2007 ترسیم و برازش گردیدند.

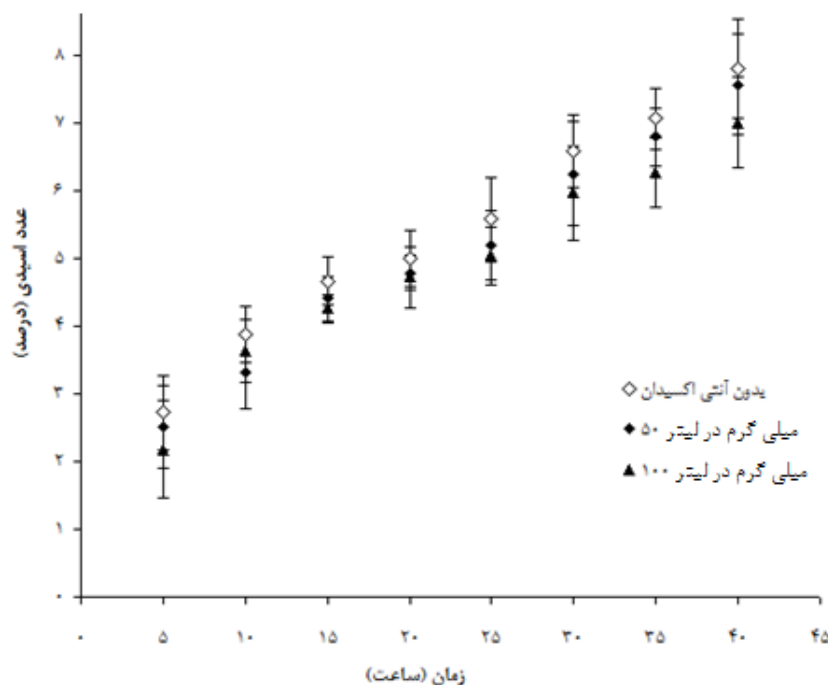
### نتایج و بحث

#### عدد اسیدی

تغییر در AV روغن کانولا طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی در دماهای مختلف در جدول ۱ آورده شده است. مقادیر زیاد FFAs نشان دهنده افزایش تخریب روغن طی فرایند سرخ کردن و همچنین پیشرفت فساد در غذای سرخ شده است. نتایج جدول ۱ حکایت از آن دارند که میزان FFAs با افزایش زمان حرارت‌دهی AV به طور خطی افزایش یافت. همچنین با افزایش دمای سرخ کردن از  $150$  به  $180$  درجه

به ذکر است که در مقالات متعدد گزارش شده است که اندازه‌گیری FFA روش مناسبی جهت تعیین امکان استفاده بیشتر از روغن سرخ کردنی نیست چراکه اسیدهای چرب آزاد حالت گذرا داشته و حتی به محض تشکیل ممکن است تبخیر شده و یا به اسیدهای چرب اکسید شده و سایر فرآورده‌ها تجزیه و تبدیل شوند (مالک، ۱۳۸۹; Sulieman et al., 2006; Al-Kahtani و Al-Harbi, 2008). (Manral et al., 2008) AV دو نوع روغن سرخ کردنی تجاری را در نقطه دورریزی ۱/۴۰ و ۲/۵۸ درصد گزارش کردند. شکل ۱ عدد اسیدی روغن کانولای بدون آنتی-اکسیدان و روغن کانولای حاوی TBHQ را طی سرخ کردن سیب زمینی نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود حضور غلظت‌های مختلف TBHQ تاثیر چندانی در جلوگیری از هیدرولیز تری آسید گلیسرول‌ها نداشت ( $p < 0.05$ ) که با نتایج Farhoosh و Tavassoli Kafrani (۲۰۱۰) همخوانی داشت.

سانتی‌گراد، درصد FFA تشکیل شده در روغن بیشتر شد اما این افزایش در زمان‌های یکسان چشمگیر نبود به طوری که با افزایش زمان سرخ کردن از صفر تا ۴۰ ساعت، AV روغن در دماهای ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۵/۱، ۵/۴ و ۶/۴ واحد افزایش یافت. بخشی از افزایش AV به هیدرولیز تری‌آسید گلیسرول‌ها و بخشی دیگر به گروه‌های کربونیل موجود در فرآورده‌های پلیمری و یا اکسایشی نسبت داده می‌شود (Kalapathy and Proctor, 2000). بر اساس استاندارد ملی ایران (۱۳۸۹) بیشینه عدد اسیدی روغن سرخ کردنی دورریز ۲ درصد می‌باشد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که AV روغن کانولا پس از ۵/۵ ساعت سرخ کردن در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به این محدوده رسید و افزایش دمای سرخ کردن به ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نقطه دورریزی روغن را به ترتیب به ۲/۱ و ۲ ساعت کاهش داد (زمان‌های دورریزی از طریق برازش نمودار خطی بدست آمدند که در اینجا آورده نشده‌اند). لازم

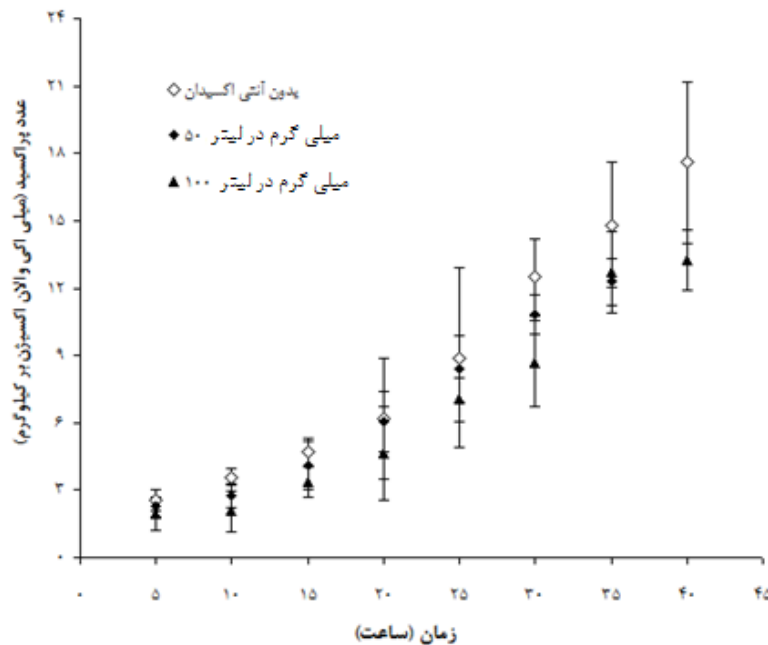


شکل ۱- تغییرات عدد اسیدی روغن کانولا تحت تاثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان TBHQ طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی. تیرک‌های رسم شده نشان دهنده انحراف استاندارد داده‌های اندازه‌گیری شده است.

## عدد پراکسید

غلظت آن از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تفاوت معنی‌داری را در PV ایجاد نکرد ( $p > 0.05$ ). استاندارد ملی ایران (۱۳۸۹) و همچنین AOAC (۱۹۹۳) بیشینه مجاز PV در روغن‌ها و چربی‌های سرخ کردنی مستعمل را ۱۰ میلی‌اکی‌والان گرم در هر کیلوگرم دانستند. بنابراین اگر PV به عنوان معیار دورریزی در نظر گرفته شود روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان مورد استفاده در پژوهش حاضر پس از گذشت ۲۸/۱ ساعت از زمان سرخ کردن باید دور ریخته شود در حالی که حضور غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر TBHQ این زمان را به ترتیب تا ۲۹/۵ و ۳۲/۸ ساعت افزایش می‌دهد. Al-Kahtani و Al-Harbi (۱۹۹۳) دو نوع روغن سرخ کردنی تجاری را در نقطه دورریزی ۱۰/۷ و ۱۵/۵ میلی‌اکی‌والان گرم در هر کیلوگرم گزارش کردند. با توجه به استانداردهای مذکور استفاده از روغن کانولا جهت سرخ کردن سیب زمینی در دماهای ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب پس از گذشت ۳۴/۱، ۲۹/۸ و ۲۸/۹ ساعت باید متوقف شده و با روغن تازه تعویض شود.

بررسی روند تغییرات عدد پراکسید (جدول ۱) نشان می‌دهد که افزایش زمان و دمای سرخ کردن با افزایش نمایی و معنی‌دار غلظت هیدروپراکسیدها همراه بود ( $p < 0.05$ ). نگاه دقیق‌تر به جدول ۱ نشان می‌دهد که افزایش دما از ۱۵۰ به ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش معنی‌دار PV روغن طی سرخ کردن شد ( $p < 0.05$ ) در حالی که بین عددهای پراکسید روغن فرایند شده در دماهای ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تفاوت محسوسی مشاهده نشد. گزارش‌ها حاکی از این مطلب است که تعیین PV جهت ارزیابی روغن‌های سرخ کردنی خیلی مناسب نیست چرا که به دلیل شکست و تشکیل مجدد هیدروپراکسیدها در مراحل بعدی اکسایش PV مستعد تغییر است (Gertz, 2000). شکل ۲ نشان می‌دهد که در حضور آنتی‌اکسیدان TBHQ نیز همانند روغن بدون آنتی‌اکسیدان PV به طور نمایی افزایش یافت. با وجود این که TBHQ با مهار رادیکال‌های آزاد منجر به کاهش سرعت تشکیل هیدروپراکسیدها در مقایسه با روغن بدون آنتی‌اکسیدان طی زمان سرخ کردن شد اما افزایش



شکل ۲- تغییرات عدد پراکسید روغن کانولا تحت تاثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان TBHQ طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی. تیرک‌های رسم شده نشان دهنده انحراف استاندارد داده‌های اندازه‌گیری شده است.

جدول ۱- تغییرات عدد اسیدی\* (درصد)، عدد پراکسید\* (میلی اکی والان اکسیژن بر کیلوگرم) و عدد دیان مزدوج\* (میلی مول بر لیتر) روغن کانولا در دماهای مختلف طی سرخ کردن عمیق سبب زمینی

زمان (ساعت)	عدد پراکسید			عدد دیان مزدوج			عدد اسیدی		
	دما (درجه سانتی گراد)			دما (درجه سانتی گراد)			دما (درجه سانتی گراد)		
	۱۸۰	۱۶۵	۱۵۰	۱۸۰	۱۶۵	۱۵۰	۱۸۰	۱۶۵	۱۵۰
۱۲/۹۲±۷/۷Ae	۱۱/۸۵±۲/۱Af	۸/۲۲±۱/۸Bc	۸/۲۲±۱/۸Bc	۷/۸۱±۰/۲۲Ad	۷/۳۱±۰/۱۱Ad	۱/۶۴±۰/۵۰Be	۷/۰۲±۰/۲۸Be	۷/۶۳±۰/۴۲Af	۱/۷۶±۰/۰۲Ae
۱/۶۴۷±۱/۸۴Ae	۱/۴۶۷±۱/۵۱Aef	۱/۱/۶۱±۲/۱Bc	۱/۱/۶۱±۲/۱Bc	۷/۰۴±۱/۴۰Ad	۷/۶۷±۰/۴۲Ac	۷/۷۱±۰/۱۶Ae	۷/۶۵±۰/۳۱Ae	۷/۷۲±۰/۴۵Ae	۷/۴۷±۰/۷۱Ad
۲۴/۵۵±۱/۷۱Ade	۲۰/۲۹±۲/۰۱ABde	۱/۶۷۰±۰/۰۶Bbc	۱/۶۷۰±۰/۰۶Bbc	۴/۵۹±۱/۳۵Ad	۷/۸۴±۰/۵۰Ac	۷/۷۱±۰/۶۷Ade	۴/۷۴±۰/۲۰Ad	۴/۲۴±۰/۲۷Ade	۴/۲۶±۰/۰۲Ac
۲۰/۲۷±۲/۶۶Ac	۲۴/۹۷±۰/۴۹Bcd	۱/۸۱۲±۱/۷۶Cbc	۱/۸۱۲±۱/۷۶Cbc	۶۰±۲/۶۶Ac	۵/۵۷±۲/۶۰Abc	۵/۳۲±۱/۰۴Ac	۵/۳±۰/۲۲Ac	۴/۶۸±۰/۲۲Bcd	۵/۳۲±۰/۱۶Bc
۲۵/۲۶±۱/۰۴Ac	۲۸/۹۵±۰/۹۷Bc	۲۰/۱/۶±۲/۰۲Cbc	۲۰/۱/۶±۲/۰۲Cbc	۹/۹۵±۱/۳۷Abc	۸/۱۶±۱/۸۷ABb	۶/۲۱±۲/۷۶Bc	۵/۷۷±۰/۴۹Ac	۵/۳۲±۰/۲۰Ac	۴/۷۷±۰/۲۴Bc
۳۹/۹۰±۲/۶Ac	۳۷/۳۷±۲/۲Bc	۲۹/۹۲±۱/۳۲Bb	۲۹/۹۲±۱/۳۲Bb	۱۰/۴۲±۲/۵۷Abc	۱/۱/۶۸±۰/۸۸Aa	۹/۸۶±۰/۸۶Ab	۶/۰۶±۰/۲۷Ab	۶/۰۵±۰/۳۴Bb	۵/۶۸±۰/۴۲Bb
۶۳/۲۳±۱/۶۱۲Ab	۴/۶۸۵±۱/۴۷Ab	۴۹/۰۹±۷/۴۱Aa	۴۹/۰۹±۷/۴۱Aa	۱۴/۵۱±۰/۸۷Aab	۱۴/۱۱±۲/۷۲Aa	۱۱/۱/۶±۰/۵۹Bab	۷/۲۲±۰/۲۶Ab	۶/۶۵±۰/۳۶ABab	۶/۲۶±۰/۴۶Bab
۷۵/۸۸±۵/۶۱Aa	۶۴/۰۹±۴/۷Aa	۵/۷۴۷±۲/۰۷۷Aa	۵/۷۴۷±۲/۰۷۷Aa	۱/۶/۴۱±۴/۶Aa	۱/۲/۷۴±۲/۰۵Aa	۱/۲/۳۴±۱/۲۷Aa	۸/۳۲±۰/۴۵Aa	۷/۷۰±۰/۴۹Ba	۶/۸۶±۰/۲۸Ba

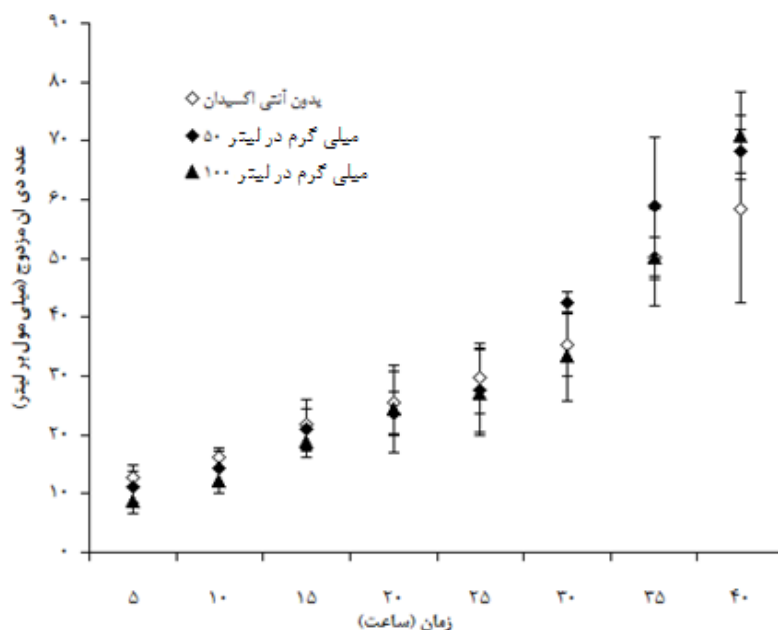
\* میانگین ± انحراف استاندارد

حروف بزرگ و کوچک مشترک نشان دهنده عدم وجود تفاوت معنی دار به ترتیب در هر سطر و ستون است (آزمون دانکن، ۰/۰۵ < p).

## عدد دی آن مزدوج

CDV شاخص خوبی از تغییرات اکسایش اولیه لیبیدها تحت شرایط سرخ کردن است. آنتی‌اکسیدان‌ها به‌طور چشمگیری از تشکیل آن ممانعت به‌عمل می‌آورند. البته نوع روغن نیز بر سرعت تشکیل اسیدهای دی‌آن مزدوج اثر می‌گذارد (مالک، ۱۳۸۴; Rossell, 1998; White, 1991). نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که این معیار کمی به‌طور خطی به موازات افزایش زمان سرخ کردن در دماهای مورد مطالعه افزایش یافت. افزایش دمای سرخ کردن نیز به‌طور قابل توجهی با افزایش میزان تشکیل ترکیبات دی‌آن مزدوج همراه بود ( $p < 0.05$ ). این نتایج با یافته‌های Sharayei و همکاران (۲۰۱۱) همخوانی داشت. همچنین شکل ۳ حاکی از این است که روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان افزایش ۵۹۲/۱ درصدی (۵۸/۴۸ میلی مول بر گرم) پس از ۴۰ ساعت

سرخ کردن نشان داد. این مقدار در مورد روغن کانولای حاوی ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر TBHQ به ترتیب ۷۰۶/۵ درصد (۶۸/۱۵) و ۷۳۸/۱ درصد (۷۰/۸۲) بود. همان‌طور که از شکل ۳ پیداست حضور آنتی‌اکسیدان سنترزی TBHQ تا حدود ۳۰ ساعت پس از سرخ کردن باعث کاهش معنی‌دار CDV نسبت به روغن بدون آنتی‌اکسیدان شده است اما پس از گذشت این زمان، اثر آنتی‌اکسیدانی نشان نداد و حتی حضور آن باعث افزایش CDV روغن شد. نتایج Farhoosh and Tavassoli Kafrani (۲۰۱۰) نیز حاکی از این مطلب بود که CDV روغن آفتابگردان بدون آنتی‌اکسیدان پس از ۳۲ ساعت سرخ کردن افزایش ۴۸۱ درصدی نشان داد در حالی که این مقدار در مورد روغن حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر TBHQ و مواد صابونی ناشونده پوست بنه به ترتیب ۳۹۳ و ۳۷۸ درصد بود.

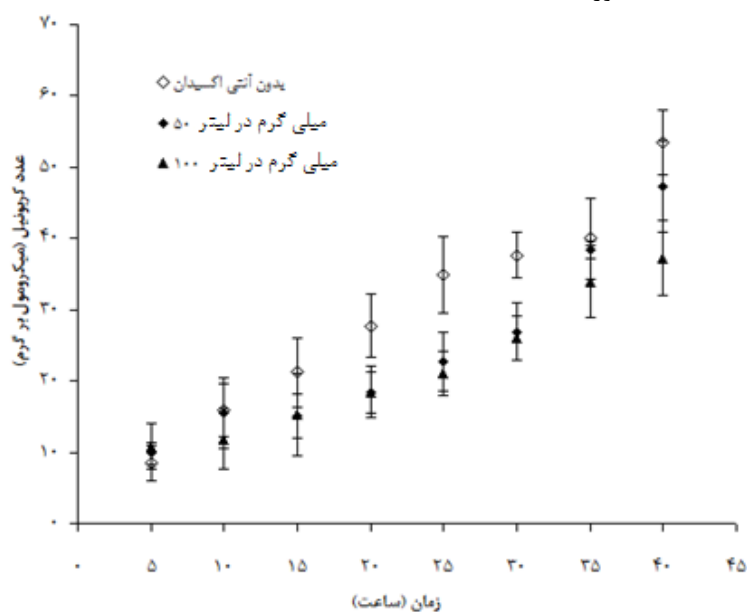


شکل ۳- تغییرات عدد دی‌آن مزدوج روغن کانولا تحت تاثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان TBHQ طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی. تیرک‌های رسم شده نشان دهنده انحراف استاندارد داده‌های اندازه‌گیری شده است.

## عدد کربونیل

CV معیاری برای اندازه‌گیری فراورده‌های دوم اکسایش مانند آلدئیدها و کتون‌ها می‌باشد. گزارش شده است که اگر CV یک روغن سرخ کردنی مستعمل  $\leq 43/5$  میکرومول بر گرم باشد هنوز سالم و قابل قبول است (Farhoosh and Tavassoli Kafrani, 2011). بر اساس استاندارد ملی کشور ژاپن چنانچه CV روغن سرخ کردنی طی فرایند سرخ کردن به ۵۰ میکرومول بر گرم برسد آن روغن غیرقابل مصرف تلقی می‌گردد. افزایش دما و زمان سرخ کردن منجر به افزایش معنی‌دار CV شد ( $p < 0/05$ ). در ۲۵ ساعت ابتدای سرخ کردن شیب تغییرات CV در هر سه دمای مورد مطالعه ملایم‌تر بود اما پس از گذشت ۳۰ ساعت شتاب افزایش CV بیشتر شد (جدول ۲). CV روغن کانولا پس از گذشت ۴۰ ساعت از زمان سرخ کردن در دماهای ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ به ترتیب ۴۷۷/۷، ۵۵۴/۵ و ۷۳۲/۲ درصد افزایش یافت. با در نظر گرفتن بیشینه CV (۴۳/۵ میکرومول بر گرم) برای روغن سرخ کردنی مستعمل در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد ساعت ۳۷/۴ م و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد ساعت ۳۵/۴ م نقطه دورریزی روغن خواهد بود اما CV روغن فرایند شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۴۰ ساعت هنوز به حد بیشینه

نرسیده و قابل استفاده است. شکل ۴ نشان می‌دهد که CV روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان با افزایش ۷۰۰/۱ درصدی از ۶/۶۸ به ۵۳/۴۵ میکرومول بر گرم تغییر یافت. سرعت تغییر CV روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان به طور قابل توجهی در حضور TBHQ کاهش یافت و به ترتیب در غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به کاهش ۱۱/۶ و ۳۰/۴ درصدی CV پس از گذشت ۴۰ ساعت از سرخ کردن منتهی شد. افزایش غلظت TBHQ از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در ساعات انتهایی با کاهش معنی‌دار غلظت ترکیبات کربونیل همراه بود ( $p < 0/05$ ). نتایج فوق بیانگر نقش موثر TBHQ در جلوگیری از تشکیل ترکیبات ثانویه در مراحل پیشرفته اکسایش است. حضور آنتی‌اکسیدان TBHQ در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب زمان دورریزی روغن را از ۳۳/۴ ساعت به ۳۹/۳ و ۴۳/۴ ساعت افزایش داد. Farhoosh and Tavassoli Kafrani (۲۰۱۰) گزارش کردند که CV روغن آفتابگردان پس از ۳۲ ساعت سرخ کردن با ۷۹۸ درصد افزایش از ۷/۹ میکرومول بر گرم به ۷۰/۹ میکرومول بر گرم رسید در حالی که سرعت تغییر آن به طور قابل توجهی در حضور TBHQ کاهش یافت.



شکل ۴- تغییرات عدد کربونیل روغن کانولا تحت تاثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان TBHQ طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی. تیرک‌های رسم شده نشان دهنده انحراف استاندارد داده‌های اندازه‌گیری شده است.



جدول ۲- تغییرات عدد کربونیل (میکرومول بر گرم) و ترکیبات قطبی کل (درصد) روغن کانولا در دماهای مختلف طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی\*

زمان (ساعت)	عدد کربونیل			ترکیبات قطبی کل		
	دما (درجه سانتی‌گراد)			دما (درجه سانتی‌گراد)		
	۱۵۰	۱۶۵	۱۸۰	۱۵۰	۱۶۵	۱۸۰
۵	۹/۱۷±۲/۶۹Ae	۱۱/۰۹±۲/۶۹Af	۸/۹۰±۱/۹۶Ae	۱۱/۵۲±۱/۵۲Bd	۱۲/۲۱±۱/۰۷ABf	۱۴/۷۷±۱/۵۱Ae
۱۰	۸/۲۴±۱/۴۵Be	۱۷/۱۴±۲/۵۷Aef	۱۷/۷۰±۲/۱۱Ade	۱۴/۴۲±۲/۸۷Bcd	۱۹/۰۱±۴/۰۱Aef	۱۸/۲۴±۱/۷۹ABde
۱۵	۱۱/۴۱±۱/۹۱Be	۲۲/۲۰±۶/۲۴Ade	۱۷/۹۷±۲/۰۹ABde	۱۶/۷۲±۱/۲۴Bcd	۲۴/۶۰±۴/۸۹Ade	۲۱/۷۲±۲/۴۱Ad
۲۰	۱۵/۶۲±۱/۰۸Bde	۲۴/۸۸±۶/۵۱Acde	۲۴/۰۶±۸/۷۴ABcd	۱۸/۴۲±۲/۲۷Bc	۲۸/۵۱±۵/۵۵Acd	۲۱/۲۲±۲/۳۵Ac
۲۵	۲۱/۷۲±۶/۱۰Ac	۲۹/۸۱±۷/۸۶Abcd	۲۷/۲۲±۸/۷۲Acd	۲۶/۶۶±۲/۰۱Cb	۳۲/۵۶±۲/۶۲Bbc	۴۰/۲۲±۰/۵۹Aab
۳۰	۲۵/۴۹±۷/۲۶Abc	۳۲/۲۲±۵/۸۷Abc	۳۱/۷۵±۶/۶۵Abc	۲۲/۲۶±۵/۶۷Bab	۳۸/۸۸±۵/۲۲Aab	۴۴/۵۱±۲/۲۸Aa
۳۵	۳۰/۲۶±۶/۸۶Bab	۳۸/۶۱±۲/۹۳Aab	۴۰/۱۱±۲/۲۲Ab	۲۷/۲۶±۷/۵۷Aa	۴۰/۹۷±۴/۲۵Aa	۴۶/۵۱±۴/۴۰Ab
۴۰	۳۸/۵۹±۷/۳۱Ba	۴۲/۷۲±۵/۸۴ABa	۵۵/۵۹±۱۲/۶۰Aa	۳۲/۰۲±۲/۹۵Aab	۳۵/۶۴±۲/۳۱Aab	۳۷/۲۲±۲/۹۱Ab

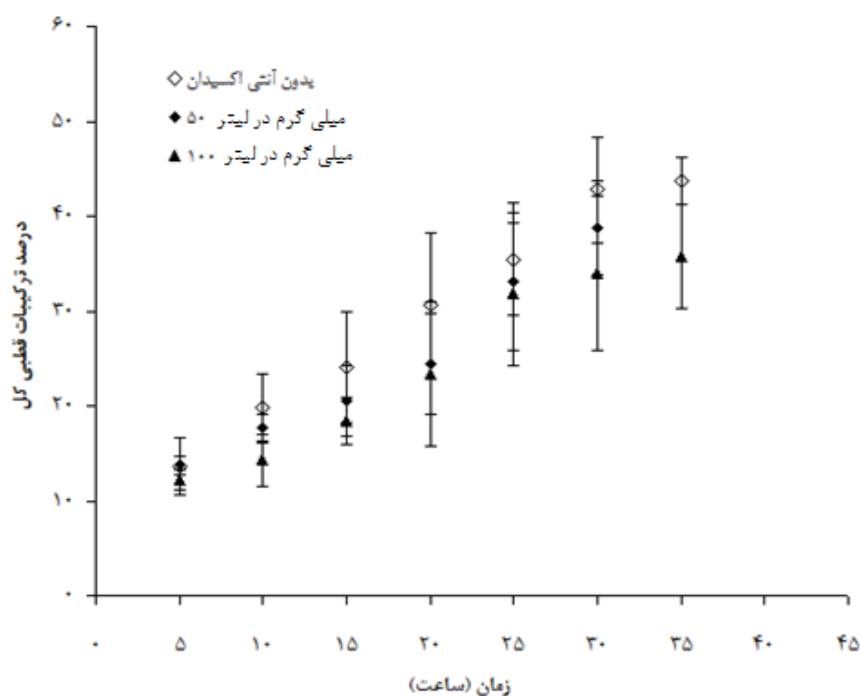
\* میانگین ± انحراف استاندارد

حروف بزرگ و کوچک مشترک نشان دهنده عدم وجود تفاوت معنی‌دار به ترتیب در هر سطر و ستون است (آزمون دانکن،  $p < 0.05$ ).

### ترکیبات قطبی کل

کمتری (۱۵/۲ ساعت) نسبت به روغن کانولای حاوی ۵۰ میلی گرم در لیتر (۲۰/۱ ساعت) و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر (۲۰/۸ ساعت) TBHQ نشان داد. شایان ذکر است با افزایش غلظت TBHQ تفاوت چشمگیری در محتوی TPC روغن طی فرایند سرخ کردن مشاهده نشد. بر طبق نتایج Farhoosh و Tavassoli Kafrani (۲۰۱۰)، با به توجه بیشینه ۲۵ درصد TPC، روغن آفتابگردان پایداری کمتری (۲۵/۴ ساعت) نسبت به روغن حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر TBHQ (۳۲/۱ ساعت) از خود نشان داد. با توجه به معتبر بودن شاخص TPC نسبت به سایر شاخص‌های اکسایشی از یک سو و هزینه‌بر بودن و مشکل بودن روش اندازه‌گیری این ترکیبات از سوی دیگر، دستیابی به رابطه دقیق بین این شاخص و دیگر شاخص‌های معتبر اما آسان‌تر مانند CDV می‌تواند به تسریع تعیین زمان دورریزی و ترغیب دست اندرکاران به اندازه‌گیری آن کمک شایانی بنماید. در پژوهش حاضر محتوی TPC ۲۵ درصد تقریباً معادل با CDV ۲۲/۴ میلی مول بر لیتر بود (عدد مذکور از طریق برآزش نمودار بین داده‌های TPC و CDV در هر یک از شرایط فرایند و محاسبه میانگین به دست آمد).

پژوهش‌ها نشان داده‌اند که اجزاء قطبی جدا شده از روغن‌های اکسید شده اثر سمی بر حیوانات آزمایشگاهی داشته‌اند. از این رو توصیه می‌شود که روغن‌های سرخ کردنی حاوی بیش از ۲۴ تا ۲۷ درصد TPC دور ریخته شوند (Firestone, 2007). میزان TPC به‌طور قابل توجهی طی سرخ کردن افزایش می‌یابد. در واقع TPC در روغن سرخ شده از فراورده‌های تجزیه شده، مشتقات اکسید شده غیرفرار، مواد پلیمری و حلقوی تولید شده در جریان سرخ شدن عمیق و ترکیباتی از غذای سرخ شده محلول در روغن تشکیل می‌شوند (Sanibal & Mancini, 2004). نتایج پژوهش حاضر نشان داد که محتوی TPC روغن طی ساعات ابتدایی سرخ کردن در هر سه دمای ۱۵۰ (۲۲/۹ ساعت)، ۱۶۵ (۱۶/۴ ساعت) و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد (۱۶/۴ ساعت) به این حد (۲۵ درصد) رسید (جدول ۲). همان‌طور که مشخص است افزایش دما، زمان رسیدن به این نقطه را کوتاه‌تر کرد. شکل ۵ روند افزایش TPC روغن کانولا بدون و با حضور TBHQ طی فرایند سرخ کردن را نشان می‌دهد ( $p < 0.05$ ). همان‌طور که از شکل پیداست روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان به‌طور معنی‌دار پایداری



شکل ۵- تغییرات ترکیبات قلبی کل روغن کانولا تحت تاثیر غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان TBHQ طی سرخ کردن عمیق سیب زمینی. تیرک‌های رسم شده نشان دهنده انحراف استاندارد داده‌های اندازه‌گیری شده است.

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که زمان دورریزی روغن سرخ کردنی با توجه به نوع شاخص اکسایشی مورد اندازه‌گیری متفاوت است و این زمان تحت تاثیر دمای فرایند و غلظت آنتی‌اکسیدان نیز قرار خواهد گرفت. از آن جایی که اندازه‌گیری TPC به عنوان یکی از معتبرترین روش‌ها جهت ارزیابی کیفیت روغن مورد

توجه است می‌توان آن را جهت تعیین نقطه دورریزی روغن به کار برد. با دستیابی به رابطه بین TPC با شاخص‌های آسان‌تر و کم‌هزینه‌تر مانند CDV و یا استفاده از مدل‌های ریاضی مانند شبکه عصبی مصنوعی می‌توان تعیین نقطه دورریزی روغن سرخ کردنی را تسهیل و یا پیش‌بینی نمود.

## منابع

- ۱- استاندارد ملی ایران. ۱۳۸۹. روغن سرخ کردنی- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون. شماره ۴۱۵۲.
- ۲- شرایعی، پ. ۱۳۸۹. اثر روغن مغز پسته وحشی و مواد صابونی ناشونده آن بر پایداری روغن‌های کانولا، پالم اولئین، زیتون و اثر نوع روغن و فرآیندهای مقدماتی بر میزان جذب روغن سیب زمینی طی فرآیند سرخ کردن عمیق. رساله دکترای دانشگاه فردوسی مشهد.
- ۳- گوهری اردبیلی، ا. ۱۳۸۸. بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و پایداری اکسایشی روغن دانه کدوی تخم کاغذی و اثر آن بر تندی روغن کانولا طی فرآیند سرخ کردن عمیق. رساله دکترای علوم و صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد.
- ۴- مالک، ف. ۱۳۸۹. دانه‌های روغنی و روغن نباتی. چاپ اول، انتشارات آموزش و ترویج کشاورزی. صفحه ۱۱۵ تا ۱۳۵.
- 5- AOCS. 1993. Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. AOCS Press. Champaign. I L.
- 6- Choe E. & Min D. B. 2006. Mechanism and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5: 169-170.
- 7- 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 a solvent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 10: 1021-1024.
- 8- Farhoosh R. & Moosavi S. M. R. 2006. Determination of carbonyl value in rancid oils, a critical reconsideration. *Journal of Food Lipids*, 13: 298-305.
- 9- Farhoosh R. & Moosavi S. M. R. 2009. Evaluating the Performance of Peroxide and Conjugated Diene Values in Monitoring Quality of Used Frying Oils. *Journal of Agriculture Science and Technology*, 11: 173-179.
- 10- Farhoosh R. & Tavasoli Kafrani M.H. 2010. Frying performance of the hull oil unsaponifiable matter of *Pistacia atlantica* subsp. *mutica*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112: 343-348.
- 11- Farhoosh R. & Tavasoli Kafrani M.H. 2011. Simultaneous monitoring of conventional qualitative indicators during frying of sun flower oil. *Food Chemistry*, 125: 209-213.
- 12- Farhoosh R., Tavasoli Kafrani M.H. & Sharif A. 2011. Antioxidant activity of the fractions separated from the unsaponifiable matter of bene hull oil. *Food Chemistry*, 126: 583-589.
- 13- Firestone D. 2007. Regulation of frying fat and oil in deep frying: chemistry, nutrition and practical applications. Perkins E.G., & Erickson M.D. AOCS Press, Champaign Illinois, USA.

- 14- Gertz C. 2000. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. *European Journal of lipid Science and Technology*, 102: 566-572.
- 15- Hara S., Ogawa E. & Totani Y. 2006. Evaluation of heat-deteriorated oils TLC-FID method for determining polar compounds contents. *Journal of Oleo scienc*, 559: 167-172.
- 16- Kalapathy U. & Proctor A. 2000. A new method for free fatty acid reduction in frying oil using silicate films produced from rice hull ash. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77: 593–598.
- 17- Manral M., Pandey M.C., Jayathilakan K., Radhakrishna K. & Bawa A.S. 2008. Effect of fish (*Catla catla*) frying on the quality characteristics of sun flower oil. *Food Chemistry*, 106: 634–639.
- 18- Matalgyto F. S. & Alkhalifa A. S. 1998. Effect of microwave oven heating on stability of some oil and fats. *Arab Gulf Journal of Scientific Research*, 16: 21-40.
- 19- Orthoefer F.T., Gurkin S. & Liu K. 1996. Dynamics of frying in deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications. Perkins E.G., and Erickson M.D. AOCS Press, Champaign Illinois, USA.
- 20- Perkins E. G. & Erickson M. D. 1996. Deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications. American Oil Chemists' Society journal Press, Champaign, pp. 357 361.
- 21- Rossell J. B. 1998. Industrial frying process. *Grasas Y. Aceites*, 49: 282-295.
- 22- Rossell J. B. 2001. Factors affecting the quality of frying oils and fats in frying, improving quality. Rossell J.B., Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
- 23- Saguy I. S., Shani A., Weinberg P. & Garti N. 1996. Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of food. *Journal of Lebensm wiss u-Technol*, 29: 573-577.
- 24- Sanibal E. A. A. & Mancini-Filho J. 2004. Frying oil and fat quality measured by chemical, physical and test kit analyses. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81: 847–852.
- 25- Schulte E. 2004. Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 772-776.
- 26- Shantha N. C. & Decker E. A. 1994. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International*, 77: 421-424.
- 27- Sharayei P., Farhoosh R., Poorazrang H. & Haddad Khodaparast M. H. 2011. Improvement of canola oil frying stability by bene kernel oil's unsaponifiable matter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88:993–1000.

- 
- 28- Sulieman A. R. M., Makhzangy A. & Ramadan M. F. 2006. Antiradical performance and physicochemical characteristics of vegetable oils upon frying of French fries: a preliminary comparative study. *Journal of Food Lipids*, 13: 259–276.
- 29- White P. J. 1991. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food Technology*, 45: 75-80.

## Discarding time evaluation of canola oil based on oxidation indexes during potato deep frying

M. Kaviani<sup>1</sup>, R. Niazmand<sup>2\*</sup>, M. Shahidi Noghabi<sup>2</sup>

1- MSc. graduated student, Department of Food Science and Technology, Agriculture College, Islamic Azad University, Damghan Branch

2- Assistant professor, Department of Food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology

\* Corresponding author (r.niazmand@rifst.ac.ir)

### Abstract

Repeated uses of frying oil may cause oil deterioration due to subsequent hydrolysis and oxidation reactions. Oxidation products will expose the consumer health to serious dangers. In this project discarding time of canola oil during 40 hours potato frying in different conditions (temperatures 150, 165 and 180 °C, concentration 0, 50 and 100 ppm antioxidant TBHQ) was evaluated based on oxidation tests. Oil stability was determined by measuring acidic value (AV), peroxide value (PV), conjugated diene value (CDV), carbonyl value (CV) and total polar compounds (TPC). The results showed that after 34.1, >40 and 22.9 hours frying the PV, CV and TPC of canola oil respectively was maximum (based on national and international standards at temperature 150 °C). Increasing the temperature up to 180 °C, the rejection time based on these indexes decreased to 28.9, 35.4 and 16.4 hours, respectively. CDV of free antioxidant canola oil increased 592.1 % after 40 hours frying. It was 706.5 and 738.1 % for canola oil containing 50 and 100 ppm, respectively. Also, there was no significant difference between concentrations from 50 to 100 ppm in discarding time development.

**Keywords:** Carbonyl value; Conjugated diene value; Free fatty acids; Peroxide; Total polar compounds