

بررسی احتمال وجود روغن‌های نباتی ارزان قیمت در روغن‌های زیتون ایرانی با اندازه‌گیری

شاخص‌های فیزیکی و شیمیایی و روشهای دستگاهی GC و DSC

جعفری ولدانی مریم*^۱، کدیور مهدی**^۱، کرامت جوادی^۱

۱- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

متأسفانه در طی سالهای اخیر افزایش تدریجی تقاضا و قیمت در روغن زیتون عامل مهمی در بروز انواع تقلبات در آن شده است. در این تحقیق خلوص تعدادی از روغن‌های زیتون ایرانی از جهت احتمال وجود روغن دانه‌های گیاهی خصوصاً روغن سویا، کانولا و آفتابگردان که از موارد معمول تقلب می‌باشند با استفاده از روشهای نوین دستگاهی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد عدد یدی و ضریب شکست در دو مورد از روغن‌های زیتون (B, A) به طور قابل ملاحظه‌ای ($p < 0/01$) نسبت به روغن زیتون خالص بالاتر بوده که می‌تواند به صورت بالقوه به عنوان وجود تقلب در نظر گرفته شود. همچنین افزایش اسید لینولنیک و لینولئیک (به ترتیب ۵/۳۴٪ و ۳۹/۹۲٪ برای روغن A و ۶/۳۸ و ۵۴/۴۲٪ برای روغن B) و کاهش در اسید اولئیک به طور واضح در این دو روغن مشاهده شد که می‌توان احتمال اختلاط روغن سویا به عنوان عامل تقلب را مطرح نمود. در نمونه‌های A و B به علت افزایش درصد غیراشباعیت و در نتیجه تغییر در پروفیل اسید چرب و به تبع آن تغییر در پروفیل تری‌گلیسریدی، منحنی‌های انجماد و ذوب از نظر ظاهر شباهت زیادی به روغن سویا و آفتابگردان داشته، ضمن اینکه به علت درصد غیر اشباعیت بالاتر، محدوده حرارتی پیک‌ها و دمای شروع ذوب و پایان انجماد در این دو روغن به درجه حرارت‌های به مراتب پایین‌تر میل پیدا کرد.

کلمات کلیدی: روغن زیتون، کالری سنجی پیمایشی تفاضلی، کروماتوگرافی گازی

۱- مقدمه

روغن زیتون غنی از اسید اولئیک بوده و دارای طعم مناسب، مقاومت زیاد در برابر اکسیداسیون و خواص درمانی و بیولوژیک می‌باشد (۲، ۳، ۴، ۹). علی‌رغم رقابت سایر روغن‌های نباتی مایع، افزایش تولید و مصرف روغن زیتون مورد توجه زیادی قرار گرفته است که می‌تواند به دلیل رشد سریع جمعیت و افزایش مصرف چربی‌ها و روغن‌ها از یک طرف و همچنین خصوصیات منحصر به فرد روغن زیتون باشد (۱، ۶). به همین دلیل این روغن همواره در معرض انواع تقلب بوده که رایج‌ترین آنها افزودن سایر روغن‌های نباتی ارزان قیمت به آن می‌باشد که ممکن است در برخی مواقع حتی خطرات جدی برای سلامت مصرف کننده به دنبال داشته باشد (۱۰). تا به حال از روش‌های مختلفی برای تعیین تقلبات در روغن زیتون استفاده شده است که صرفه نظر از وقت‌گیر بودن نیاز به آماده‌سازی نمونه اولیه دارد. به منظور رفع این مشکلات، روش‌های سریع و دقیق به خصوص استفاده از روش‌های دستگاهی توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۷). در این تحقیق به منظور بررسی خلوص در تعدادی از نمونه‌های روغن زیتون ایرانی، علاوه بر اندازه‌گیری تعدادی از شاخص‌های شیمیایی و فیزیکی، میزان کارایی روش‌های دستگاهی کالری سنجی پیمایشی تفاضلی (Differential scanning calorimetry) و کروماتوگرافی گازی (Gas chromatography) نیز در این زمینه مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

تعدادی از نمونه‌های روغن زیتون ایرانی اعم از نوع بکر (A, B, C, D, F) و تصفیه شده (E) با ذکر عنوان صد درصد خالص روی برچسب، از بازار خریداری شدند. روغن‌های نباتی خالص سویا، آفتابگردان و کانولا و یک نمونه روغن زیتون بکر خالص (مرجع) جهت انجام مقایسه‌ها، تهیه شدند.

۱-۲ اندازه‌گیری عدد یدی، صابونی و ضریب شکست در نمونه‌ها مطابق روش‌های مصوب (۲۰۰۳) AOCS انجام شد.

۲-۲- اندازه‌گیری درصد اسیدهای چرب: آماده سازی متیل استر اسیدهای چرب بر اساس روش گزارش شده توسط ارتگا و همکاران انجام شد (۵). از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Chrompack CP 9002 با ستون CP-FFAP-CB FUSED SILICA WCOT (طول ۲۵ متر، قطر ۰/۳۲ میلی‌متر، ضخامت لایه نازک داخل لوله ۰/۳ میکرومتر)، گاز حامل هلیوم با فشار ۷۵ کیلو پاسکال، دتکتور از نوع FID با دمای °C ۲۵۰ استفاده شده و ۱ میکرولیتر از نمونه تحت برنامه حرارتی مشخص به دستگاه تزریق شد.

۲-۳- برای تهیه پروفیل انجماد و ذوب در نمونه‌ها از دستگاه DSC مدل متلر تی ای-۴۰۰۰ و روش تن و همکاران (۲۰۰۰) استفاده شد (۸).

۲-۴- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها: آزمایشات در سه تکرار و نتایج تحت آزمون تجزیه واریانس (ANOVA) در نرم افزار SPSS قرار گرفت. سپس مقایسه بین میانگین‌ها تحت آزمون LSD در سطح احتمال یک درصد انجام شد.

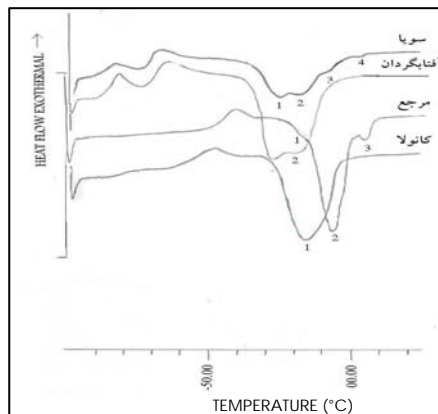
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج اندازه‌گیری شاخصهای شیمیایی و فیزیکی: مطابق جدول (۱) روغن‌های زیتون به جز نمونه‌های A و B، از نظر عدد یدی و ضریب شکست در محدوده استاندارد قرار دارند و تفاوت‌های جزئی مشاهده شده با در نظر گرفتن تفاوت‌های اندک در پروفیل اسید چرب آنها قابل توجیه است. انجام آزمون LSD بر روی میانگین داده‌ها نشان می‌دهد که عدد یدی و ضریب شکست بین روغن مرجع و نمونه‌های A و B در سطح یک درصد اختلاف معنی داری دارد و تنها دلیل قابل قبول برای آن، اختلاط روغنی با درجه غیر اشباعیت بالا در مقادیر قابل توجه با روغن‌های زیتون مزبور است. مقایسه میانگین داده‌ها نشان می‌دهد که عدد صابونی در نمونه‌ها در سطح احتمال یک درصد اختلاف معنی داری ندارد و این شاخص برای روغن‌های کانولا، سویا، آفتابگردان و زیتون تقریباً در دامنه مشابهی قرار دارد بنابراین در صورت اختلاط این روغن‌ها با روغن زیتون تغییر محسوسی در این شاخص ایجاد نمی‌شود.

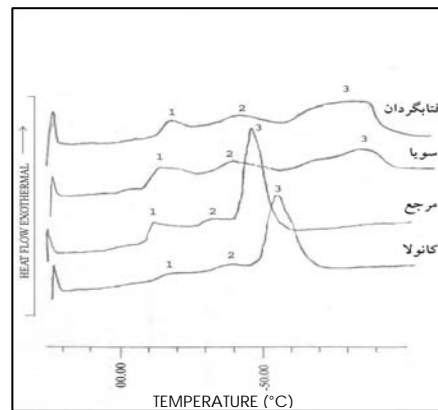
۳-۲- نتایج تعیین درصد اسیدهای چرب در نمونه‌ها: مطابق جدول (۱) روغن‌های سویا و کانولا مقادیر قابل توجهی اسید لینولئیک و لینولنیک دارند. روغن آفتابگردان مقدار قابل ملاحظه‌ای اسید لینولئیک داشته و از نظر اسید لینولنیک تقریباً مشابه روغن زیتون است و اسید اولئیک در روغن زیتون از حدود تعیین شده برای آن در سه روغن دیگر به مراتب بیشتر است. نتایج نشان داد روغن‌های زیتون A و B به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش در مقدار اسید لینولئیک و اسید لینولنیک را نشان می‌دهند که در مقایسه با سایر نمونه‌های روغن زیتون کاملاً بارز می‌باشد و اختلاط این دو روغن با روغن‌های سویا و کانولا را محتمل می‌سازد. ولی با توجه به اینکه روغن کانولا نیز مانند روغن زیتون درصد بالایی اسید اولئیک دارد و در این دو نمونه، مقدار اسید اولئیک به میزان قابل توجهی کاهش یافته احتمال اختلاط با روغن کانولا ضعیف شده و سویا در این زمینه بیشتر مورد توجه قرار گرفت.

۳-۳- نتایج بررسی پروفیل ذوب و انجماد با DSC: هدف از بررسی منحنی‌های انجماد، تقسیم منحنی کریستالیزاسیون به چندین بخش آگزوترمی مختلف مطابق با پروفیل اسید چرب و تری‌گلیسریدی و سپس استفاده از این تکنیک برای تعیین پارامترهای کمی و کیفی خاص در نمونه‌های روغن بوده است. مطابق شکل (۱) در روغن کانولا سه پیک آگزوترمی به ترتیب در درجه حرارت‌های ۱۸-، ۳۷- و ۵۵- درجه سانتیگراد مشاهده شد. پیک اصلی مربوط به کریستالیزاسیون تری‌آسیل‌گلیسرول‌ها با درجه غیر اشباعیت بالا می‌شود همچون OOO, LLL, OLnLn, OOL, LLLn, LLLn, LLLn که مقدار قابل توجهی را به خود اختصاص داده‌اند. در روغن سویا نیز سه پیک در درجه حرارت‌های ۱۵-، ۳۸/۵- و ۷۶- درجه سانتیگراد مشاهده شد که پیک اصلی در °C ۷۶- مربوط به کریستالیزاسیون همزمان تری‌گلیسریدهای LLLn, OLL, LLL, LLLn می‌باشد. در منحنی انجماد روغن آفتابگردان سه پیک در ۱۴/۵-، ۴۲- و ۷۴- درجه سانتیگراد قابل مشاهده است. پیک اصلی در °C ۷۴- مربوط به کریستالیزاسیون همزمان تری‌گلیسریدهای OOL, LLL, OLL بوده که مقدار قابل ملاحظه‌ای را در این روغن به خود

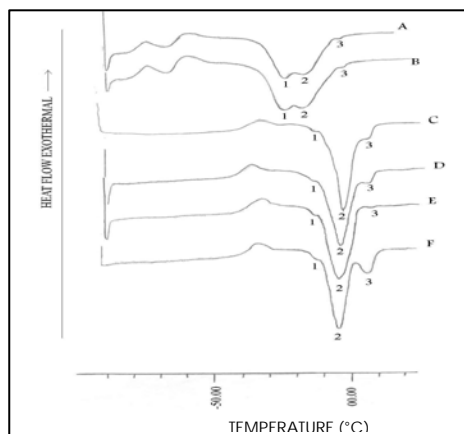
اختصاص داده‌اند. در روغن زیتون خالص پیک آگزوترمی اصلی و بزرگتر در دمای $46/5^{\circ}\text{C}$ - مشاهده می‌شود که مربوط به کریستالیزاسیون همزمان تری‌گلیسریدهای اصلی و مهم در روغن زیتون یعنی OOO, POO, OOL می‌باشد و در مورد روغن‌های C, D, E, F نیز این پیک اصلی همراه با دو پیک کوچکتر دیگر به طور مشابه (از نظر شکل ظاهری و دمای مربوط به هر کدام از پیکها) قابل مشاهده است. مطابق شکل (۲) در نمونه‌های A و B همان‌گونه که پروفیل اسید چرب آنها نشان داد به دلیل افزایش درصد اسیدهای چرب چند غیر اشباعی و کاهش اسید اولئیک، پروفیل تری‌گلیسریدی تغییر یافته و مسلماً تری‌گلیسریدهای اصلی (OOO, POO, OOL) کاهش یافته و در نتیجه شکل کلی پیک‌ها و دمای مربوط به هر کدام از آنها شباهت زیادی به روغن سویا و آفتابگردان دارد و دمای پایان انجماد نیز به درجه حرارت‌های به مراتب کمتر میل پیدا کرده است. منحنی‌های ذوب: مطابق شکل (۳) در روغن کانولا یک پیک اندوترمی واضح و بزرگ در دمای $16/5^{\circ}\text{C}$ - در مورد روغن سویا چهار پیک به ترتیب در 25°C -، $16/5^{\circ}\text{C}$ -، 7°C - و $2/5^{\circ}\text{C}$ درجه سانتیگراد مشاهده شد که دو پیک در درجه حرارت‌های پایین تر به ذوب تری‌گلیسریدها با درجه غیر اشباعیت بالا مانند OOL, PLL, OLL, LLLn, LLLn, LLL ربط داده شد. در روغن آفتابگردان دو پیک در $25/5^{\circ}\text{C}$ - و 18°C - درجه سانتیگراد مشاهده شد که پیک اول عمدتاً برای تری‌گلیسریدهای سه غیر اشباعی خصوصاً OOL و LLL, OLL و پیک دوم برای گروه‌های دو غیر اشباعی مثل POL و POL/SLL در نظر گرفته شد. در روغن زیتون خالص یک پیک اندوترمی اصلی در دمای $5/5^{\circ}\text{C}$ - (مربوط به ذوب تری‌گلیسریدهای اصلی یعنی OOO, POO و OOL) همراه با دو پیک کوچک و شانه مانند در دمای 18°C - و 5°C درجه سانتیگراد مشاهده شد. در مورد نمونه‌های C, D, E, F نیز وضعیت مشابهی مشاهده شد ولی در نمونه‌های A و B مشابه پروفیل انجماد، شکل کلی پیک‌ها و دمای مربوط به هر کدام از آنها در مرحله ذوب شباهت زیادی به روغن سویا و آفتابگردان دارد و دمای شروع ذوب نیز به درجه حرارت‌های به مراتب کمتر میل پیدا کرده است. عدم شباهت بین این دو روغن با روغن زیتون خالص و حتی سایر نمونه‌های روغن زیتون چه در مرحله انجماد و چه در مرحله ذوب به اندازه‌ای است که به وضوح می‌توان عدم خلوص را مشاهده کرد.



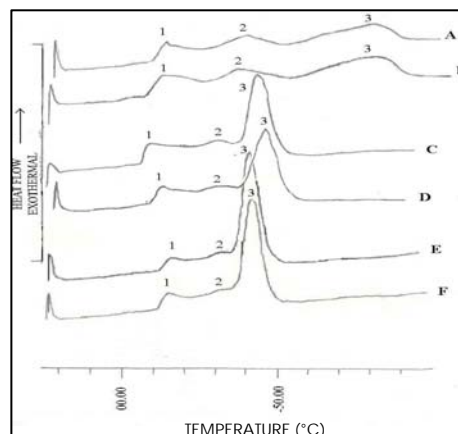
شکل ۲. منحنی‌های ذوب روغن‌های سویا، کانولا، آفتابگردان و مرجع



شکل ۳. منحنی‌های انجماد روغن‌های سویا، کانولا، آفتابگردان و مرجع



شکل ۴. منحنی‌های ذوب نمونه‌های روغن زیتون



شکل ۳. منحنی‌های انجماد نمونه‌های روغن زیتون

جدول ۱. نتایج آزمون‌های فیزیکی، شیمیایی و درصد اسیدهای چرب در نمونه‌های روغن

نمونه‌ها ی روغن	عدد صابونی	ضریب شکست (۲۰°C)	عدد یدی	C ۱۸:۳	C ۱۸:۲	C ۱۸:۱	C ۱۸:۰	C ۱۶:۰
سویا	۱۹۶/۹۷ ^a ± ۰/۴۵	۱/۴۷۵۸ ^a ± ۰/۰۰	۱۲۰/۵۸ ^a ± ۱/۰۵	۷/۴۰ ^a ± ۰/۲۸	۴۴/۷۲ ^c ± ۰/۵۵	۲۸/۶۳ ^{ef} ± ۱/۰۸	۴/۲۹ ^a ± ۰/۴۳	۱۰/۸۹ ^{cde} ± ۰/۳۸
کانولا	۱۹۱/۰۵ ^a ± ۱/۰۲	۱/۴۷۳۸ ^d ± ۰/۰۰	۱۰۵/۶۲ ^c ± ۱/۴۰	۷/۰۱ ^{ab} ± ۰/۲۸	۲۳/۱۹ ^e ± ۰/۴۵	۵۰/۸۷ ^d ± ۱/۵۰	۱/۸۷ ^{bc} ± ۰/۱۹	۵/۰۲ ^f ± ۰/۶۰
آفتابگردا	۱۹۶/۱۱ ^a ± ۰/۱۶	۱/۴۷۵۸ ^a ± ۰/۰۰	۱۱۶/۵۰ ^b ± ۰/۵۰	۰/۶۸ ^d ± ۰/۱۴	۶۰/۱۲ ^a ± ۱/۷۳	۲۶/۱۱ ^f ± ۰/۲۶	۲/۷۷ ^b ± ۰/۴۰	۵/۸۸ ^f ± ۰/۷۹
مرجع	۱۹۰/۰۶ ^a ± ۰/۰۶	۱/۴۷۰۱ ^f ± ۰/۰۰	۸۲/۶۷ ^d ± ۰/۶۵	۰/۷۹ ^d ± ۰/۱۱	۱۲/۸۸ ^f ± ۰/۳۸	۶۷/۸۶ ^{ab} ± ۱/۴۰	۱/۲۳ ^c ± ۰/۲۴	۱۳/۱۵ ^{ab} ± ۰/۸۶
روغن A	۱۹۶/۳۳ ^a ± ۰/۱۳	۱/۴۷۴۱ ^c ± ۰/۰۰	۱۱۴/۶۹ ^b ± ۰/۸۴	۵/۳۴ ^c ± ۰/۴۷	۳۹/۹۲ ^d ± ۱/۴۳	۳۰/۰۷ ^e ± ۰/۸۱	۲/۱۴ ^{bc} ± ۰/۱۸	۹/۷۹ ^{de} ± ۰/۸۷
روغن B	۱۹۴/۱۰ ^a ± ۰/۱۲	۱/۴۷۵۱ ^b ± ۰/۰۰	۱۲۰/۵۹ ^a ± ۱/۶۳	۶/۳۸ ^b ± ۰/۳۷	۵۴/۴۲ ^b ± ۰/۸۶	۲۱/۷۲ ^g ± ۰/۴۱	۱/۹۳ ^{bc} ± ۰/۱۲	۱۰/۸۹ ^{cde} ± ۰/۵۷
روغن C	۱۹۴/۱۵ ^a ± ۰/۲۸	۱/۴۷۰۲ ^f ± ۰/۰۰	۸۰/۶۳ ^e ± ۱/۳۸	۱/۳۷ ^d ± ۰/۲۷	۲۱/۹۲ ^e ± ۱/۶۶	۵۴/۵۰ ^c ± ۱/۲۶	۱/۸۱ ^{bc} ± ۰/۴۵	۱۴/۴۳ ^a ± ۰/۳۰
روغن D	۱۸۹/۶۳ ^a ± ۰/۵۱	۱/۴۷۰۶ ^e ± ۰/۱۰	۸۳/۰۰ ^d ± ۰/۵۰	۱/۰۹ ^d ± ۰/۱۲	۱۳/۱۳ ^f ± ۰/۱۷	۶۴/۸۹ ^b ± ۱/۳۸	۱/۸۸ ^{bc} ± ۰/۱۰	۱۲/۸۰ ^{abc} ± ۰/۴۲
روغن E	۱۸۹/۰۹ ^a ± ۱/۸	۱/۴۷۰۷ ^e ± ۰/۱۰	۸۳/۸۳ ^d ± ۰/۴۰	۱/۳۵ ^d ± ۰/۲۴	۷/۲۱ ^g ± ۰/۲۶	۶۹/۴۴ ^a ± ۰/۸۱	۲/۰۸ ^{bc} ± ۰/۵۷	۸/۷۹ ^e ± ۰/۴۱
روغن F	۱۹۱/۰۶ ^a ± ۰/۲۴	۱/۴۶۹۸ ^g ± ۰/۱۰	۷۸/۹۰ ^e ± ۱/۰۱	۰/۸۵ ^d ± ۰/۱۰	۸/۷۰ ^g ± ۰/۳۱	۶۵/۶۷ ^b ± ۰/۵۵	۱/۸۰ ^{bc} ± ۰/۲۲	۱۱/۲۴ ^{bcd} ± ۰/۷۹

منابع

[۱] مقصودی، ش. ۱۳۸۴. تکنولوژی زیتون و فراورده های آن. چاپ اول. نشر علوم کشاورزی.

- [2] Angerosa, F., M. Servili, R. Selvaggini, A. Taticchi, S. Esposto and G. Montedoro. 2004. Volatile compounds in virgin olive oils occurrence and their relationship with the quality. *J. chromatogr. A*. 1054: 17-31.
- [3] Cinquanta, L., Esti, M., Dimatteo, M. 2001. Oxidative stability of virgin olive oils. *JAOCS*. 78: 1197-1202.
- [4] Nissiotis, M. and M. Tasioula-Margari. 2002. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food Chem*. 77: 371-376.
- [5] Ortega, J., Lopez-Hernandez, A., Garcia, H. S. and Hill JR, C. G. 2004. Lipase-mediated acidolysis of fully hydrogenated soybean oil with conjugated linoleic acid. *J. Food Sci*. 69(1): 1-6.
- [6] Ranalli, A., M. L. Ferrante, G. De-Mattia and N. Costantini. 1999. Analytical evaluation of virgin olive oil of first and second extraction. *J. Agric. Food Chem*. 47: 417-424.
- [7] Reid, M. L., P. C. Donnell and G. Downey. 2006. Recent technological advances for the determination of food authenticity. *Trends Food Sci. Tech*. 17: 344-353.
- [8] Tan, C. P. and Y. B. Cheman. 2000. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils : comparison of thermal properties and chemical composition. *JAOCS*. 77: 143-155.
- [9] Vlahov, G. 2006. ¹³C NMR determination of olive oil adulteration by hazelnut oil. *Inform*. 17: 535-536.
- [10] Wu, Z., R. P. Rodgers and A. G. Marshal. 2004. Characterization of vegetable oils: detailed compositional fingerprints derived from electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem*. 52: 5322-5328.

Abstract

Dramatic increase in demand and price for olive oil has observed over the past few years that can be cause of adulteration in virgin olive oil. In this study some instrumental methods were used to detect the possibility of adulteration in Iranian olive

oils by mixing of other oils specially soybean, canola and sunflower oils that are common adulterants found in virgin olive oils. It was observed that iodine value and refractive index in two olive oil samples (named as A and B) were significantly ($p < 0.01$) higher than reference olive oil (pure olive oil) that were considered as a reason of adulteration. Fatty acid profiles of the samples A and B showed higher amounts of linolenic and linoleic acids (5.34,39.92% and 6.38,54.42% respectively) and significantly lower amounts of oleic acid. For this reason, soybean oil was considered as a possible adulterant. Because of increasing in unsaturated fatty acids in samples A and B and changing of FA and TAG profiles crystallization and melting curves were similar to those of soybean and sunflower oils. Also temperature of peaks, onset temperature of melting and offset temperature of crystallization clearly shifted to lower values.