

کاربرد ترکیبات جزئی در تشخیص تقلبات روغن‌های گیاهی

فتانه هاشم‌پور بلتک^۱، محمدعلی تربتی^{۲*}، صدیف آزادمرد دمیرچی^۳

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۲. استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۳. استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: torbatima@yahoo.com

(دریافت مقاله: ۹۶/۱۱/۳ پذیرش نهایی: ۹۷/۵/۱۳)

چکیده

روغن‌ها و چربی‌ها دارای کاربردهای فراوانی در صنایع غذایی و تولید محصولات و فرآورده‌هایی غذایی هستند. به دلیل اهمیت اقتصادی آن‌ها گاهی افراد سودجو برای کسب درآمد بیشتر به تقلب‌های مختلف دست می‌زنند. در روغن‌ها، تقلب‌ها به دو صورت مخلوط کردن روغن‌های دارای ارزش اقتصادی بالا با انواع ارزان‌تر و یا تقلب به صورت اشتباه در اطلاع‌رسانی برچسب از لحاظ منشأ جغرافیایی، نوع وارسته و روش تولید هستند. در سال‌های اخیر، محققین روش‌های آنالیزی مختلفی را بر اساس روش‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و کروماتوگرافی گازی (GC) برای تشخیص ترکیبات عمده و جزئی روغن‌ها پیشنهاد کرده‌اند. از کلید واژه‌های تقلبات روغن‌ها و چربی‌های گیاهی، خلوص روغن‌های گیاهی، روش‌های تشخیص تقلبات، ترکیبات جزئی روغن‌های گیاهی و روش‌های آنالیز روغن‌های خوراکی در پایگاه‌های معتبر اطلاعاتی جستجو و مقالات علمی منتشر شده در این بررسی استفاده شد. هدف از این مقاله، بررسی کاربرد ترکیبات جزئی روغن‌های خوراکی خام شامل استرول‌ها، توکوفرول‌ها، هیدروکربن‌ها، رنگ‌دانه‌ها، لیگنان، فنول‌ها و مقادیری از ترکیبات فرار در تشخیص تقلبات آن‌ها می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: استرول، ترکیبات جزئی، تقلب روغن، توکوفرول، روش کروماتوگرافی

مقدمه

تقلب بسیار مورد توجه قرار می‌گیرند. تقلب در این محصولات یا به صورت مخلوط کردن روغن با ارزش سلامتی و اقتصادی بالا با انواع ارزان‌تر و درجات کیفیت پایین‌تر و یا برچسب‌گذاری اشتباه می‌باشد که دارای نقش آگاهی‌دهنده به مصرف‌کننده از لحاظ منشأ جغرافیایی، واریته و روش تولید است. روغن‌ها دارای دو بخش ترکیبات عمده شامل تری‌آسیل‌گلیسرول‌ها و ترکیبات جزئی مانند استرول‌ها، توکوفرول‌ها، هیدروکربن‌ها، رنگ‌دانه‌ها، لیگنان و فنول‌ها و مقادیری از ترکیبات فرار می‌باشند (Jee, 2002). شناخت این ترکیبات و یا مقادیر آن‌ها در روغن‌های مختلف، تشخیص تقلبات را امکان‌پذیر می‌سازد.

مواد و روش‌ها

از کلید واژه‌های تقلبات روغن‌ها و چربی‌های گیاهی، خلوص روغن‌های گیاهی، روش‌های تشخیص تقلبات، ترکیبات جزئی روغن‌های گیاهی و روش‌های آنالیز روغن‌های خوراکی در پایگاه‌های معتبر اطلاعاتی همچون Science, Pub Med, Google Scholar, Direct, Elsevier, SID, Magiran و جستجو و موضوعات مرتبط مطالعه گردید.

یافته‌ها

- فیتواسترول‌ها

فیتواسترول‌ها عمده مواد غیرصابونی روغن‌های گیاهی را تشکیل می‌دهند و در اکثر روغن‌ها تا ۱ درصد آن را شامل می‌شوند. استرول‌ها عمدتاً مخلوطی از استرول‌های آزاد و استریل استرها می‌باشد. استرول‌ها بر اساس ساختار شیمیایی به سه گروه اصلی ۴- بدون متیل، ۴- منومتیل و ۴، ۴- دی متیل طبقه‌بندی می‌شوند

روغن‌ها و چربی‌های گیاهی کاربرد فراوانی در صنایع غذایی دارند. در تولید انواع مختلفی از محصولات غذایی هم‌چون محصولات قنادی، تقلبات، سس‌ها، بستنی و سایر محصولات فرآوری شده به‌کار می‌روند (Hashempour-Baltork et al., 2016; Hashempour-Baltork et al., 2017). هم‌چنین در پخت و پز، تهیه غذاهای سرخ‌شده و به‌عنوان روغن‌سازاد نیز کاربرد فراوانی دارند. روغن‌ها و چربی‌ها به‌عنوان مواد حاوی انرژی بالا، دارای اسیدهای چرب ضروری، حامل ویتامین‌های محلول در چربی و برخی از ترکیبات زیست‌فعال نقش مهمی در تغذیه و سلامتی مصرف‌کنندگان دارند؛ به‌همین دلیل خلوص آن‌ها اهمیت بالایی در صنایع غذایی دارد (Abedinzadeh et al., 2016).

افزایش جمعیت، افزایش تدریجی تقاضا و قیمت محصولات غذایی، منجر به بروز انواع تقلبات در آن‌ها شده است. تقلب در مواد خوراکی به اشکال مختلفی صورت می‌پذیرد مانند مخلوط کردن مواد غذایی با مواد ارزان‌تر، پنهان کردن کیفیت نامناسب، فروختن مواد غذایی فاسد، جایگزین کردن و تغییر مواد اصلی با مواد دیگر، تعویض برچسب یا چسبانیدن برچسب نادرست می‌باشد. امروزه با توجه به گسترده بودن راه‌های تقلب در مواد غذایی و ایجاد ضررهای جانی و اقتصادی برای مصرف‌کننده، شناخت خصوصیات محصول و راه‌های تشخیص تقلبات امری ضروری محسوب می‌شود. روغن‌ها و چربی‌ها نیز به‌علت اهمیت اقتصادی و مصرف گسترده از این قاعده مستثنی نیستند و از لحاظ

اگرچه بسیاری از روغن‌های گیاهی در ترکیب استرولی کاملاً مشابه هستند، اما برخی تفاوت‌های مهم نیز وجود دارد. تشخیص براسیکاسترول می‌تواند برای تشخیص تقلب بسیاری از روغن‌ها با روغن کلزا استفاده شود؛ زیرا این استرول در اکثر روغن‌ها در مقادیر کم وجود دارند اما روغن کلزا حاوی mg/kg ۷۸۰ براسیکاسترول می‌باشد یا تشخیص تقلب روغن‌های گیاهی با چربی‌های حیوانی می‌تواند با آنالیز مقدار کلسترول به دست آید. چرا که این استرول در روغن‌های گیاهی یا وجود ندارد یا در مقادیر خیلی کم وجود دارد (Jee, 2002). نسبت فیتواسترول‌ها در روغن‌های گیاهی مختلف متفاوت است. برای مثال در روغن‌هایی مانند سویا، زیتون و آفتابگردان، استرول‌های آزاد حدود ۸۲-۵۷ درصد می‌باشد در حالی که در روغن‌هایی چون کانولا و ذرت تنها بخش کمی از استرول‌های کل (۳۳-۳۸ درصد) را شامل می‌شود (Piironen et al., 2000).

(Piironen, 2000). روغن‌های گیاهی حاوی مخلوطی از فیتواسترول‌ها که شامل کمپسترول، استیگماسترول، بتاسیتواسترول، براسیکا استرول و Δ^5 -اونااسترول می‌باشد. استرول‌ها عمدتاً در نوع زنجیر جانبی متفاوت هستند اما برخی استرول‌ها مانند ارگوسترول در ساختار پیوند دوگانه در حلقه B نیز تفاوت دارند. رایج‌ترین استرول‌ها، Δ^5 -استرول‌های بدون متیل غیراشباع می‌باشند اما Δ^5 -آلفا متیل استرول‌ها و Δ^5 -دی متیل استرول‌ها در مقادیر کم‌تر در روغن‌های گیاهی وجود دارند. برای مثال استرول‌های روغن دانه کنجد دارای ۸۵-۸۹ درصد از استرول‌های بدون متیل، ۹-۱۱ درصد منومتیل استرول‌ها و ۲-۴ درصد دی‌متیل استرول می‌باشند (Kamal-Eldin and Appelqvist, 1994) در جدول (۱) و (۲) مقادیر استرول‌های بدون متیل و منو و دی متیل استرول‌های برخی روغن‌های گیاهی ارائه شده است.

جدول (۱) - مقدار استرول‌های بدون متیل روغن‌های گیاهی (Codex, 1993)

Δ^7 -اونااسترول	Δ^7 -استیگماسترنول	Δ^5 -اونااسترول	سیتواسترول	استیگما-استرول	کمپسترول	براسیکا استرول	کلسترول	
	۱	۵-۳	۶۳-۵۸	۳۱-۲۴	۱۱-۸		۱	کره‌کاکائو
۳-۰/۷	۴-۱	۸-۴	۶۷-۵۴	۸-۴	۱۱-۷/۵	<۰/۹	۳-۰/۶	نارگیل
۳-۰/۸	<۱/۴	۷/۳-۱/۸	۸۷-۷۶	۷-۲	۲۴-۱۸	۲	۰/۶-۰/۲	ذرت
	۴-۱	۱۳-۹	۵۷-۴۶	۱۰-۷	۲۹-۲۶		<۲	بزرک
<۰/۱	<۰/۵	۱۴-۴	>۷۵	<۴	<۴	<۰/۱	<۰/۵	زیتون
۶-۱	۸-۲	۸-۶	۶۲-۵۷	۷-۳	۲۰-۱۰	۰/۲-۰/۱	<۰/۲	کنجد

جدول (۲) - مقدار منو و دی متیل استرول‌های برخی روغن‌های گیاهی (Johansson and Croon, 1981; Kamal-Eldin and Appelqvist, 1994)

استرول‌های دی متیل				استرول‌های بدون متیل				
۲۴ متیلن سیکلوآرتنول	سیکلو آرتنول	آلفا آمیرین	بتا آمیرین	سیترواستادی انول	سیکلو کانول	گرامی استرول	ابتو سیفولیول	
۳۴-۲۶	۵۰-۴۱	۷-۵	۸-۵	۲۹-۲۱	۱۰-۶	۲۳-۲۰	۲۵-۲۱	کنجد
۴۰	۴۳	۲	۱	۲۹	۶	۲۶	۲۱	ذرت
۳۱	۱۸	۳	۴	۲۲	۱۴	۳	۷	زیتون
۳۷	۴۹	۳	۰	۱۶	۱۷	۲۱	۲۶	کلزا
۱۳	۲۶	۵	۹	۴۴	۱۰	۹	۶	سویا
۴۸	۱۹	۱۱	۵	۳۸	۳	۱۵	۲۶	آفتابگردان

استریل استرها نشان داده‌اند (Beatriz *et al.*, 2011) مطالعات نشان داده است که این روش پیشرفته برای تشخیص مخلوط‌ها مناسب می‌باشد.

ارزیابی پروفایل استرول و مقدار استرول کل به همراه اطلاعات ارزیابی‌های دیگر می‌تواند برای تعیین خلوص روغن و همچنین برای کنترل تقلبات روغن زیتون استفاده شود. بر اساس قوانین اتحادیه اروپا (EEC, 1991) روغن زیتون نباید بیش از ۴ درصد کمپسترو، ۰/۵ درصد کلسترو، ۰/۵- Δ استیگماستنول داشته و باید مقدار کم‌تری استیگما استرول نسبت به کمپسترو، بتا سیتوسترو ≤ 93 درصد (β -سیتواسترو + Δ ، ۲۴- استیگماستادی انول + Δ ، ۲۳- استیگماستادی انول Δ - اوناسترو + β -سیتواستانو + کلرواسترو) و باید مقدار استرول کل ≤ 1 گرم در کیلوگرم روغن داشته باشد. روغن زیتون بکر در صورت مخلوط شدن با روغن زیتون‌های درجه پایین‌تر مانند روغن زیتون‌های تصفیه شده یا با افزودن روغن‌های گیاهی دیگر به صورت خام یا تصفیه شده تقلب محسوب می‌شود. تقلب آن با روغن فندق به علت شباهت پروفایل اسید چرب و تری‌گلیسرید یکی از

روش استاندارد برای آنالیز فیتواستروها شامل صابونی کردن نمونه روغن، استخراج مواد غیرصابونی، مشخص کردن با کروماتوگرافی لایه نازک (Thin Layer Chromatography)، مشتق‌سازی به اثرهای تری‌متیل سیلیل و آنالیز با GC-FID (-GC Chromatography Gas Flame Ionization Detector) یا GC-MS (Chromatography Mass Spectrometer) می‌باشد (ISO, 1999). نتایج کمی و کیفی پروفایل فیتواستروها برای تشخیص و تعیین خلوص روغن‌های گیاهی مختلف استفاده می‌شود. برای مثال Δ -استیگماستنول و کمپسترو برای تشخیص تقلب روغن زیتون با روغن آفتابگردان و سویا و همچنین براسیکا استرول برای تشخیص تقلب روغن زیتون با روغن کلزا استفاده می‌شود (Azadmard-Damirchi, 2010).

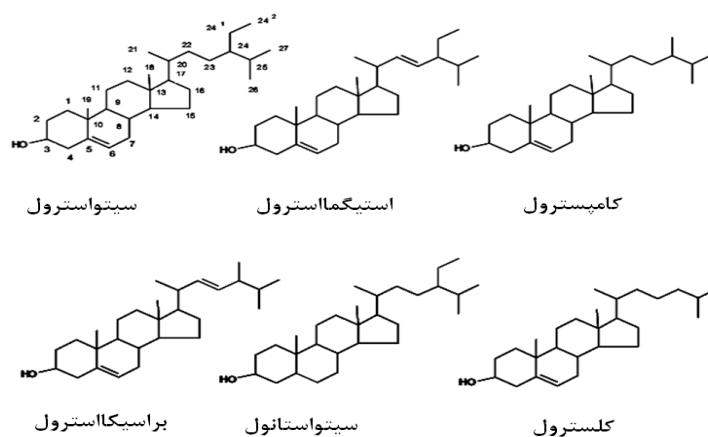
بررسی مقدار استریل‌استرها و ترکیبات ۱۰ روغن گیاهی مختلف، آن‌ها را در ۳ گروه اصلی طبقه‌بندی کرد: مقدار بالای استریل‌استرها (ذرت و کلزا)، مقدار متوسط (آفتابگردان و آفتابگردان اولئیک بالا) و مقدار کم (گلرنگ، سویا، بذر کتان، گردو، زیتون و پالم). البته برخی روغن‌ها مانند روغن زیتون تنوع زیادی در مقدار

تشخیص تقلب تا سطح ۶-۸ درصد و حتی کم تر را امکان پذیر می سازد (Cercaci *et al.*, 2003).

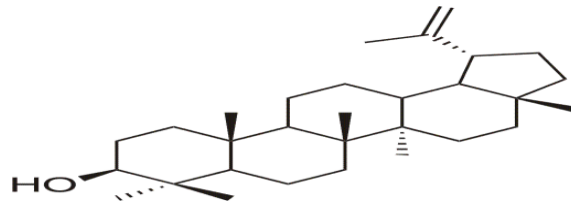
استرول های دیگر نیز به علاوه استرول های بدون متیل در تشخیص تقلب روغن زیتون مؤثر واقع شدند. ترکیب ۴ و ۴ دی متیل استرول ها برای تشخیص تقلب روغن زیتون بکر با روغن پوماسه تا ۵ درصد مورد استفاده قرار گرفته است. تفاوت های بین ترکیب ۴ و ۴ دی متیل استرول ها در روغن های زیتون و فندق در مطالعه ای مورد بررسی قرار گرفته است (Azadmard-Damirchi *et al.*, 2005; Azadmard-Damirchi and Dutta, 2006) و مشاهده شد که لوپئول (شکل ۲) و ترکیب ناشناخته با ساختار لوپین تنها در روغن فندق وجود دارد. بنا براین می توان از این دو ترکیب به عنوان شاخصی برای تشخیص تقلب روغن زیتون با روغن فندق استفاده نمود. تشخیص روغن فندق خام تا ۳/۵ درصد در تقلب با روغن زیتون امکان پذیر است اما برای روغن فندق تصفیه شده دشوارتر می باشد.

سخت ترین تقلب ها جهت تشخیص می باشد که پروفایل استرول آن ها تفاوت کمی مهمی را نشان می دهد (Amaral *et al.*, 2006). در روغن های فندق و زیتون، ارزیابی ترکیب فیتواسترول می تواند اطلاعات مفیدی جهت تشخیص تقلبات روغن زیتون بکر با روغن فندق به دست دهد. براساس ترکیب استرول های بدون متیل (کمپسترول، Δ^7 -استیگما استنول و Δ^7 -اوناسترول) محاسبه نسبت $R1 = \%campesterol \times [(\% \Delta^7 -)]$ برای تشخیص این نوع تقلب پیشنهاد شده است (Mariani *et al.*, 1999). بسته به نوع روغن زیتون، محدوده تشخیص تقلب ۵ و ۱۰ درصد است (Cercaci *et al.*, 2003). روش پیشنهادی دیگر بر اساس استرول های آزاد و استریفیه شده می باشد.

$R2 = \text{free } \Delta^7\text{-stigmastenol (mg/kg)} \times [(\% \Delta^7 -)]$
 $(\text{stigmastenol free}) / (\% \Delta^7\text{-stigmastenol esterified})$
 محققین بیان داشتند که استفاده از هر دو نسبت،



شکل (۱) - ساختار شیمیایی تعدادی از استرول های موجود در گروه استرول های بدون متیل براسیکا استرول به مقدار زیادی در روغن کلزا/کانولا وجود دارد (Przybylski and Mag, 2002).

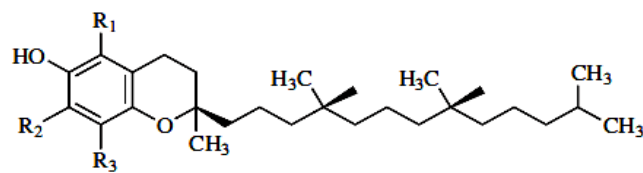


شکل (۲) - ساختار شیمیایی لوپنول، استرولی از گروه دی‌متیل استرول‌ها که در بعضی از روغن‌های گیاهی هم‌چون روغن بادام و فندق وجود دارد.

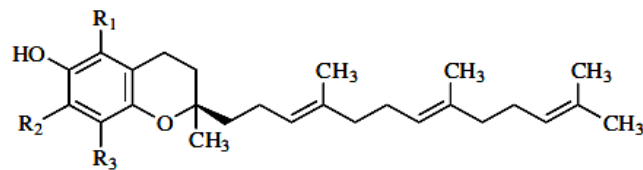
- توکوفرول‌ها و توکوتری‌انول‌ها

مشابه در روغن‌های تصفیه شده وجود دارد. این ترکیبات در طی بی‌بو کردن یا تصفیه فیزیکی مخصوصاً در صورتی که خلأ به اندازه کافی بالا نباشد، از دست می‌روند.

توکوفرول‌ها و توکوتری‌انول‌ها در چربی‌های حیوانی به مقدار کم‌تری وجود دارند، اما به‌طور معمول تا ۳۵۰۰ mg/kg (۰/۳۵ درصد) در روغن‌های گیاهی خام و اگر فرایند تصفیه با دقت انجام گرفته باشد در مقادیر



Tocopherol



Tocotrienol

Tocopherol or Tocotrienol	R ₁	R ₂	R ₃
α	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β	CH ₃	H	CH ₃
γ	H	CH ₃	CH ₃
δ	H	H	CH ₃

شکل (۳) - ساختمان توکوفرول و توکوتری‌انول‌ها

توکوتری‌انول (آلفا، بتا، گاما و دلتا توکوتری‌انول) هستند. همه این ۸ فرم شامل یک حلقه کرومانی و یک

ایزومرهای موجود در این گروه از ترکیبات ۴ توکوفرول (آلفا، بتا، گاما و دلتا توکوفرول) و ۴

و سپس آنالیز کروماتوگرافی توسط HPLC یا GC می‌باشد (Kamm *et al.*, 2001) به‌طور معمول در آنالیز GC، به‌علت غیرفرار بودن این ترکیبات، نیاز به مشتق‌سازی پیش از مرحله اندازه‌گیری دارند. بنابراین استفاده از HPLC با هر دو فاز نرمال و معکوس رایج‌ترین روش برای آنالیز توکوفرول و توکوتری انول محسوب می‌شود.

در روغن زیتون بکر، آلفا توکوفرول حدود ۹۵ درصد کل توکوفرول می‌باشد. اندازه‌گیری کمی توکوفرول‌ها روشی برای تشخیص تقلبات روغن زیتون با روغن‌های ارزان‌تر سویا، بذر کتان یا فندق می‌باشد (Kamm *et al.*, 2001). روغن بادام زمینی نسبتاً دارای مقادیر بالایی از γ -توکوفرول می‌باشد در حالی‌که روغن گلرنگ تنها حاوی مقدار جزئی از آن است. بنابراین، تشخیص وجود روغن بادام‌زمینی تا ۱۰ درصد در روغن گلرنگ امکان‌پذیر است. روغن دانه کنجد حاوی مقادیر خیلی کمی از بتا توکوفرول می‌باشد که اگر در مقادیر زیاد وجود داشته باشد می‌تواند به‌عنوان شاخصی از تقلب این نوع روغن به‌کار رود. روغن سویا می‌تواند در روغن‌های آفتابگردان و بادام‌زمینی به‌ترتیب به‌علت وجود مقادیر بالای γ و δ توکوفرول تشخیص داده شود. مقادیر بالای آلفاتوکوفرول در دانه آفتابگردان و ریشه گندم می‌تواند وجود این روغن‌ها را در تشخیص روغن‌های حاوی آلفاتوکوفرول کم‌تر مانند روغن هسته انگور استفاده شود (Kamm *et al.*, 2001). هم‌چنین توکوفرول‌ها برای تشخیص تقلب روغن سویا با روغن بزرک نیز استفاده می‌شود (Kamm *et al.*, 2001).

زنجر جانبی آب‌گریز، یک فیتیل در توکوفرول و یک ایزوپرنیل با ۳ پیوند دوگانه در توکوتری انول می‌باشند (شکل ۳). توکوفرول‌ها ترکیبات اصلی ویتامین E موجود در اکثر روغن‌های گیاهی می‌باشد در حالی‌که در بین روغن‌های گیاهی، توکوتری انول‌ها به مقدار بالایی در روغن پالم وجود دارد (Beatriz *et al.*, 2011).

در بعضی شرایط آنالیز توکوفرول‌ها می‌تواند برای تشخیص تقلبات روغن استفاده شوند. هر دو روغن پالم و هسته انگور نسبتاً در داشتن مقادیر بالایی از توکوتری انول‌ها که در بسیاری از روغن‌های گیاهی وجود ندارند یا به مقدار خیلی کم وجود دارند، غیرمعمول می‌باشد. تشخیص این ترکیبات می‌تواند برای شناسایی تقلب در روغن زیتون تا ۲ درصد استفاده شود (Dionisi *et al.*, 1995).

محدودیت آنالیز توکوفرول آن است که ترکیب توکوفرولی برای بسیاری از روغن‌ها مشابه می‌باشد. برای بسیاری از روغن‌ها مانند روغن‌های آفتابگردان و زیتون، آلفاتوکوفرول، توکوفرول اصلی موجود می‌باشد. اما برای برخی روغن‌ها مانند سویا دارای مقادیر نسبتاً بالایی از گاما و δ توکوفرول هستند که می‌توان برخی از تقلبات را با آن تشخیص داد. یکی از مشکلات تشخیص تقلب با توکوفرول این است که توکوفرول‌ها با تصفیه کردن با توجه به شرایط به‌کار برده کاهش می‌یابند. بیش‌ترین کاهش توکوفرول‌ها در دماهای بالا در حضور هوا صورت می‌گیرد (Jee, 2002).

اندازه‌گیری توکوفرول‌ها و توکوتری انول‌ها در روغن‌های گیاهی شامل استخراج مایع بدون صابونی کردن یا استخراج با حلال بعد از صابونی کردن

- الکل‌های چرب

الکل‌های بلند زنجیر معروف به الکل‌های چرب در روغن گیاهی در مقادیر خیلی کم یافت می‌شوند اما در مقادیر بیش‌تر در برخی روغن‌های جانداران دریایی وجود دارند (Sonntag, 1979). هم‌چنین الکل‌های چرب در مقادیر کم در روغن‌های گیاهی، به‌صورت موم‌هایی وجود دارند که به اسید چرب استریفیه می‌شوند. ترکیب مومی روغن‌های آفتابگردان، سویا و بادام‌زمینی شامل استراسیدهای چرب اشباع بلند زنجیر و الکل‌های تک غیراشباع، عمدتاً الکل ایکوزانوئیک می‌باشد (Henon et al., 2001). این نوع موم‌ها در روغن ذرت و سبوس برنج حذف می‌شوند.

مقدار استر موم‌های روغن زیتون در درجات مختلف روغن زیتون متفاوت است به‌طوری که در روغن زیتون بکر و فوق بکر کم بوده اما در درجات استخراج شده با حلال بیش‌تر می‌باشد و این روش قابل‌قبولی برای تشخیص تقلب روغن زیتون پرس‌شده با روغن زیتون استخراج شده با حلال می‌باشد (Jee, 2002).

- ترکیبات فنولی و رنگ‌دانه‌ها

ترکیبات فنولی متابولیت‌های ثانویه گیاهان بوده و شامل محدوده وسیعی از مولکول‌ها (عمدتاً به‌عنوان اسیدهای فنولی و فلاونوئیدها طبقه‌بندی می‌شوند) می‌باشند که دارای اثرات سلامتی‌بخش زیادی هستند (Shahidi and Naczka, 2006). ترکیب فنولی و رنگ‌دانه‌ها ترکیبات جزئی هستند که در روغن‌های خوراکی خام عامل کیفیت و خصوصیات ارگانولپتیکی روغن‌ها می‌باشند. ترکیبات فنولی سبب خصوصیات تلخ و آنتی‌اکسیدانی و هم‌چنین تأخیر فرایند اکسیداسیون می‌گردند. کلروفیل و رنگ‌دانه‌ها نیز بر

پذیرش مصرف‌کنندگان تأثیر می‌گذارد (Jee, 2002). در مطالعه‌ای ترکیب کلروفیل و کاروتنوئید روغن زیتون بکر را بررسی و مشاهده کردند که این رنگ‌دانه‌ها بر اساس واریته زیتون متفاوت هستند؛ با این وجود نسبت بین کلروفیل و کاروتنوئید ثابت باقی ماند (Gandul-Rojas and Mínguez-Mosquera, 1996). محققین به این نتیجه رسیدند که برای روغن زیتون بکر مستقل از واریته آن، نسبت کلروفیل/کاروتنوئید باید حدود ۱ و نسبت کاروتنوئید/لوتئین باید حدود ۰/۵ باشد. اگر چه مزیت آنالیز ترکیبات فنولی و رنگ‌دانه‌ها در مورد روغن زیتون ثابت شده است اما هیچ کاربردی در مورد روغن‌های گیاهی تصفیه شده که دچار کاهش یا حذف بسیاری از ترکیبات جزئی شامل ترکیبات فنولی و رنگ‌دانه‌ها شده‌اند وجود ندارد.

- هیدروکربن‌ها

بیشتر روغن‌ها دارای مقادیر کمی از هیدروکربن‌های اشباع و غیراشباع می‌باشند. در روغن زیتون، هیدروکربن غیراشباع اسکوالن می‌تواند تا ۴۰ درصد ترکیب غیرصابونی را تشکیل دهد (Boskou, 1996). سایر هیدروکربن‌هایی که به‌طور معمول در روغن زیتون وجود دارند، آلکان‌ها و آلکن‌های راست زنجیر با ۱۳ تا ۳۵ اتم کربن و هم‌چنین مقادیر خیلی کم از هیدروکربن‌های زنجیر منشعب می‌باشند. تنوع آن‌ها در روغن زیتون‌های مختلف متفاوت است اما هیدروکربن‌های اصلی با تعداد اتم‌های کربن ۲۳، ۲۵، ۲۷ و ۲۹ می‌باشند (Guinda et al., 1996). روغن زیتون می‌تواند بر اساس ترکیبات هیدروکربنی به‌طور کامل با روغن‌های دیگر تمییز داده شود و مقادیر ۲/۶ درصد روغن کلزا خام یا روغن آفتابگردان خام می‌تواند

ارزان تر یا تشخیص منشأ جغرافیایی اصلی انجام گرفته و به روش‌های مفیدی نیز دست یافته‌اند. از روش‌های تشخیصی پرکاربردتر می‌توان به روش‌های کروماتوگرافی برای ترکیب اسید چرب، ترکیب تری‌گلیسریدها، ترکیبات جزئی مانند استرول‌ها و ترکیبات فنولی و رنگ‌دانه‌ها، الکل‌های چرب و هیدروکربن‌ها اشاره کرد. آنالیز ترکیبات جزئی روش مفیدی برای تشخیص تقلبات برخی روغن‌های پرس شده می‌باشد. برای بسیاری از روغن‌های تصفیه شده، آنالیز استرول و توکوفرول‌ها نسبت به آنالیز ترکیبات اصلی به‌ویژه تری‌گلیسریدها، امکان‌پذیری کم‌تری در تشخیص تقلب دارد اما ترکیبات جزئی همراه با اطلاعات آنالیزی دیگر سبب تشخیص با درصد اطمینان بیش‌تری خواهد شد.

تعارض منافع

نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

با آنالیز هیدروکربن مشخص شود (Webster *et al.*, 1999).

- ترکیبات دیگر

غیر از ترکیبات گفته شده روغن‌های گیاهی خام، حاوی ترکیبات فرار نیز می‌باشند که بوی خاص آن روغن را سبب می‌شود. وجود 2-methylhept-5-E (en-4-one) بوی روغن فندق پرس شده را می‌دهد و GC-MS روشی حساس و پیشرفته‌ای جهت تشخیص این روغن از روغن زیتون بکر می‌باشد (Blanch *et al.*, 2000). تشخیص روغن فندق در روغن زیتون با آنالیز پروفیل تری‌گلیسرید، اسید چرب و توکوفرول‌ها دشوار است زیرا ترکیبات دو روغن به صورت طبیعی تفاوت کمی باهم دارند.

بحث و نتیجه‌گیری

مطالعات زیادی در زمینه تشخیص روغن‌های گیاهی و تقلبات آن‌ها صورت گرفته است. دلیل اصلی برای تقلب روغن‌های گیاهی کسب سود بیش‌تر و مزایای تجاری می‌باشد. در نتیجه بررسی‌های زیادی بر تشخیص تقلب و جایگزینی یک روغن با روغن

منابع

- Abedinzadeh S., Torbati M. and Azadmard-Damirchi S. (2016) some qualitative and rheological properties of virgin olive oil- apple vinegar salad dressing stabilized with xanthan gum. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 6(4): 597-606.
- Amaral, J.S., Casal, S., Citová, I., Santos, A., Seabra, R.M., and Oliveira, B.P.P. (2006). Characterization of several hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars based in chemical, fatty acid and sterol composition. *European Food Research and Technology*, 83: 222-274.
- Azadmard-Damirchi, S., and Dutta, P.C. (2006). Novel solid-phase extraction method to separate 4-desmethyl-, 4-monomethyl-, and 4, 4'-dimethylsterols in vegetable oils. *Journal of Chromatography A*, 1108(2): 183-187.
- Azadmard-Damirchi, S., Savage, G.P., and Dutta, P.C. (2005). Sterol fractions in hazelnut and virgin olive oils and 4, 4'-dimethylsterols as possible markers for detection of adulteration of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82: 717-725.

- Azadmard-Damirchi. (2010). Review of the use of phytosterols as a detection tool for adulteration of olive oil with hazelnut oils. *Food Additive and Contamination: Part A*, 27(1): 1-10.
- Beatriz, M., Oliveira, P.P., Mafra, I. and Amaral, J.S. (2011). Current Topics on Food Authentication, *Transworld Research Network*, p. 510.
- Blanch, G.P., del Mar Caja, M., Leon, M. and Herraiz, M. (2000). Determination of (E)-5-methylhept-2-en-4-one in deodorised hazelnut oil. Application to the detection of adulterated oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 140–144.
- Boskou, D. (1996). Olive oil quality, In: *Olive Oil Chemistry and Technology*, Boskou, D. (Ed.), AOCS Press, Champaign, IL, USA, pp. 101–103.
- Cercaci, L., Rodriguez-Estrada, M.T., and Lercker, G. (2003). Solid-phase extraction-thin-layer chromatography-gas chromatography method for the detection of hazelnut oil in olive oils by determination of esterified sterols. *Journal of Chromatography A*, 985: 211-220.
- Codex Alimentarius Commission. (1993). Proposed draft standard for named vegetable oils. Appendix 1 (CX 1993/16), Rome.
- Dionisi, F., Prodoliet, J. and Tagliaferri, E. (1995). Assessment of olive oil adulteration by reverse-phase high performance liquid chromatography/amperometric detection of tocopherols and tocotrienols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(12): 1505–1511.
- Gandul-Rojas, B., and Mínguez-Mosquera, M.I. (1996). Chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72: 31-40.
- Guinda, A., Lanzon, A. and Albi, T. (1996). Differences in hydrocarbons of virgin olive oils obtained from several olive varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 1723–1726.
- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S. and Savage, G.P. (2016). Vegetable oil blending: A review of physicochemical, nutritional and health effects. *Trends in Food Science and Technology*, 57: 52-8.
- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S. and Savage, GP. (2017) Quality properties of sesame and olive oils incorporated with flaxseed oil. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 7(1): 97-103.
- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S. and Savage, G.P. (2017). Quality properties of puffed corn snacks incorporated with sesame seed powder. *Food Science and Nutrition*, 6(1): 85-93.
- Henon, G., Recseg, K. and Kovari, K. (2001). Wax analysis of vegetable oils using liquid chromatography on a double absorbent layer of silica gel and silver nitrate-impregnated silica gel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(4): 401–410.
- International Organization for Standardization (ISO), (1999) Animal and vegetable fats and oils. Determination of individual and total sterols contents. Gas chromatographic method. ISO 12228.
- Jee, M. (2002). *Oils and Fats Authentication, Chemistry and Technology of Oils and Fat*. Blackwell Publishing, CRC Press, p. 330-339.
- Johansson, A. and Croon, L.B. (1981). 4-Dimethyl-, 4-monomethyl- and 4, 4-dimethylsterols in some vegetable oils. *Lipids*, 16: 306–314.
- Kamal-Eldin, A. and Appelqvist, L.A. (1994). Variations in the composition of sterols, tocopherols and lignans in seed oils from 4 sesamum species. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 71(2): 149–156.
- Kamm, W., Dionisi, F., Hischenhuber, C. and Engel, K.H. (2001). Authenticity assessment of fats and oils. *Food Reviews International*, 17: 249-255.
- Mariani, C., Bellan, G., Morchio, G., and Pellegrino, A. (1999) Free and esterified minor components of olive and hazelnut oils: their potential utilization in checking oil blend - Note 3 Ital. *Sostanze Grasse*, 76: 297-305.

-
- Official Journal of the European Union (EEC). (1991). Characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis, and later amendments. No. 2568/91248.
 - Piironen, V., Lindsay, D.G., Miettinen, T.A., Toivo, J., and Lampi, A.M.J. (2000). Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 939-945.
 - Przybylski, R. and Mag, T. (2002). Canola/rapeseed oil. In: *Vegetable Oils in Food Technology, Composition, Properties and Uses*, Gunstone F.D. (Ed.). Backwell Publishing Ltd, CRC Press. pp.99-109,
 - Shahidi, F. and Naczk, M. (2006). *Phenolics in Food and Nutraceutical*, CRC Press, Boca Raton.
 - Sonntag, N. (1979). Structure and composition of fats and oils, In: *Bailey's Oil and Fat Products*. Swern, D. (Ed.), New York, John Wiley and Sons, pp. 1-99.
 - Webster, L., Simpson, P., Shanks, A.M. and Moffat, C.F. (1999). The authentication of olive oil on the basis of hydrocarbon concentration and composition. *Analyst*, 125(1): 97-104.

Application of minor compounds in the detection of vegetable oils adulteration

Hashempour-Baltork, F.¹, Torbati, M.^{2*}, Azadmard-Damirchi, S.³

1. M.Sc Graduate of Food Science and Technology, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran
 2. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran
 3. Professor, Department of Food Science and Technology, University of Tabriz, Tabriz, Iran
- *Corresponding Author: torbatima@yahoo.com
(Received: 2018/1/23 Accepted: 2018/4/8)

Abstract

Oils and fats have important roles in cooking, frying and salad dressings or in food formulations. Adulterants misusing from the oil market in different ways including blending expensive oils with cheaper ones or incorrect labeling to inform variety, geographical origin, and production process method. In recent years, researchers have suggested several methods for analyzing oils and determination of their minor and major compounds based on the high-performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography (GC) methods. The oils have a different composition of sterols, tocopherols, hydrocarbons, pigments, lignans and phenolic compounds which can be detected by HPLC and GC methods. The aim of this study was to evaluate and review the application of vegetable oil minor compounds including sterols, tocopherols, hydrocarbons, pigments, lignans, phenolic compounds and volatile compounds to detect their adulteration.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Sterol, Minor compounds, Oil adulteration, Tocopherol, Chromatography