

مقایسه مقاومت حرارتی روغن سرخ کردنی و آفتابگردان با کمک روش مؤلفه‌های اصلی کمومتریس

مریم جمشیدی^a, مهرداد قوامی^{b*}, جهانبخش قاسمی^c, آتوسا عبدالهی^d

^aدانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی کشاورزی- علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

^bاستاد دانشکده علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

^cاستاد دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی تهران

^dاستادیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد خوارسگان (اصفهان)

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۲/۱۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۰/۱/۳۱

چکیده

مقدمه: برای بررسی مقاومت حرارتی روغن‌ها، ارزیابی تغییرات اسیدهای چرب و شاخص‌های رایج به صورت هم زمان با محدودیت مواجه است و نمی‌توان آنها را با روش ساده آماری مقایسه نمود. در این پژوهش تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA)، به عنوان روشی برای ارزیابی مقاومت حرارتی روغن‌های آفتابگردان و سرخ کردنی به کار رفته است. این روش می‌تواند تغییرات اسیدهای چرب و شاخص‌های شیمیایی رایج را به صورت هم زمان برای ارزیابی بکار برد.

مواد و روش‌ها: دو نوع روغن آفتابگردان و سرخ کردنی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت حرارت داده شد و در هر ساعت حرارت دهی یک نمونه از روغن درحال حرارت دهی برداشت شد، برای هر نمونه تغییرات ترکیب ۵ نوع اسید چرب با روش گاز کروماتوگرافی تعیین شد. همچنین شاخص‌های پراکسید، اسیدی و آنیزیدین برای هر نمونه اندازه‌گیری شد. اطلاعات بدست آمده به روش همبستگی پیرسون و تحلیل مؤلفه‌های اصلی ارزیابی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان می‌دهد که همبستگی معنی‌داری بین درصد اسیدهای چرب و زمان در دو دمای ذکر شده وجود دارد، این در حالی است که همبستگی در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد در مورد همه نمونه‌ها کمتر است. همچنین مقایسه نمونه‌های هر یک از این روغن‌ها با کمک روش مؤلفه‌های اصلی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد نشان داد که پراکندگی نمونه‌ها در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد در هر دو نوع روغن بیشتر است.

نتیجه‌گیری: روغن آفتابگردان در اثر افزایش ۶۰ درجه دما تغییرات بیشتری را نسبت به روغن سرخ کردنی متحمل می‌شود و نمونه‌های دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد روغن سرخ کردنی در مقایسه با روغن آفتابگردان تفاوتی ندارند به طوری که آنها را می‌توان در یک گروه قرار داد. همچنین از آنجا که روغن‌های مورد استفاده بدون آنتی اکسیدان بودند نتایج در مورد روغن سرخ کردنی حاکی از مقاومت بالای اسیدهای چرب آن نسبت به حرارت است.

واژه‌های کلیدی: آنالیز مؤلفه‌های اصلی، روغن آفتابگردان، روغن سرخ کردنی، مقاومت حرارتی، همبستگی پیرسون

مقدمه

آنچه مسلم است حرارت دهی روغن‌ها در دمای بالا باعث واکنش ترمواکسیداسیون شده که عامل تغییرات شیمیایی و فیزیکی وسیع در روغن‌ها می‌باشد و تمام شاخص‌های شیمیایی نظیر اندیس یدی، اسیدی، پراکسید، آنیزیدین، ترکیبات قطبی، ترکیب اسید چرب و شاخص‌های فیزیکی نظیر ویسکوژیته، رنگ، ضریب شکست را تغییر می‌دهد. اسیدهای چرب به عنوان مهمترین جزء تشکیل‌دهنده روغن‌ها جایگاه مهمی در تغییر خصوصیات شیمیایی و فیزیکی روغن‌ها دارند (محمدی، ۱۳۸۶) و به دلیل تفاوت در میزان پیوندهای دوگانه در زنجیره‌های کربنی، مقاومت متفاوتی در مقابل دماهای بالا دارند. از طرف دیگر روغن‌های گیاهی مانند روغن غیراشباع هستند امروزه مورد توجه برای مصارف سرخ کردن قرار گرفته‌اند. اما استفاده از آنها در دماهای بالای فرایندهای حرارتی احتیاج به انتظار می‌رود اسیدهای چرب با پیوندهای دوگانه (غیراشباع^۱) نسبت به حرارت مقاومت کمتری نشان دهد و بر اثر حرارت به سرعت رادیکال‌های آزاد فرایند ترمواکسیداسیون را تولید کنند (Deman, 1999).

۱۸

روغن آفتابگردان از دانه‌های گیاه آفتابگردان روغنی هلیانوس آنوس^۲ از طریق فشار مکانیکی یا استخراج با حلal یا ترکیبی از دو روشن به دست می‌آید. روغن آفتابگردان در بسیاری از مناطق جهان انتخاب برتر مصرف کنندگانی است که رژیم غذایی سالمتر را ترجیح می‌دهند. در روغن آفتابگردان حدود ۱۵ درصد اسیدهای چرب اشباع شده و ۸۵ درصد غیراشباع هستند. اسید چرب غالب آن اسیدهای چرب دارای دو پیوند غیراشباع (لینولیک) است (فاطمی، ۱۳۸۱). مقاومت حرارتی پایین روغن‌های گیاهی از یکسو و مردود شمردن استفاده از چربی‌های جامد از نظر مخصوصان تغذیه، پژوهشگران را بر آن داشت تا با مخلوطی از روغن‌های مختلف و تغییر نسبت اسیدهای چرب پالمتیک، اولئیک، لینولیک و لینولنیک و همچنین استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها، روغن‌هایی موسوم به روغن سرخ کردنی تولید و عرضه کنند که مقاومت حرارتی بیشتری را نسبت به روغن‌های دیگر نشان می‌دهند (قدسی

علوم غذایی و تغذیه / بهار (۱۳۹۱) / سال نهم / شماره ۲

و همکاران، ۱۳۸۸). اگرچه تولید روغن‌های سرخ کردنی و به افزایش است، اما در بین مردم ایران هنوز استفاده از روغن‌های مخصوص سرخ کردن رایج نیست و بیش از ۶۰ درصد خانوارهای ایران از روغن‌هایی غیر از روغن مخصوص سرخ کردنی برای تیمارهای حرارتی غذاها استفاده می‌کنند (بی‌نام، ۱۳۸۷).

مدتی است که روش‌های ریاضی و آمار جهت توصیف و توجیه نتایج آزمایش‌های مختلف شیمیایی استفاده می‌شود. طبق تعریف مجمع بین‌المللی کمومتری، کمومتری علمی است که با به کارگیری آمار و ریاضیات، بین اندازه‌گیری‌های انجام شده بر روی یک سیستم و یا فرآیند شیمیایی ارتباط ایجاد می‌کند. یکی از روش‌های پرکاربرد کمومتریکس روشن "تحلیل مؤلفه‌های اصلی" می‌باشد که یک روش ریاضی است و کاربردهای متعددی دارد مثلاً به عنوان روشی برای دسته‌بندی داده‌ها است. اگر فضای چند بعدی را در نظر بگیریم که ابعاد آن برابر با تعداد متغیرها در ماتریس X باشد و نمونه‌ها در این فضا توزیع شوند در چنین حالتی می‌توان برداری را در نظر گرفت که قادر است بیشترین سهم واریانس در نمونه‌ها را نشان دهد. در این صورت این بردار را اولین جزء اصلی^۳ می‌نامند (PC1) و تصویر هر نمونه روی آن بردار را Score متعلق به آن نمونه روی PC1 معرفی می‌کنند. در ادامه نیز می‌توانیم بردارهایی را پیدا کنیم که بعد از PC1 تصویر نمونه‌ها بر روی آن بیشترین مقدار را داشته باشند و همچنین نسبت به PC1 عمود باشند این چنین برداری را دومین جزء اصلی می‌نامند و با نماد PC2 نشان می‌دهند (Massart, 1997). به این ترتیب می‌توان تأثیر n متغیر را در نمونه‌ها در فضای دو بعدی و یا سه بعدی نشان داد و ارتباط نمونه را در این غالباً بررسی و تفسیر کرد.

مطالعات بسیاری بر روی مقاومت حرارتی روغن‌ها انجام شده است. Takeoka و همکاران در سال ۱۹۹۷ تأثیر حرارت را بر روی خصوصیات و ترکیبات شیمیایی چند نوع روغن سرخ کردنی مطالعه کردند. در این پژوهش ۷ نوع روغن و چربی (تالو، روغن کانولا، کانولا هیدروژنه، ذرت، بزرک، سویا و سویا هیدروژنه) در دو دمای ۱۹۰ و ۲۰۴ درجه سانتی گراد، برای ۸ ساعت در یک روز حرارت

¹ Unsaturated Fatty Acid² Helianthus Annuus³ Principle Compound

- روش حرارت دهن

برای فرآیند حرارت دهی دو سرخ کن ۲ لیتری کاملا مشابه تهیه شد (Vidas, model number: VI: 220, capacity 2 L, China) در یک روز کاری در هر سرخ کن ۲ لیتر روغن ریخته شد و به صورت هم‌زمان یک سرخ کن در ۱۳۰ درجه سانتی گراد و دیگری در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد عمل حرارت دهی انجام شد و هر یک ساعت به صورت هم زمان از هر سرخ کن ۲۰ میلی لیتر روغن در یک بطری تیره شیشه‌ای ریخته شد. سر بطری با گاز نیتروژن هواگیری شد و تا زمان انجام عملیات آزمایشگاهی در دمای ۲۲-۲۲ درجه سانتی گراد نگهداری شد. این کار تا پایان ۸ ساعت حرارت دهی (یک شیفت کاری) برای هر روغن انجام شد. ۲۰ میلی لیتر از نمونه روغن حرارت ندیده نیز همراه نمونه‌های حرارت دیده در فریزر -۲۲ درجه سانتی گراد نگهداری شد.

- آزمون‌های شیمیایی

آزمون‌های شیمیایی انجام شده در این پژوهش عبارتند از تعیین کمی اسیدهای چرب، اندازه گیری عدد پراکسیب، عدد آنیزیدین و عدد اسیدی که برای هر نمونه، در هر ساعت حرارت دهی روغن‌های سرخ کردنی و آفتابگردان در سه تکرار انجام شده است. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده جهت آزمون‌های شیمیایی از انواع دارای خلوص بالا و ساخت شرکت مرک آلمان بودند. برای تعیین زمان بازداری^۱ هر یک از اسیدهای چرب از استاندارد حاوی متیل استر ۷ اسید چرب که از شرکت سیگما‌الدیرج تهیه شد، استفاده گردید. جهت شناسایی و تعیین مقدار کمی اسیدهای چرب ابتدا متیل استر اسیدهای چرب نمونه‌های روغن با استفاده از متیله کردن با متوكسید سدیم ۵/۰ نرمال انجام شد (قومی و همکاران، ۱۳۸۷). سپس با دستگاه گاز کروماتوگراف Agilent 6890N مجهز به آشکار کننده شعله‌ای (FID) و ستون مویین ۳۰ متری INOWax پر شده با دی‌اتیلن گلیکول سوکسینات (DEGS) هر یک از اسیدهای چرب میریستیک (C14:0)، پالمیتیک (C16:0)، پالمیتوالئیک (C16:1)، استاریک (C18:0)، اولئیک (C18:1)، لینولئیک (C18:2) و لینولنیک (C18:3) شناسایی و مقدار آن‌ها بر

داده شدند. نتایج این پژوهش نشان داد به طور معمول روغن‌های با مقدار اسیدهای چرب غیراشباع بیشتر در مقایسه با روغن‌های حاوی اسیدهای چرب اشباع ترکیبات قطبی بیشتری در حین حرارت دهی ایجاد می‌کنند و در تمام روغن‌ها افزایش ترکیبات قطبی با عدد پراکسید و شاخص آنیزیدین همبستگی دارد. اما مطالعه‌ای بر روی PCA برای مقایسه مقاومت حرارتی روغن‌ها وجود ندارد و تاکنون از آن تنها برای دسته‌بندی روغن‌ها استفاده شده است. Lee و همکاران در سال ۱۹۹۷ از PCA برای گروه بندی ۸ نوع روغن استفاده کردند. متغیرهای مورد بررسی در این تقسیم بندی ترکیب اسیدهای چرب روغن‌ها بود. در این تحقیق روش PCA روش مناسبی برای صنعت روغن خوارکی پیشنهاد شد. با توجه به اینکه روش مؤلفه‌های اصلی (PCA) پتانسیل بالایی در ارائه مقایسه جامع بین n نمونه با n متغیر دارد، اما کمتر در علوم غذایی استفاده شده است. از طرف دیگر ضرورت مقایسه تغییرات اسیدهای چرب روغن‌ها در حین فرآیند حرارتی در کنار شاخص‌های رایج ارزیابی، احساس می‌شود که روش مؤلفه‌های اصلی می‌تواند چنین مقایسه‌ای را ارائه دهد. از این رو دو نوع روغن مخصوص سرخ کردنی (با پایه پالم اولئین) و آفتابگردان از دو خانواده روغن‌های پالمیتیکی و لینولئیکی انتخاب شدند و مقایسه تغییرات ناشی از حرارت این دو نوع روغن در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد با کمک روش مؤلفه‌های اصلی هدف این پژوهش قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

- روش نمونه برداری

نمونه‌های روغن مخصوص سرخ کردنی و آفتابگردان از کارخانه "روغن نباتی ناز اصفهان" دریافت شد. روش نمونه برداری به این صورت بوده است که در سه شیفت کاری متفاوت نمونه‌های روغن درست قبل از افزودن آنتی‌اکسیدان (قبل از دستگاه فلش کولر) در بطری‌های تیره ۲ لیتری جمع آوری شد و سپس در دمای ۳ درجه سانتی گراد تا زمان حرارت دهی نگهدای شد.

^۱ Retention Time

حرارتی اتفاق می افتد (OKeef, 2010) و اولین عمل تحریک هیدرولیز، وجود آب حاصل از ماده سرخ شونده است (Oreopoulou, 2002)، به نظر می رسد در این پژوهش چون ماده سرخ شونده ای وجود ندارد مقدار هیدرولیز هم کاهش می یابد و در افزایش کم عدد اسیدی نمود می کند. از طرف دیگر نوساناتی که در هر دو نمودار در سیر صعودی اندیس اسیدی بخصوص در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد دیده می شود می تواند به دلیل فواریت اسیدهای سانتی گراد آزاد در دمای بالاتر باشد (Machado, 2007) که چرب آزاد در دمای بالاتر باشد.

به وضوح در نمودارها دیده می شود. همچنین عدد اسیدی روغن آفتابگردان در طول فرایند حرارتی، در هر دو دما پایین تر از روغن سرخ کردنی است که می تواند به علت کمتر بودن عدد اسیدی روغن اولیه باشد چون حضور اسیدهای چرب آزاد هیدرولیز را کاتالیز می کند.

- اندیس پراکسید

فرایند اکسیداسیون که طی آن تری گلیسیریدها اکسیده شده و پراکسیدها را تولید می کنند از جمله مهمترین واکنش هایی است که در طول حرارت دهی روغن ها، اتفاق می افتد. نمودارهای ۳ و ۴ تغییرات عدد پراکسید را در نمونه های مورد آزمایش نشان می دهد. یافته های این پژوهش شکست پراکسید را در مورد روغن آفتابگردان در ساعت دوم حرارت دهی در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. درصد اسیدهای چرب غیراشبع این روغن نسبت به روغن های دیگر بیشتر است سرعت تشکیل و تبدیل رادیکال های آزاد در آن سریع تر است و بنابراین در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد غلظت پراکسید در آن به سرعت به حد شکست می رسد و سپس تشکیل پراکسیدها در آن به صورت زنجیروار ادامه پیدا می کند.

نمودار ۴ روند تغییرات اندیس پراکسید را در حین فرایند حرارتی روغن سرخ کردنی (با پایه پالم اوئلین) در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. در پایان فرایند حرارتی ۸ ساعته میزان عدد پراکسید، (حداکثر ۲/۹۹ meq/kg) به ترتیب در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد است. در هر دو دما اندیس پراکسید

حسب درصد مساحت زیر پیک گزارش شد. گاز حامل نیتروژن با شار ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه و درجه حرارت ستون از ۱۸۰ درجه سانتی گراد تا ۲۱۰ درجه سانتی گراد برنامه ریزی شد. سرعت تغییر دما، ۳ درجه سانتی گراد در هر دقیقه است. دمای دتکتور ۲۷۰ درجه سانتی گراد و دمای تزریق ۲۶۰ درجه سانتی گراد و مقدار تزریق نمونه ۱ میکرولیتر بوده است. برای تزریق نمونه ها از نمونه بردار اتوماتیک استفاده شد و زمان هر پروفیل ۲۰ دقیقه تنظیم شد.

عدد پراکسید به روش تیتراسیون بر اساس استاندارد AOCS با شماره cd-8-53 و عدد اسیدی بر اساس استاندارد AOAC با شماره ۹۶۰/۲۸ انجام پذیرفت. عدد آنژیدین به روش استاندارد ملی ایران با شماره ۴۰۹۳ اندازه گیری شد.

- تجزیه و تحلیل آماری

برای پردازش داده ها و مقایسه نمونه ها از یکی از روش های کمومتری به نام "تحلیل مؤلفه های اصلی" استفاده شد. برای انجام عملیات روی داده ها ابتدا میانگین و واریانس داده ها محاسبه شد و ماتریس داده ها بر اساس میانگین تکرارهای هر یک از آزمایش ها برای هر نوع روغن در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد آماده و سپس از جعبه ابزار PLS در نرم افزار متلب^۱ استفاده شد. همچنین برای محاسبات آماری مانند پیوستگی، رگرسیون و آزمون t از نرم افزار SPSS استفاده شد.

یافته ها

- اندیس اسیدی

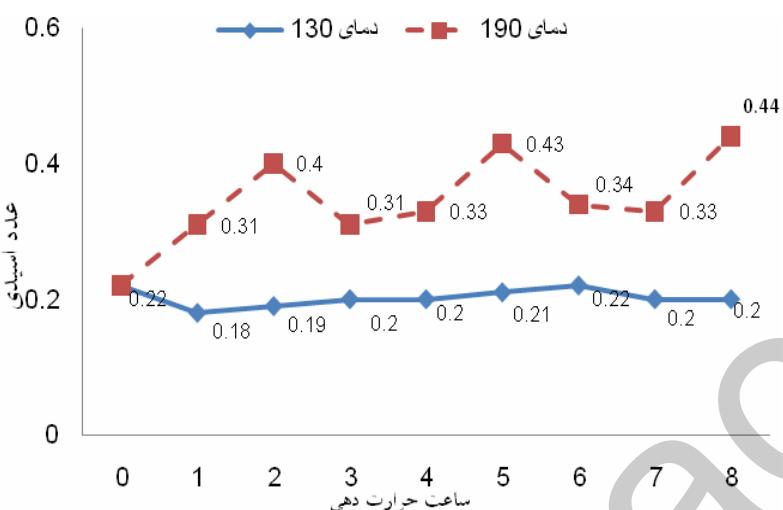
نمودارهای ۱ و ۲ مقایسه تغییرات اندیس اسیدی را در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد، در روغن های سرخ کردنی و آفتابگردان طی ۸ ساعت حرارت دهی نشان می دهد.

یافته قابل توجه آن است که در هر دو نوع روغن، حتی پس از ۸ ساعت حرارت دهی عدد اسیدی بالاتر از حد مجاز (حداکثر ۲ نمی شود. باید توجه نمود که افزایش عدد اسیدی در نتیجه هیدرولیز تری گلیسیریدها در حین فرایند

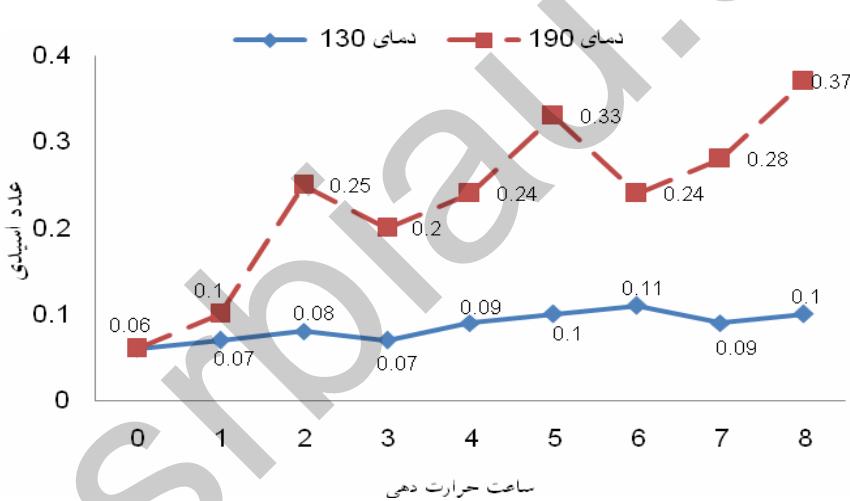
¹ MATLAB

دارای ساختار ناپایداری است و در دماهای بالا شکسته می‌شود (فاطمی، ۱۳۸۱).

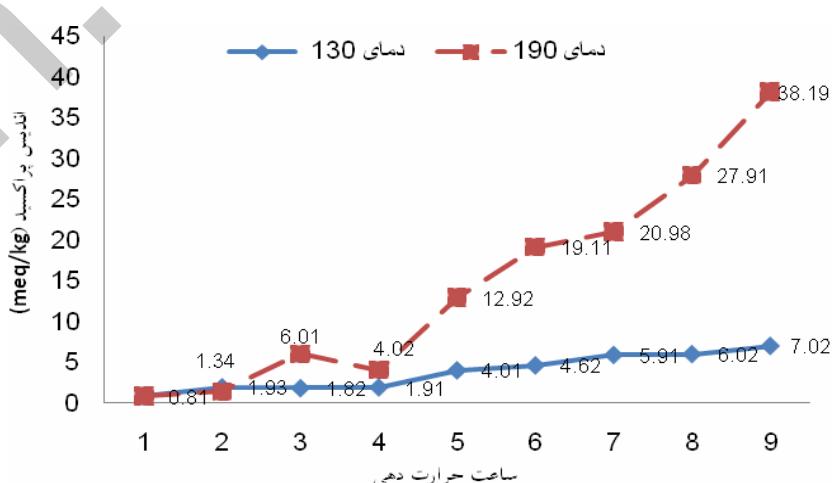
روند افزایشی داشته است با این تفاوت که در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد با پدیده شکست پراکسید مواجه هستیم. این مطلب حاکی از آن است که پراکسید از نظر شیمیابی



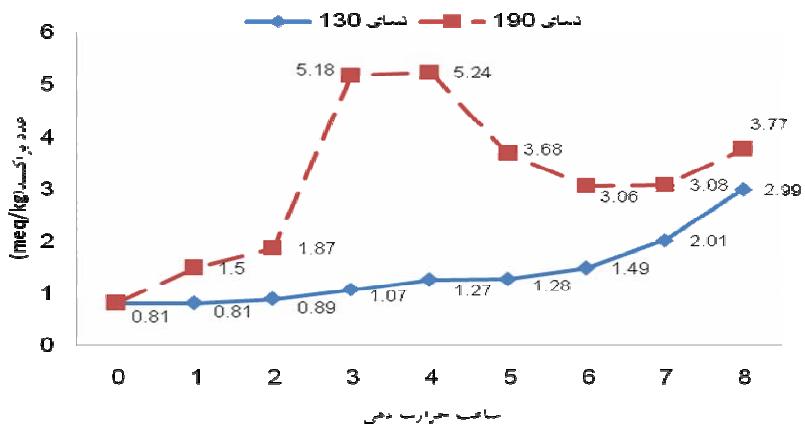
نمودار ۱- تغییرات عدد اسیدی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن سرخ کردنی



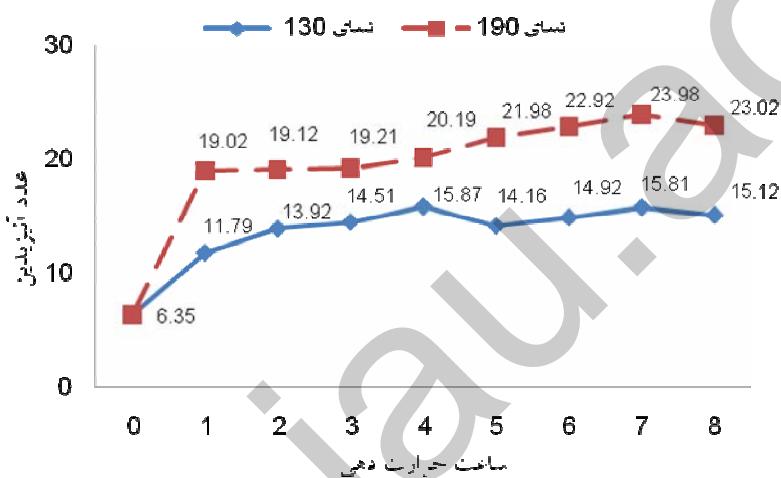
نمودار ۲- تغییرات عدد اسیدی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن آفتابگردان



نمودار ۳- تغییرات عدد پراکسید در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن آفتابگردان



نمودار ۴- تغییرات عدد پراکسید در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن سرخ کردنی



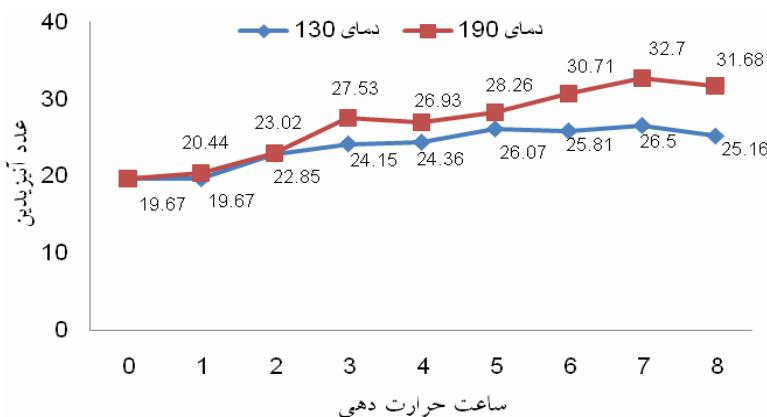
نمودار ۵- تغییرات عدد آنژیزیدین در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن آفتابگردان

- اندیس آنژیزیدین

اندیس آنژیزیدین به عنوان شاخصی برای محصولات ثانویه اکسیداسیون بخصوص میزان آبدئیدها می‌باشد (Deman, 1925). تفاوت معنی‌دار (با سطح اطمینان ۹۹ درصد) مقدار بیشتر آن در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد، بخصوص در مراحل پایانی حرارت دهنی نشان دهنده گسترش فرایند ترمواکسیداسیون در این دماست.

نمودارهای ۵ و ۶ تغییرات عدد آنژیزیدین را در روغن سرخ کردنی و آفتابگردان نشان می‌دهد. در روغن مخصوص سرخ کردنی تا ساعت دوم حرارت دهنی تفاوت معنی‌داری بین مقدار عدد آنژیزیدین در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد وجود ندارد این در حالی است که در روغن آفتابگردان از همان ساعت اول حرارت دهنی تفاوت معنی‌داری بین این دو مقدار وجود دارد. به نظر می‌رسد در روغن آفتابگردان از همان ساعت اول حرارت دهنی مرحله

دوم اکسیداسیون گسترش می‌یابد.
جدول ۱ همبستگی تغییرات اندیس‌های پراکسید، عدد اسیدی و آنژیزیدین را نشان می‌دهد. همه اندیس‌های آزمایش شده با سطح اطمینان ۹۹٪ در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد و ۹۹٪ و ۹۵٪ در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد و عدد اسیدی فقط در سطح اطمینان ۹۵٪ با زمان حرارت دهنی همبستگی دارند. در تمام روغن‌ها همبستگی بین تغییر اندیس‌ها و زمان حرارت دهنی در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد بیشتر است. این مطلب حاکم از آن است که در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد وسعت اکسیداسیون شدیدتر است بهطوری که روند افزایش این نسبتها با نظم کمتری طی می‌شود. همچنین درصد کاهش اندیس‌های آزمایش شده، از نمونه‌های دمای ۱۳۰ به نمونه‌های دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد، بعد از ۸ ساعت حرارت دهنی در جدول ۱ مشاهده می‌شود.



نمودار ۶- تغییرات عدد آنیزیدین در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن سرخ کردنی

جدول ۱- مقایسه همبستگی اندیس های پراکسید، آنیزیدین و اسیدچرب آزاد با زمان حرارت دهی در روغن های سرخ کردنی و آفتابگردان در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد

روغن	درصد کاهش عدد اسیدی (R.P)	درصد کاهش عدد اسیدی (R.P)	همبستگی عدد آنیزیدین (R.P)	درصد کاهش عدد آنیزیدین (R.P)	همبستگی عدد پراکسید (R.P)	عدد پراکسید
آفتابگردان	-56.7±0.8	-	0.838 ^{*a}	-52.2±4.83	-275.7±12.6	0.987 ^a
سرخ کردنی	-52.2±1.1	-	0.247 ^{**a}	-25.9±7.00	-153.0±10.0	0.886 ^a
	-	0.252 ^{**b}	-	-	0.685 ^b	0.616 ^b

^a نمونه های دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد ^b نمونه های دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد

* همبستگی در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار هستند. ** همبستگی معنی دار نیست.

R.P: درصد کاهش اندیس در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد بعد از ۸ ساعت حرارت دهی

جدول ۲- تغییرات اسیدهای چرب روغن آفتابگردان در طول فرایند حرارتی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد (درصد)

Time (h)	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
0	6.28±0.1	2.74±0.0	21.76±0.1	60.63±0.0	3.10±0.1
1	6.97±0.2 ^a 6.87±0.1 ^b	2.35±0.1 ^a 2.09±0.1 ^b	21.72±0.0 ^a 29.02±0.2 ^b	59.85±0.4 ^a 61.16±0.3 ^b	3.23±0.1 ^a 2.96±0.1 ^b
2	6.98±0.0 ^a 6.34±0.3 ^b	3.18±0.2 ^a 3.55±0.3 ^b	22.12±0.1 ^a 30.18±0.2 ^b	56.90±0.1 ^a 57.09±0.0 ^b	3.14±0.0 ^a 2.56±0.0 ^b
3	7.41±0.2 ^a 7.59±0.4 ^b	3.22±0.1 ^a 2.12±0.0 ^b	22.91±0.1 ^a 32.34±0.1 ^b	57.30±0.1 ^a 56.20±0.0 ^b	2.94±0.2 ^a 2.26±0.3 ^b
4	7.17±0.1 ^a 7.62±0.2 ^b	3.28±0.2 ^a 4.48±0.1 ^b	23.20±0.3 ^a 29.59±0.1 ^b	54.66±0.1 ^a 55.87±0.2 ^b	3.02±0.1 ^a 2.32±0.0 ^b
5	7.34±0.0 ^a 7.09±0.1 ^b	3.37±0.3 ^a 5.90±0.0 ^b	25.54±0.1 ^a 33.19±0.1 ^b	54.13±0.1 ^a 45.09±0.0 ^b	2.80±0.1 ^a 2.25±0.2 ^b
6	7.21±0.3 ^a 7.84±0.1 ^b	3.49±0.1 ^a 4.04±0.1 ^b	24.28±0.2 ^a 30.08±0.1 ^b	53.67±0.2 ^a 45.79±0.1 ^b	2.78±0.1 ^a 2.32±0.2 ^b
7	7.30±0.4 ^a 7.38±0.2 ^b	3.37±0.3 ^a 4.37±0.2 ^b	24.54±0.0 ^a 32.01±0.3 ^b	55.83±0.1 ^a 50.20±0.2 ^b	2.66±0.3 ^a 1.98±0.1 ^b
8	7.27±0.4 ^a 7.31±0.1 ^b	3.68±0.4 ^a 4.82±0.1 ^b	27.67±0.1 ^a 40.04±0.2 ^b	47.95±0.1 ^a 37.27±0.4 ^b	2.29±0.2 ^a 1.88±0.0 ^b
Corelation	0.894 ^a 0.871 ^b	0.855 ^a 0.705 ^{b*}	0.901 ^a 0.837 ^b	-0.947 ^a -0.881 ^b	-0.937 ^a -0.907 ^b

^a نمونه های دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد ^b نمونه های دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد

* همبستگی در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار هستند.

زمان پراکندگی بیشتر دارد به بیان دیگر از نظر آماری این نکته حاکی از آن است که نمونه های دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد در هر ساعت حرارت دهی با هم تفاوت بیشتری دارند.

- یافته های حاصل از پلات های PCA

برای ارزیابی تغییرات ناشی از ترمواکسیداسیون در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد به وسیله همه متغیرهای مورد بررسی به صورت همزمان و میزان هم پوشانی این متغیرها در کنار هم از روش PCA که یکی از روش های آماری چند متغیره^۱ است استفاده شد. به این منظور ۵ اسید چرب اندازه گیری شده و سه اندیس پراکسید، آئیزیدین و عدد اسیدی به عنوان متغیرهای مورد بررسی انتخاب شدند مقایسه با ماتریس هایی که ستون آنها شامل ۵

- تغییر ترکیب اسیدهای چرب در حین فرآیند حرارتی

مقایسه آماری درصد اسیدهای چرب هر ساعت حرارت دهی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد برای روغن های آفتابگردان و سرخ کردنی به ترتیب در جدول های ۲ و ۳ آمده است. بین زمان حرارت دهی و تغییر ترکیب اسیدهای چرب در تمام موارد همبستگی معناداری دیده می شود (در دو سطح اطمینان ۹۵ و ۹۹ درصد). همبستگی اسید لینولئیک و لینولینیک منفی است و بقیه اسیدهای چرب با زمان همبستگی مثبت دارند (در سطح اطمینان ۹۵ و ۹۹ درصد). همبستگی تغییرات این اسیدهای چرب در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد در تمام روغن های بیشتر است، این مطلب نشان دهنده آن است که تغییر اسیدهای چرب در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد در راستای

جدول ۳- تغییرات اسیدهای چرب روغن سرخ کردنی در طول فرآیند حرارتی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد (درصد)

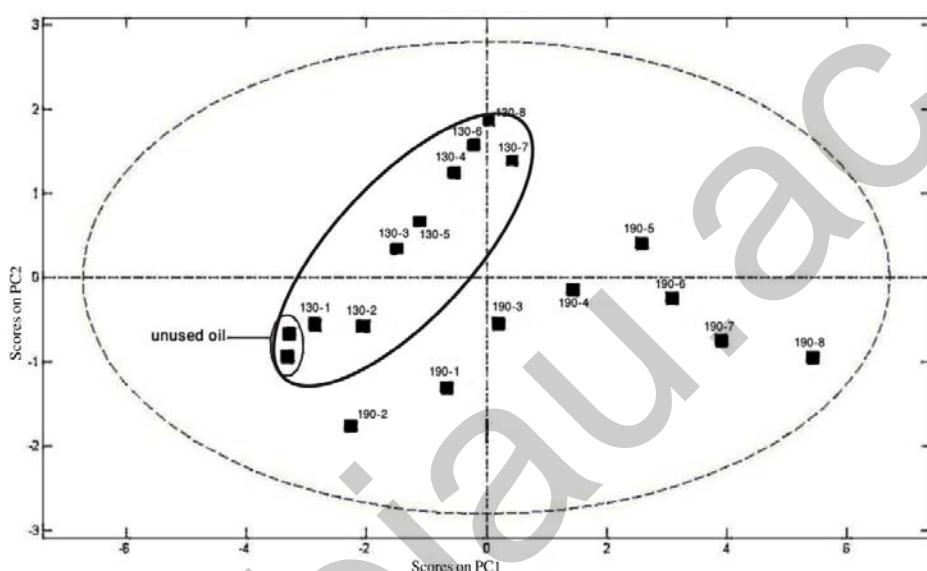
Time (h)	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
0	0.82±0.01	39.65±0.1	4.24±0.02	32.81±0.0	20.64±0.2	1.07±0.00
1	0.81±0.01 ^a	39.68±0.2 ^a	4.21±0.02 ^a	32.82±0.4 ^a	20.09±0.0 ^a	1.05±0.02 ^a
	0.82±0.02 ^b	39.74±0.3 ^b	4.20±0.03 ^b	33.42±0.3 ^b	20.58±0.1 ^b	0.99±0.05 ^b
2	0.82±0.02 ^a	39.76±0.3 ^a	4.29±0.01 ^a	32.78±0.3 ^a	20.59±0.3 ^a	1.03±0.02 ^a
	0.81±0.02 ^b	39.72±0.4 ^b	4.21±0.04 ^b	33.09±0.3 ^b	20.44±0.1 ^b	0.96±0.04 ^b
3	0.82±0.01 ^a	39.74±0.2 ^a	4.29±0.01 ^a	32.88±0.3 ^a	20.20±0.0 ^a	0.89±0.1 ^a
	0.82±0.03 ^b	39.75±0.4 ^b	4.40±0.03 ^b	33.73±0.3 ^b	20.22±0.2 ^b	0.95±0.03 ^b
4	0.83±0.03 ^a	39.77±0.2 ^a	4.32±0.03 ^a	33.10±0.3 ^a	19.97±0.0 ^a	0.91±0.1 ^a
	0.82±0.01 ^b	39.78±0.2 ^b	4.57±0.04 ^b	33.53±0.0 ^b	18.76±0.1 ^b	0.90±0.04 ^b
5	0.83±0.02 ^a	39.82±0.3 ^a	4.34±0.02 ^a	33.13±0.4 ^a	19.74±0.0 ^a	0.91±0.03 ^a
	0.82±0.03 ^b	39.79±0.3 ^b	4.40±0.02 ^b	34.96±0.0 ^b	19.76±0.2 ^b	0.78±0.03 ^b
6	0.84±0.01 ^a	39.90±0.4 ^a	4.35±0.04 ^a	33.37±0.2 ^a	19.28±0.2 ^a	0.88±0.04 ^a
	0.84±0.01 ^b	39.80±0.2 ^b	4.25±0.00 ^b	33.45±0.3 ^b	19.07±0.3 ^b	0.85±0.04 ^b
7	0.84±0.02 ^a	39.90±0.4 ^a	4.38±0.00 ^a	33.45±0.1 ^a	18.96±0.0 ^a	0.80±0.03 ^a
	0.84±0.01 ^b	39.87±0.2 ^b	4.50±0.01 ^b	35.09±0.1 ^b	18.87±0.1 ^b	0.80±0.03 ^b
8	0.85±0.01 ^a	39.91±0.4 ^a	4.51±0.00 ^a	33.54±0.0 ^a	18.94±0.0 ^a	0.78±0.03 ^a
	0.85±0.02 ^b	39.98±0.0 ^b	4.91±0.03 ^b	36.88±0.2 ^b	15.66±0.0 ^b	0.76±0.03 ^b
Correlation	0.921 ^a	0.945 ^a	0.950 ^a	0.971 ^a	-0.948 ^a	-0.936 ^a
	0.913 ^b	0.823 ^b	0.795 ^{b*}	0.907 ^b	-0.828 ^b	-0.995 ^b

^a نمونه های دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد ^b نمونه های دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد

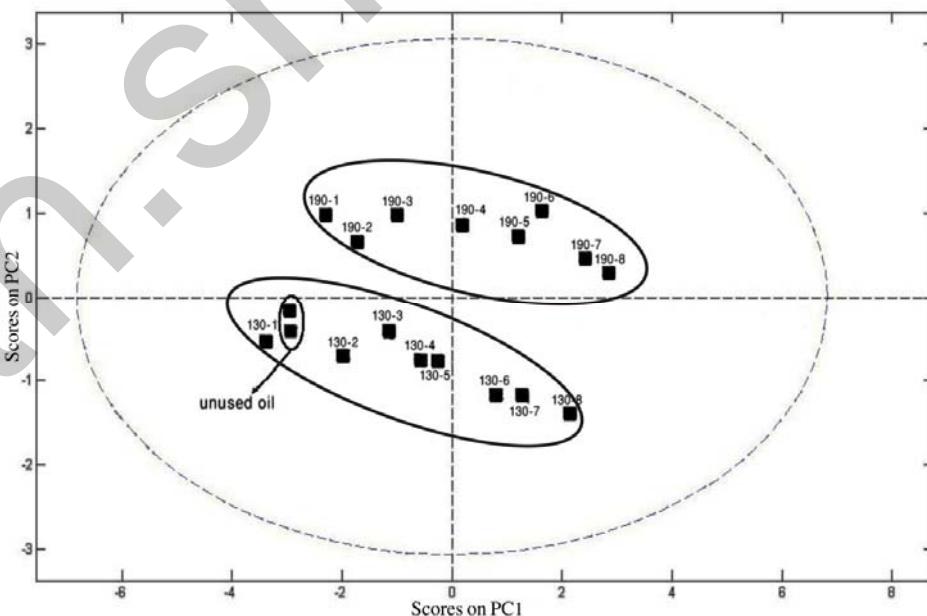
¹ Multiple Statistic Analysis

سانتی گراد پراکندگی بسیار کمتری نسبت به نمونه‌ها در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد نشان می‌دهد. این مطلب حاکی از آن است تغییرات در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد با وسعت کمتری طی می‌شود به طوری که نمونه‌های دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد را می‌توان در یک گروه دسته‌بندی کرد اما نمونه‌های دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد در صفحه پراکندگاند و نمی‌توان آنها را در یک گروه قرار داد.

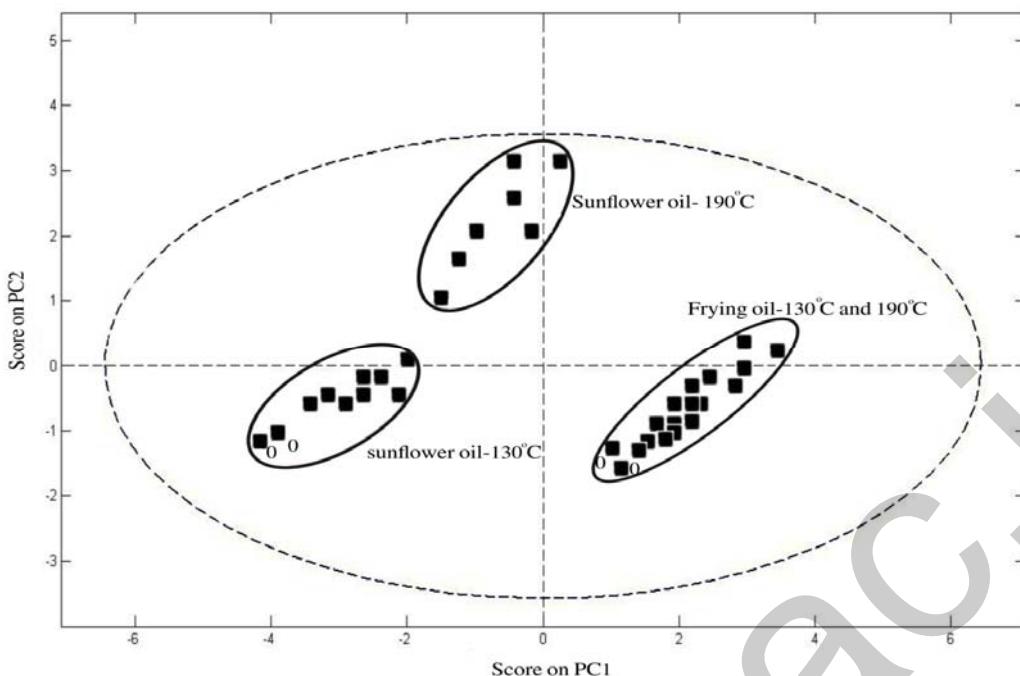
نوع اسید چرب و سه اندیس پراکسید، آنیزیدین و اسیدی و سطرهای شامل نمونه‌ها در هر زمان حرارت دهی و در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد است، انجام شد. پلات‌های به دست آمده از آنالیز PCA جایگاه هر یک از سطرهای ماتریس (هر ساعت حرارت دهی) در صفحه مختصات را نشان می‌دهد. شکل ۱، پلات حاصل از ماتریس Score برای مقایسه دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن آفتابگردان را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های دمای ۱۳۰ درجه



شکل ۱- پلات Score مقایسه تغییرات روغن آفتابگردان در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد



شکل ۲- پلات Score مقایسه تغییرات روغن سرخ کردنی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد



شکل ۳- پلات Score مقایسه دوگانه تغییرات روغن سرخ کردنی و آفتابگردان در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد

در روغن سرخ کردنی در دو گروه جدا نمود. به نظر می‌رسد مهمترین دلیل این مطلب بیشتر بودن مجموع اسیدهای چرب لینولنیک و لینولئیک (۶۳٪/۷۳٪) در روغن آفتابگردان است. مطالعات بنیادی (Deman, 1925) تعیین می‌کند که درجه غیر اشباعیت روغن مهمترین عامل ترمواکسیداسیون سریع روغن و گسترش مرحله ثانویه آن است.

بحث

Neff و همکاران در سال ۱۹۹۴ در پژوهشی روغن سرخ کردنی با فرمولاسیون ۱:۱ پالم اوپلین و سویا را بدون آنتی اکسیدان در دمای ۲۱۰ و ۲۸۰ درجه سانتی گراد در یک دوره ۱۶ ساعته حرارت دادند و در هر دو دما بعد از ۵ و ۶ ساعت شکست پراکسید را گزارش کردند. همچنین مقدار پراکسید بعد از ۸ ساعت حرارت دهی در هر روز بالاتر از حد استاندارد گزارش شد. یافته‌های این پژوهش در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد با پژوهش‌های قبلی مطابقت دارد اما در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد به دلیل گسترش کمتر اکسیداسیون حرارتی با این پدیده مواجه نیستیم. به بیان دیگر در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد مرحله دوم فرآیند ترمواکسیداسیون گسترش کمتری می‌یابد. به هر حال در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد با وجود نبود آنتی اکسیدان

شکل ۲ تفاوت نمونه‌های روغن سرخ کردنی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها در دو دما در راستای محور PC2 به دو دسته جداگانه تقسیم می‌شوند. همانطور که مقایسه دو شکل ۲ و ۳ نشان می‌دهد، نمونه‌های دمای ۱۹۰ در روغن سرخ کردنی پراکندگی کمتری را نسبت به نمونه‌های دمای ۱۹۰ در روغن آفتابگردان نشان می‌دهند که این مطلب حکایت از مقاومت حرارتی بیشتر روغن سرخ کردنی و در نتیجه اثر کمتر افزایش دما بر روی آن را دارد. نکته قابل توجه آن است که در هر دو نوع روغن مورد آزمایش نمونه‌های صفر یا حرارت ندیده در منطقه یا دسته نمونه‌های ۱۳۰ درجه سانتی گراد قرار دارند، که حاکی از آن است که تغییرات نمونه‌های حرارت دیده در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد نسبت به نمونه حرارت ندیده بسیار کمتر است به طوری که نمونه صفر را با نمونه‌های دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد می‌توان در یک دسته قرار داد.

شکل ۳ مقایسه دوگانه همه نمونه‌های دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد روغن سرخ کردنی و آفتابگردان را به صورت هم زمان نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد روغن آفتابگردان از نمونه‌های دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد قابل جداسازی هستند در حالی که نمی‌توان نمونه‌های دو دما را

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که با کمک روش PCA می‌توان تغییرات اسیدهای چرب و شاخص‌های رایج شیمیایی را هم زمان و به صورت سینتیکی برای ارزیابی حرارتی روغن‌ها به کار برد. نتایج حاصل از مقایسه روغن آفتابگردان و سرخ کردنی نشان داد که در این مقایسه دو گانه نمی‌توان نمونه‌های دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ را در روغن سرخ کردنی جدا نمود در حالی که نمونه‌های روغن آفتابگردان بر اساس دما کاملاً به دو دسته تقسیم می‌شوند. این مطلب حاکی از مقاومت ترکیب اسیدهای چرب روغن مخصوص سرخ کردنی است، روغن سرخ کردنی با وجود نبود آنتی‌اسیدان، مقاومت قابل توجه را نسبت به افزایش ۶۰ درجه‌ای دما نشان می‌دهد. در حالی که نتایج حاصل از مقایسه به روش PCA نشان داد که روغن آفتابگردان در اثر افزایش دمای حرارت دهی تغییرات بیشتری را متحمل می‌شوند. به نظر می‌رسد اسید چرب غالب هر روغن بیشترین تأثیر را در مقاومت حرارتی آن دارد. همچنین نتایج این پژوهش روش PCA را به عنوان روشنی دقیق در مقایسه مقاومت حرارتی روغن‌ها پیشنهاد می‌کند که می‌تواند همه شاخص‌های موجود برای ارزیابی روغن‌ها را به صورت هم زمان و سینتیکی به کار برد.

منابع

- بی‌نام. (۱۳۸۷). بولتن خبری وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی.
- غیاثی طرزی، ب.، حسینی، ا. و قوامی، م. (۱۳۸۵). بررسی اسیدهای چرب تشکیل دهنده انواع مختلف روغن‌های گیاهی مایع موجود در بازار مصرف تهران. مجله علمی - پژوهشی علوم غذایی و تغذیه، سال سوم، شماره ۲، صفحات ۵۹ - ۵۹.
- فاطمی، ح. (۱۳۸۱). شیمی مواد غذایی. شرکت سهامی انتشار.
- قدسی، ش.، نیکوبور، د.، قراجورلو، م. و عزیزی نژاد، ر. (۱۳۸۸). مقایسه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی روغن کنجد با روغن‌های کانولا و سرخ کردنی در طی فرآیند سرخ کردن چیپس سبیز زمینی. مجله علمی - پژوهشی علوم غذایی و تغذیه، سال ششم، شماره ۴، صفحات ۲۵ - ۱۶.
- قوامی، م.، قراجورلو، م. و غیاثی طرزی، ب. (۱۳۸۷). تکنیک‌های آزمایشگاهی روغن‌ها و چربی‌ها. انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، فصل دوم.

مقدار اندیس پراکسید در روغن سرخ کردنی همواره کمتر از حد غیرقابل مصرف (۵ میلی‌اکی‌والان در کیلوگرم) براساس استاندارد ملی ایران (استاندارد ملی ایران - شماره ۴۱۵۲) می‌باشد. این مطلب در مورد روغن سرخ کردنی با پایه‌پالم اولین قابل انتظار است چراکه پژوهش‌های بنیادی نشان داده است (فاطمی، ۱۳۸۱) در مقاومت حرارتی یک روغن از نگاه شیمی دو عامل مهم مؤثر هستند: آنتی‌اسیدان و ترکیب اسیدهای چرب (Bera, 2006). از آنجا که روغن سرخ کردنی مورد آزمایش بدون آنتی‌اسیدان بوده است، نرسیدن عدد پراکسید این روغن در هر دو دما به حد "غیرقابل مصرف" حاکی از مقاوم بودن ترکیب اسیدهای چرب این روغن است.

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که بیشترین تغییر اندیس‌ها بعد از ۸ ساعت حرارت دهی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در روغن آفتابگردان می‌باشد. این یافته در این مرحله این ایده را مطرح می‌کند که افزایش ۶۰ درجه‌ای دما تأثیر شدیدتری بر گسترش واکنش ترمواکسیداسیون در روغن آفتابگردان نسبت به روغن سرخ کردنی داشته است. نکته قابل بحث آن است که اگرچه شاخص‌های عدد پراکسید، آنیزیدین و عدد اسیدی بیشترین تغییر را در بین دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در روغن آفتابگردان دارند. در این مرحله نیاز به روشنی احساس می‌شود که بتواند داده‌های حاصل از تغییرات سینتیکی اسیدهای چرب در حین فرآیند حرارتی و یافته‌های حاصل از شاخص‌های رایج را در کنار هم تحلیل کند. پژوهشی تا کنون ارائه نشده است که همه این متغیرها را با هم برای مقایسه فرایند حرارتی روغن‌ها بکار ببرد اما Farhoosh و Pazhouhanmehr در نتایج پژوهش خود در سال ۲۰۰۹ بر روی فرآیند حرارتی انواع روغن‌های کانولا، به این نکته اشاره کرده که برای ارزیابی فرایندهای روغن‌ها تنها نمی‌توان به شاخص‌های پراکسید و آنیزیدین اکتفا کرد. برای ارزیابی فرایند حرارتی روغن‌ها با استفاده از متغیرهای شاخص‌های شیمیایی و تغییرات اسیدهای چرب به صورت هم زمان، از روش PCA استفاده شد و نتایج مقایسه به این روش نشان دهنده آن است که در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد تغییرات حرارتی کمتر است. این مطلب با همبستگی بیشتر تغییرات نمونه‌ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد مطابقت دارد.

repeatability between thermoxidation and frying experiments. *Grasas y aceites*, 58, 283-288.

Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., Jong, S. D., Lewis, P. J. & Smeyers-verbek, J. (1997). *Handbook of chemometrics and qualimetrics: part A*, Elsivier Publishing, 519-556.

Neff, W. E., Eagaimy, M. A. & Mounts, T. L. (2001). Oxidative stability of blends and interesterified blends of soybean oil and palm olein Journal of the American Oil Chemists' Society , 71, 317-323.

Normand, L., Eskin, N. A. M. & Przybylski, R. (2006). Comparison of the Frying Stability of Regular and High-Oleic Acid Sunflower Oils. *JAOCS*, 83, 73-88.

O'Keef, S. F. & Pike, O. A. (2010). Fat Characterization. *Food Analysis*, part 3, chapter 14, 239-260.

Oreopoulou, D. P. & Tzia, C. (2002). A Kinetic Study of Oil Deterioration During Frying and a Comparison With Heating. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79, 133-156.

Takeoka, G. R., Full, G. H. & Dao, L. T. (1997). Effect of Heating on the Characteristics and Chemical Composition of Selected Frying Oils and Fats. *Journal agriculture and food science*, 45, 3244-3249.

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران. (۱۳۷۶). ویژگی های روغن گیاهی خوراکی سرخ کردنی جهت مصرف در صنایع غذایی. شماره استاندارد ایران ۴۱۵۲.

محمدی، ت، عزیزی، م. ح. و تسلیمی، ا. (۱۳۸۶). بررسی رابطه بین ترکیب اسیدهای چرب با پایداری روغن در مخلوط روغن های آفتابگردان و کانولا. *فصلنامه علوم و صنایع غذایی ایران*، دوره ۴، شماره ۲، صفحات ۷۵-۶۷.

Bera, D., Lahiri, D. & Nag, A. (2006). Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. *Journal of Food Engineering*, 74, 542-545.

Deman, J. M. (1999). *Principle of food chemistry*. An Aspen publishing, pp. 54-63.

Farhoosh, R. & Pazhouhanmehr, S. (2009). Relative contribution of compositional parameters to the primary and secondary oxidation of canola oil. *Food Chemistry*, 85, 114-166.

Huli, H. Y. (1940). *Bailey's industrial oil and fat product*. Springer Publishing, Chapter:3.

Lee, D. S., Noh, B. S., Bae, S. Y. & Kim, K. (1998). Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 358, 163-175.

Machado, E. R., Marmesat, S., Abrantes, S. & Dobarganes, C. (2007). Uncontrolled variables in frying studies: differences in