

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

مریم جمشیدی^a، مهرداد قوامی^{b*}، جهانبخش قاسمی^c، آتوسا عبدالمهدی^d

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

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

^c استاد دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی تهران

^d استادیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد خوراسگان (اصفهان)

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۰/۱/۳۱

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۲/۱۶

چکیده

مقدمه: برای بررسی مقاومت حرارتی روغن‌ها، ارزیابی تغییرات اسیدهای چرب و شاخص‌های رایج به صورت هم‌زمان 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 هم‌زمان برای ارزیابی بکار برد.

مواد و روش‌ها: دو نوع روغن آفتابگردان و سرخ کردنی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت حرارت داده شد و در هر ساعت حرارت‌دهی یک نمونه از روغن در حال حرارت‌دهی برداشت شد، برای هر نمونه تغییرات ترکیب ۵ نوع اسید چرب با روش گاز کروماتوگرافی تعیین شد. همچنین شاخص‌های پراکسید، اسیدی و آیزیدین 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 سانتی‌گراد 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 سانتی‌گراد نشان داد که پراکندگی نمونه‌ها در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد 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 سانتی‌گراد 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 آنتی‌اکسیدان 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 ویسکوزیته، رنگ، ضریب شکست را تغییر می‌دهد. اسیدهای چرب به‌عنوان 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 آفتابگردان که منبع مهمی از اسیدهای چرب غیراشباع هستند امروزه مورد توجه برای مصارف سرخ کردن قرار گرفته‌اند، اما استفاده از آنها در دماهای بالای فرایندهای حرارتی مورد سؤال است، چرا که انتظار می‌رود اسیدهای چرب با پیوندهای دوگانه (غیراشباع) نسبت به حرارت مقاومت کمتری نشان دهند و بر اثر حرارت به‌سرعت رادیکال‌های آزاد فرایند ترمواکسیداسیون را تولید کنند (Deman, 1999).

روغن آفتابگردان از دانه‌های گیاه آفتابگردان روغنی هلیانوس آنوس^۲ از طریق فشار مکانیکی یا استخراج با حلال یا ترکیبی از دو روش به دست می‌آید. روغن آفتابگردان در بسیاری از مناطق جهان انتخاب برتر مصرف‌کنندگانی 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 (لینولئیک) است (فاطمی، ۱۳۸۱). مقاومت حرارتی پایین روغن‌های گیاهی از یک‌سو و مردود شمردن استفاده از چربی‌های جامد از نظر متخصصان تغذیه، پژوهشگران را بر آن داشت تا با مخلوطی از روغن‌های مختلف و تغییر نسبت اسیدهای چرب پالمیتیک، اولئیک، لینولئیک و لینولنیک و همچنین استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها، روغن‌هایی موسوم به روغن سرخ‌کردنی تولید و عرضه کنند که مقاومت حرارتی بیشتری را نسبت به روغن‌های دیگر نشان می‌دهند (قدسی

و همکاران، ۱۳۸۸). اگرچه تولید روغن‌های سرخ‌کردنی رو 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 سرخ‌کردنی 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 روش "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 باشد و همچنین نسبت به PC1 عمود باشد 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 غالب 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 سرخ‌کردنی 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 سانتی‌گراد، برای ۸ ساعت در یک روز حرارت

¹ Unsaturated Fatty Acid² Helianthus Annuus³ Principle Compound

- روش حرارت دهی

برای فرآیند حرارت دهی دو سرخ کن ۲ لیتری کاملاً 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 سانتی‌گراد و دیگری در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد عمل حرارت دهی انجام شد و هر یک ساعت به صورت هم‌زمان از هر سرخ کن ۲۰ میلی‌لیتر روغن در یک بطری تیره شیشه‌ای ریخته شد. سر بطری با گاز نیتروژن هواگیری شد و تا زمان انجام عملیات آزمایشگاهی در دمای ۲۲- درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. این کار تا پایان ۸ ساعت حرارت‌دهی (یک شیفت کاری) برای هر روغن انجام شد. ۲۰ میلی‌لیتر از نمونه روغن حرارت ندیده نیز همراه نمونه‌های حرارت دیده در فریزر ۲۲- درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

- آزمون‌های شیمیایی

آزمون‌های شیمیایی انجام شده در این پژوهش عبارتند از تعیین کمی اسیدهای چرب، اندازه‌گیری عدد پراکسید، عدد آیزیدین و عدد اسیدی که برای هر نمونه، در هر ساعت حرارت دهی روغن‌های سرخ‌کردنی 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 سیگماآلدبریج 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 متوکسید سدیم ۰/۵ نرمال انجام شد (قوامی و همکاران، ۱۳۸۷). سپس با دستگاه گاز کروماتوگراف Agilent 6890N مجهز به آشکار کننده شعله‌ای (FID) و ستون موئین ۳۰ متری INOWax^۱ پر شده با دی اتیلن گلیکول سوکسینات (DEGS) هر یک از اسیدهای چرب میریستیک (C14:0)، پالمیتیک (C16:0)، پالمیتوئلیک (C16:1)، استتاریک (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 آیزیدین همبستگی دارد. اما مطالعه‌ای بر روی کاربرد روش 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 روش CA 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 خوراکی 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 فرایند 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 سرخ‌کردنی (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 سانتی‌گراد با کمک روش مؤلفه‌های اصلی هدف این پژوهش قرار گرفت.

مواد و روش‌ها**- روش نمونه برداری**

نمونه‌های روغن مخصوص سرخ‌کردنی 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 جمع‌آوری شد و سپس در دمای ۳ درجه سانتی‌گراد تا زمان حرارت‌دهی نگهداری شد.

¹ Retention Time

حرارتی اتفاق می‌افتد (O'Keef, 2010) و اولین عمل تحریک هیدرولیز، وجود آب حاصل از ماده سرخ‌شونده است (Oreopoulou, 2002)، به نظر می‌رسد در این پژوهش چون ماده سرخ‌شونده‌ای وجود ندارد مقدار هیدرولیز هم کاهش می‌یابد و در افزایش کم عدد اسیدی نمود می‌کند. از طرف دیگر نوساناتی که در هر دو نمودار در سیر صعودی اندیس اسیدی بخصوص در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود می‌تواند به دلیل فراریت اسیدهای چرب آزاد در دمای بالاتر باشد (Machado, 2007) که به وضوح در نمودارها دیده می‌شود. همچنین عدد اسیدی روغن آفتابگردان در طول فرایند حرارتی، در هر دو دما پایین‌تر از روغن سرخ‌کردنی است که می‌تواند به علت کمتر بودن عدد اسیدی روغن اولیه باشد چون حضور اسیدهای چرب آزاد هیدرولیز را کاتالیز می‌کند.

- اندیس پراکسید

فرایند اکسیداسیون که طی آن تری‌گلیسیریدها اکسیده شده و پراکسیدها را تولید می‌کنند از جمله مهمترین واکنش‌هایی است که در طول حرارت‌دهی روغن‌ها، اتفاق می‌افتد. نمودارهای ۳ و ۴ تغییرات عدد پراکسید را در نمونه‌های مورد آزمایش نشان می‌دهد.

یافته‌های این پژوهش شکست پراکسید را در مورد روغن آفتابگردان در ساعت دوم حرارت‌دهی در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. درصد اسیدهای چرب غیراشباع این روغن نسبت به روغن‌های دیگر بیشتر است سرعت تشکیل و تبدیل رادیکال‌های آزاد در آن سریع‌تر است و بنابراین در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد غلظت پراکسید در آن به سرعت به حد شکست می‌رسد و سپس تشکیل پراکسیدها در آن به صورت زنجیروار ادامه پیدا می‌کند.

نمودار ۴ روند تغییرات اندیس پراکسید را در حین فرایند حرارتی روغن سرخ‌کردنی (با پایه پالم اولئین) در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. در پایان فرایند حرارتی ۸ ساعته میزان عدد پراکسید، (meq/kg) ۲/۹۹ و ۳/۷۷ به ترتیب در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد است. در هر دو دما اندیس پراکسید

حسب درصد مساحت زیر پیک گزارش شد. گاز حامل نیتروژن با شار ۲/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و درجه حرارت ستون از ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد برنامه ریزی شد. سرعت تغییر دما، ۳ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه است. دمای دکتور ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد و دمای تزریق ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار تزریق نمونه ۱ میکرولیتر بوده است. برای تزریق نمونه‌ها 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 ۹۴۰/۲۸ انجام پذیرفت. عدد آنیزیدین به روش استاندارد ملی ایران با شماره ۴۰۹۳ اندازه‌گیری شد.

- تجزیه و تحلیل آماری

برای پردازش داده‌ها و مقایسه نمونه‌ها از یکی از روش‌های کموتری به نام "تحلیل مؤلفه‌های اصلی" استفاده شد. برای انجام عملیات روی داده‌ها ابتدا میانگین و واریانس داده‌ها محاسبه شد و ماتریس داده‌ها بر اساس میانگین تکرارهای هر یک از آزمایش‌ها برای هر نوع روغن در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد 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.

۲۰

یافته‌ها

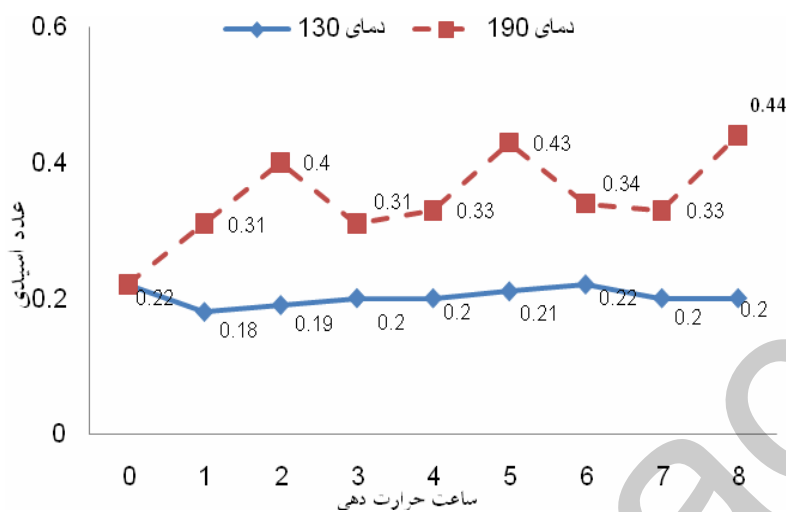
- اندیس اسیدی

نمودارهای ۱ و ۲ مقایسه تغییرات اندیس اسیدی را در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، در روغن‌های سرخ‌کردنی و آفتابگردان طی ۸ ساعت حرارت‌دهی نشان می‌دهد.

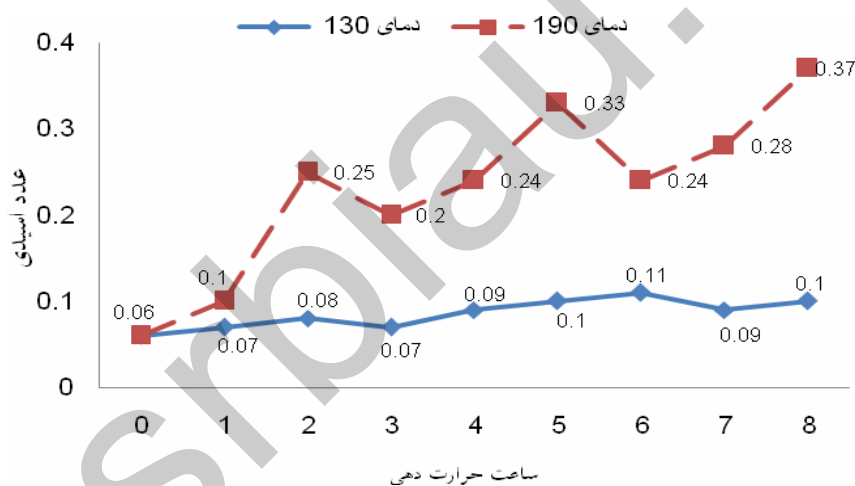
یافته قابل توجه آن است که در هر دو نوع روغن، حتی پس از ۸ ساعت حرارت‌دهی عدد اسیدی بالاتر از حد مجاز (حداکثر ۲) نمی‌شود. باید توجه نمود که افزایش عدد اسیدی در نتیجه هیدرولیز تری‌گلیسیریدها در حین فرایند

¹ MATLAB

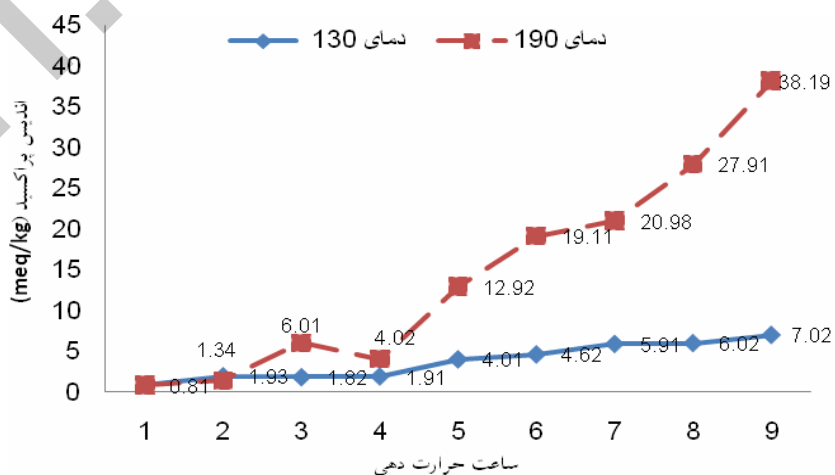
روند افزایشی داشته است با این تفاوت که در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد با پدیده شکست پراکسید مواجه هستیم. این مطلب حاکی از آن است که پراکسید از نظر شیمیایی دارای ساختار ناپایداری است و در دماهای بالا شکسته می‌شود (فاطمی، ۱۳۸۱).



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

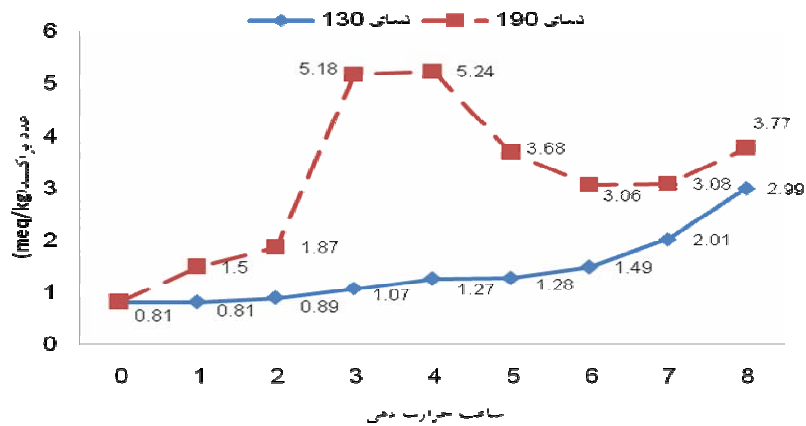


نمودار ۲- تغییرات عدد اسیدی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در روغن آفتابگردان

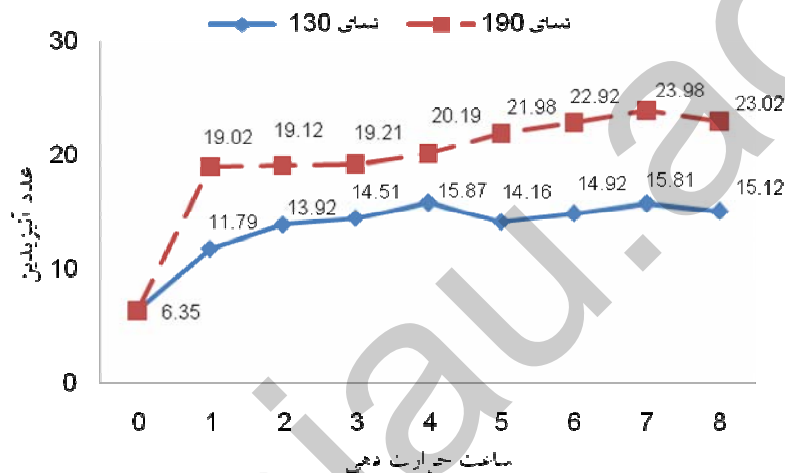


نمودار ۳- تغییرات عدد پراکسید در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در روغن آفتابگردان

مقایسه مقاومت حرارتی روغن سرخ‌کردنی و آفتابگردان



نمودار ۴- تغییرات عدد پراکسید در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در روغن سرخ‌کردنی



نمودار ۵- تغییرات عدد آنیزیدین در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در روغن آفتابگردان

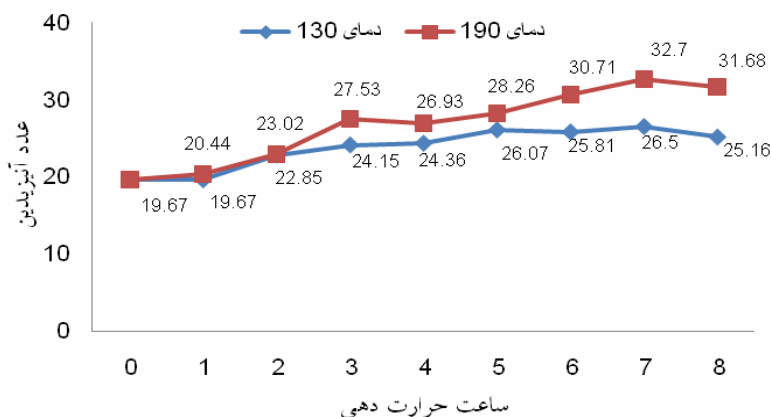
دوم اکسیداسیون گسترش می‌یابد.

جدول ۱ همبستگی تغییرات اندیس‌های پراکسید، عدد اسیدی و آنیزیدین را نشان می‌دهد. همه اندیس‌های آزمایش شده با سطح اطمینان ۹۹٪ در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و ۹۹٪ و ۹۵٪ در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و عدد اسیدی فقط در سطح اطمینان ۹۵٪ با زمان حرارت‌دهی همبستگی دارند. در تمام روغن‌ها همبستگی بین تغییر اندیس‌ها و زمان حرارت‌دهی در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است. این مطلب حاکی از آن است که در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد وسعت اکسیداسیون شدیدتر است به طوری 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 سانتی‌گراد، بعد از ۸ ساعت حرارت‌دهی در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

- اندیس آنیزیدین

اندیس آنیزیدین به عنوان شاخصی برای محصولات ثانویه اکسیداسیون بخصوص میزان آلدئیدها می‌باشد (Demian, 1925). تفاوت معنی‌دار (با سطح اطمینان ۹۹ درصد) مقدار بیشتر آن در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، بخصوص در مراحل پایانی حرارت‌دهی نشان دهنده گسترش فرایند ترمواکسیداسیون در این دماست.

نمودارهای ۵ و ۶ تغییرات عدد آنیزیدین را در روغن سرخ‌کردنی و آفتابگردان نشان می‌دهد. در روغن مخصوص سرخ‌کردنی تا ساعت دوم حرارت‌دهی تفاوت معنی‌داری بین مقدار عدد آنیزیدین در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد وجود ندارد این در حالی است که در روغن آفتابگردان از همان ساعت اول حرارت‌دهی تفاوت معنی‌داری بین این دو مقدار وجود دارد. به نظر می‌رسد در روغن آفتابگردان از همان ساعت اول حرارت‌دهی مرحله



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

جدول ۱- مقایسه همبستگی اندیس های پراکسید، آیزیدین 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)	همبستگی اسیدی	درصد کاهش عدد آیزیدین (R.P)	همبستگی عدد آیزیدین	درصد کاهش عدد پراکسید (R.P)	همبستگی عدد پراکسید
آفتابگردان	-56.7±0.8	0.838 ^a	-52.2±4.83	0.747 ^a	-275.7±12.6	0.987 ^a
		0.735 ^b		0.790 ^b		0.992 ^b
سرخ کردنی	-52.2±1.1	0.247 ^{**a}	-25.9±7.00	0.712 ^a	-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} Reduction Proportion: درصد کاهش اندیس در دمای ۱۳۰ درجه نسبت به دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد بعد از ۸ ساعت حرارت دهی

۲۳

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 نمونه‌های دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در هر ساعت حرارت دهی با هم تفاوت بیشتری دارند.

یافته‌های حاصل از پلات‌های PCA

برای ارزیابی تغییرات ناشی از ترمواکسیداسیون در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله هم‌پوشانی این متغیرها در کنار هم از روش PCA که یکی از روشهای آماری چند متغیره^۱ است استفاده شد. به این منظور ۵ اسید چرب اندازه‌گیری شده و سه اندیس پراکسید، آنیزیدین و عدد اسیدی به‌عنوان متغیرهای مورد بررسی انتخاب شدند مقایسه با ماتریس‌هایی که ستون آنها شامل ۵

تغییر ترکیب اسیدهای چرب در حین فرآیند حرارتی

مقایسه آماری درصد اسیدهای چرب هر ساعت حرارت‌دهی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد برای روغن‌های آفتابگردان و سرخ کردنی به ترتیب در جدول‌های ۲ و ۳ آمده است. بین زمان حرارت‌دهی و تغییر ترکیب اسیدهای چرب در تمام موارد همبستگی معناداری دیده می‌شود (در دو سطح اطمینان ۹۵ و ۹۹ درصد). همبستگی اسید لینولئیک و لینولنیک منفی است و بقیه اسیدهای چرب با زمان همبستگی مثبت دارند (در سطح اطمینان ۹۹ و ۹۵ درصد). همبستگی تغییرات این اسیدهای چرب در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد در تمام روغن‌ها بیشتر است، این مطلب نشان دهنده آن است که تغییر اسیدهای چرب در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در راستای

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

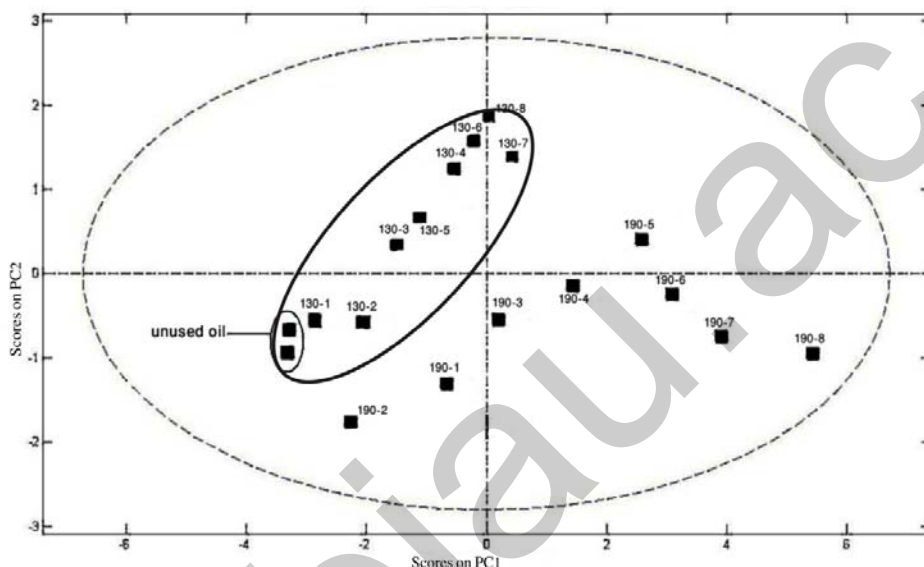
Time (h)	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
0	0.82±0.01	39.65±0.1	4.24±0.02	32.81±0.0	20.64±0.2	1.07±0.00
1	0.81±0.01 ^a	39.68±0.2 ^a	4.21±0.02 ^a	32.82±0.4 ^a	20.09±0.0 ^a	1.05±0.02 ^a
	0.82±0.02 ^b	39.74±0.3 ^b	4.20±0.03 ^b	33.42±0.3 ^b	20.58±0.1 ^b	0.99±0.05 ^b
2	0.82±0.02 ^a	39.76±0.3 ^a	4.29±0.01 ^a	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 نمونه‌های دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد ^b نمونه‌های دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد

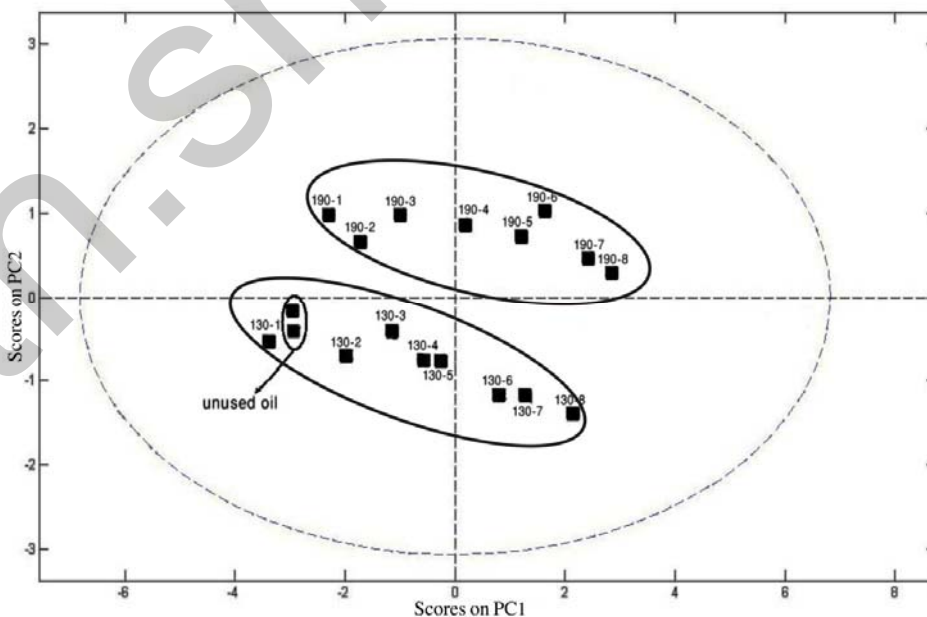
¹ Multiple Statistic Analysis

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

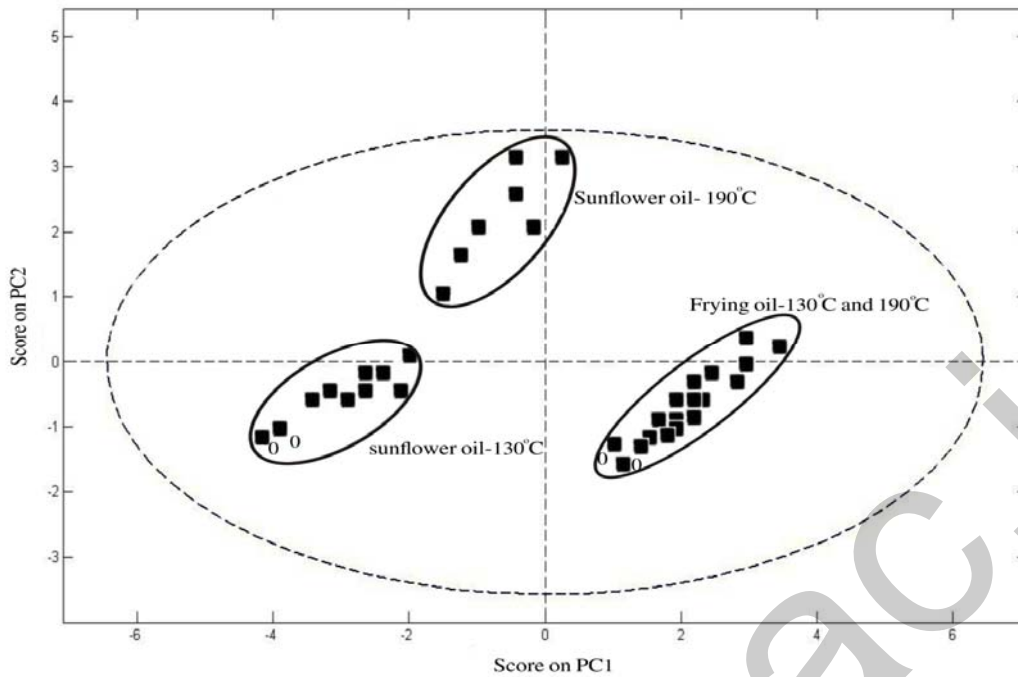
نوع اسید چرب و سه اندیس پراکسید، آنیزیدین و اسیدی و سطرها شامل نمونه‌ها در هر زمان حرارت دهی و در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد است، انجام شد. پلات‌های به‌دست آمده از آنالیز PCA جایگاه هر یک از سطرهای ماتریس (هر ساعت حرارت‌دهی) در صفحه مختصات را نشان می‌دهد. شکل ۱، پلات حاصل از ماتریس Score برای مقایسه دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد 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 سانتی‌گراد



شکل ۲- پلات Score مقایسه تغییرات روغن سرخ‌کردنی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۳- پلات Score مقایسه دوگانه تغییرات روغن سرخ‌کردنی و آفتابگردان در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد

در روغن سرخ‌کردنی 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 (Demian, 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 سرخ‌کردنی با فرمولاسیون ۱:۱ پالم اولئین و سویا را بدون آنتی‌اکسیدان در دمای ۲۱۰ و ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد 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 سانتی‌گراد با پژوهش‌های قبلی مطابقت دارد اما در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل گسترش کمتر اکسیداسیون حرارتی با این پدیده مواجه نیستیم. به بیان دیگر در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد دوم مرحله فرآیند ترمواکسیداسیون گسترش کمتری می‌یابد. به هر حال در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد با وجود نبود آنتی‌اکسیدان

شکل ۲ تفاوت نمونه‌های روغن سرخ‌کردنی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد 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 سرخ‌کردنی پراکندگی کمتری را نسبت به نمونه‌های دمای ۱۹۰ در روغن آفتابگردان نشان می‌دهند که این مطلب حکایت از مقاومت حرارتی بیشتر روغن سرخ‌کردنی 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 سانتی‌گراد قرار دارند، که حاکی از آن است که تغییرات نمونه‌های حرارت دیده در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه حرارت ندیده بسیار کمتر است به طوری که نمونه صفر را با نمونه‌های دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌توان در یک دسته قرار داد.

شکل ۳ مقایسه دوگانه همه نمونه‌های دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد روغن سرخ‌کردنی و آفتابگردان را به صورت هم‌زمان نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد روغن آفتابگردان از نمونه‌های دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد قابل جداسازی هستند در حالی که نمی‌توان نمونه‌های دو دما را

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که با کمک روش PCA می توان تغییرات اسیدهای چرب و شاخص های رایج شیمیایی را هم زمان و به صورت سینتیکی برای ارزیابی حرارتی روغن ها به کار برد. نتایج حاصل از مقایسه روغن آفتابگردان و سرخ کردنی نشان داد که در این مقایسه دو گانه نمی توان نمونه های دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ را در روغن سرخ کردنی جدا نمود در حالی که نمونه های روغن آفتابگردان بر اساس دما کاملاً به دو دسته تقسیم می شوند. این مطلب حاکی از مقاومت ترکیب اسیدهای چرب روغن مخصوص سرخ کردنی است، روغن سرخ کردنی با وجود نبود آنتی اکسیدان، مقاومت قابل توجه را نسبت به افزایش ۶۰ درجه ای دما نشان می دهد. 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 می شوند. به نظر می رسد اسید چرب غالب هر روغن بیشترین تأثیر را در مقاومت حرارتی آن دارد. همچنین نتایج این پژوهش روش PCA را به عنوان روشی دقیق در مقایسه مقاومت حرارتی روغن ها پیشنهاد می کند که می تواند همه شاخص های موجود برای ارزیابی روغن ها را به صورت هم زمان و سینتیکی به کار برد.

منابع

- بی نام. (۱۳۸۷). بولتن خبری وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی.
- غیائی طرزی، ب.، حسینی، ا. و قوامی، م. (۱۳۸۵). بررسی اسیدهای چرب تشکیل دهنده انواع مختلف روغن های گیاهی مایع موجود در بازار مصرف تهران. مجله علمی - پژوهشی علوم غذایی و تغذیه، سال سوم، شماره ۲، صفحات ۶۹ - ۵۹.
- فاطمی، ح. (۱۳۸۱). شیمی مواد غذایی. شرکت سهامی انتشار.
- قدسی، ش.، نیکوپور، ه.، قراچورلو، م. و عزیزی نژاد، ر. (۱۳۸۸). مقایسه ویژگی های فیزیکوشیمیایی روغن کنجد با روغن های کانولا و سرخ کردنی در طی فرآیند سرخ کردن چپس سیب زمینی. مجله علمی - پژوهشی علوم غذایی و تغذیه، سال ششم، شماره ۴، صفحات ۲۵ - ۱۶.
- قوامی، م.، قراچورلو، م. و غیائی طرزی، ب. (۱۳۸۷). تکنیک های آزمایشگاهی روغن ها و چربی ها. انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، فصل دوم.

مقدار اندیس پراکسید در روغن سرخ کردنی همواره کمتر از حد غیرقابل مصرف (۵ میلی اکی والان در کیلوگرم) براساس استاندارد ملی ایران (استاندارد ملی ایران - شماره ۴۱۵۲) می باشد. این مطلب در مورد روغن سرخ کردنی با پایه پالم اولئین قابل انتظار است چراکه پژوهش های بنیادی نشان داده است (فاطمی، ۱۳۸۱) در مقاومت حرارتی یک روغن از نگاه شیمی دو عامل مهم مؤثر هستند: آنتی اکسیدان و ترکیب اسیدهای چرب (Bera, 2006). از آنجا که روغن سرخ کردنی مورد آزمایش بدون آنتی اکسیدان بوده است، ترسیدن عدد پراکسید این روغن در هر دو دما به حد "غیر قابل مصرف" حاکی از مقاوم بودن ترکیب اسیدهای چرب این روغن است.

نتایج جدول ۱ نشان می دهد که بیشترین تغییر اندیس ها بعد از ۸ ساعت حرارت دهی در دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن آفتابگردان می باشد. این یافته در این مرحله این ایده را مطرح می کند که افزایش ۶۰ درجه ای دما تأثیر شدیدتری بر گسترش واکنش ترمواکسیداسیون در روغن آفتابگردان نسبت به روغن سرخ کردنی داشته است. نکته قابل بحث آن است که اگرچه شاخص های عدد پراکسید، آنیزیدین و عدد اسیدی بیشترین تغییر را در بین دو دمای ۱۳۰ و ۱۹۰ درجه سانتی گراد در روغن آفتابگردان دارند. در این مرحله نیاز به روشی احساس می شود که بتواند داده های حاصل از تغییرات سینتیکی اسیدهای چرب در حین فرآیند حرارتی و یافته های حاصل از شاخص های رایج را در کنار هم تحلیل کند. پژوهشی تا کنون ارائه نشده است که همه این متغیرها را با هم برای مقایسه فرآیند حرارتی روغن ها بکار ببرد اما Farhoosh و Pazhouhanmehr در نتایج پژوهش خود در سال ۲۰۰۹ بر روی فرآیند حرارتی انواع روغن های کانولا، به این نکته اشاره کردند که برای ارزیابی فرآیندهای حرارتی روغن ها تنها نمی توان به شاخص های پراکسید و آنیزیدین اکتفا کرد. برای ارزیابی فرآیند حرارتی روغن ها با استفاده از متغیرهای شاخص های 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 سانتی گراد تغییرات حرارتی کمتر است. این مطلب با همبستگی بیشتر تغییرات نمونه ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد 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*, Elsevier 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 سرخ‌کردنی 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 ۶۷-۷۵.

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.

Demian, 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 Chemica Acta*, 358, 163-175.

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