

مقایسه پارامترهای سینتیکی اکسایش روغن کره حیوانی و گیاهی سویا با استفاده از سیستم رنسیمت

زهرا پورفلاح¹، امیر حسین الهامی راد²، سید محمد مشکانی^{1*}، سحر صباحی¹

¹دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سبزوار، گروه علوم و صنایع غذایی، سبزوار، ایران.

²استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سبزوار، گروه علوم و صنایع غذایی، سبزوار، ایران.

تاریخ پذیرش: 93/2/25

تاریخ دریافت: 92/9/10

چکیده

روغن جزء مهم غذایی انسان می باشد که بصورت مستقیم و یا به شکل مخلوط با اجزای دیگر مورد استفاده قرار می گیرند به همین جهت بررسی پایداری روغن ها و چربی ها در مقابل اکسیداسیون و تشخیص آن با استفاده از تکنیک های با سرعت و دقت بالا همواره مورد توجه بوده است. هدف از این پژوهش بررسی و مقایسه پارامترهای سینتیکی اکسیداسیون بین دو نوع روغن کره و سویا بود و به بیان تفاوت ها و شباهت های آن دو پرداخته شد. در این تحقیق پارامترهای سینتیکی اکسایش روغن کره در 5 دمای 110، 120، 130، 140 و 150 درجه سانتی گراد در مقایسه با نمونه روغن سویا توسط دستگاه رنسیمت مورد بررسی قرار گرفت. فاکتورهای مورد بررسی ثابت سرعت واکنش (k)، ضریب دما (T_{coeff})، ثابت ویژه واکنش (A)، انرژی فعال سازی (Ea)، آنتالپی (ΔH^{++}) و آنتروپی (ΔS^{++}) بوده که بر اساس معادلات آرنیوس و وانت هوف و معادله ی ایرینگ محاسبه گردیدند. ثابت سرعت واکنش در روغن کره 0/0521 تا 1/3698 و در روغن سویا 0/1294 تا 1/6666 بود. مقادیر T_{coeff} ، A، Ea، ΔH^{++} و ΔS^{++} برای روغن کره به ترتیب $6/6 \times 10^2 k^{-1}$ ، $5/94 \times 10^{-13} h^{-1}$ ، 110/21 kJ/mol، 110/21 kJ/mol و 83/12 kJ/mol و برای روغن سویا به ترتیب $7/3 \times 10^2 k^{-1}$ ، $9/95 \times 10^{-10} h^{-1}$ ، 86/56 kJ/mol، 86/56 kJ/mol و 113/58 -60/25 J/mol.k بود. به طور کلی در این تحقیق مشخص شد بالاتر بودن درجه اشباعیت روغن کره نسبت به روغن سویا منجر به افزایش انرژی فعال سازی و همچنین آنتالپی بالاتر برای شروع واکنش های زنجیره ای اکسیداسیون روغن کره گردید.

واژه های کلیدی: پارامتر سینتیکی، پایداری اکسیداتیو، رنسیمت، روغن کره، روغن گیاهی.

1- مقدمه

ترکیبات ماده غذایی بواسطه طبیعت بیوشیمیایی، مستعد واکنش های متفاوتی هستند که تحت تاثیر شرایط محیطی قرار دارد. واکنش های مذکور ممکن است مطلوب یا نامطلوب بوده لذا بر این اساس می توان با تغییر شرایط حاکم، انجام واکنش ها را در جهت مورد نظر هدایت کرد. موثرترین مسیر در جهت کنترل واکنش ها در مواد غذایی، شناخت مکانیسم انجام واکنش و عوامل موثر بر سرعت آن است. شناخت سینتیک واکنش ها به عنوان مقدمه ای جهت ورود به بحث مدل سازی و جهت شناخت عوامل موثر بر فرایندها و پیش بینی تغییرات ناشی از فرایند استفاده می گردد (1). پایداری اکسایشی روغن ها و چربی ها یکی از مهمترین پارامترهای بررسی کیفیت آن می باشد (13). اکسایش روغن و چربی ها در اکسیژن هوا واکنشی اگزوترمال بوده و از درجه اول واکنش پیروی می کند از این جهت بوسیله تکنیک های آنالیز حرارتی برای تحلیل های کیفی آن استفاده می گردد (14). تعدادی از تکنیک های تسریع شده برای بررسی پایداری روغن ها و چربی ها گسترش یافته است. از جمله ی این روش ها می توان رنسیمت¹ (8)، کالریمتری اسکنی افتراقی²، کالریمتری اسکنی افتراقی تحت فشار³ (13) و روش اسپکتروسکوپی، رزونانس الکترونی اسپین بر اساس تکنیک به دام اندازی اسپین⁴ (21) را نام برد. همه ی این روش های تسریع شده مستلزم بالا بودن دما می باشد زیرا افزایش سرعت واکنش ها تحت تاثیر دما می باشد (16). روش اکسیژن فعال⁵ یکی از روش هایی است که از گذشته تا امروز به طور گسترده استفاده می شود. روش اکسیژن فعال با وجود اینکه روش متداولی است اما دارای نقص هایی نیز می باشد که مهمترین آن صرف زمان طولانی در حدود 14 روز در مقایسه با روش کالریکتری اسکنی افتراقی که در کمتر از 4 ساعت انجام می شود. همچنین روش رنسیمت نیز 4 تا 5 برابر سریعتر پاسخ می دهد (17)، به همین دلیل رنسیمت به واسطه سهولت استفاده و تجدید پذیر بودن آن، امروزه بصورت یک روش عمومی در آمده و یک روش با تکرار و تجدید پذیر است (8). با این آزمون می توان دوره ی القا⁶ روغن ها که زمان

قبل از اکسیداسیون تند روغن ها می باشد را تعیین کرد. پژوهشگران نشان داده اند که بررسی پایداری روغن ها بر پایه رنسیمت و کالریمتری اسکنی افتراقی ارتباط قوی با یکدیگر داشته و نتایج مشابهی را می دهند (13). همچنین *Tan and Che (2001)* پایداری 12 نوع روغن خوراکی را بر پایه رنسیمت و کالریمتری اسکنی افتراقی بدست آورده و نشان دادند که همبستگی قوی بین روش دوره ی پایداری با کالریمتری اسکنی افتراقی وجود دارد (14). در ادامه *(Velasco et al (2004))* از روش رزونانس الکترونی اسپین برای ارزیابی پایداری اکسیداتیو 11 نوع روغن نباتی استفاده کرده و نتایج بدست آمده را با روش رنسیمت و کالریمتری اسکنی افتراقی مقایسه کردند. نتایج آنها مبین همبستگی خطی قوی بین این 3 روش بود (21). همچنین پورفلاح و همکاران (1391) با کمک دستگاه رنسیمت به بررسی پارامترهای سینتیک اکسیداسیون روغن سویا در حضور غلظت های مختلف آنتی اکسیدان اسید گالیک پرداختند، آن ها نشان دادند که سرعت اکسیداسیون با افزایش دما، افزایش یافته و پایداری روغن تحت تاثیر افزایش غلظت آنتی اکسیدان، افزایش یافت (2). تعدادی از پارامترهای سینتیکی تحت شرایط رنسیمت قابل محاسبه می باشد.

بدین منظور *(Kowalaski et al (2004))* به بررسی پارامترهای سینتیکی اکسیداسیون 3 نوع روغن، آفتابگردان، شلغم روغنی و سویا پرداختند. این محققان مقادیر ΔS^{++} ، ΔH^{++} ، E_a را برای 3 روغن به ترتیب 82، 85/3، 52/7 - (kJ/mol)، 84، 87/9، 42/8 - (kJ/mol)، 78/2، 74/9، 70/2 - (J/mol.K) گزارش کردند (13). در ادامه *(Farhoosh et al (2008))* پارامترهای سینتیکی 5 نوع روغن گیاهی کانولا، سویا، آفتابگردان، ذرت و زیتون را تحت شرایط رنسیمت بررسی کردند. این محققان مقادیر E_a ، Q_{10} ، ΔH^{++} و ΔS^{++} را به ترتیب $6/38 \times 10^3 - 28/03 \times 10^3$ (h⁻¹)، 86/86-92/42 (kJ/mol)، 2/18 - 2/08، 83/64 - 89/20 (kJ/mol)، 116/66 - 104/35 (J/mol.K) گزارش دادند (9). داده های سینتیکی برای تشخیص نوع روغن و برای توصیف تفاوت ها و شباهت های روغن ها استفاده می شود. این داده ها برای پیش بینی پایداری اکسایشی روغن های نباتی تحت فرایند حرارتی مختلف انبارمانی و شرایط توزیع مورد استفاده می باشد (19). هدف از این پژوهش بررسی اثر اسیدهای چرب

¹ Rancimat² Differential Scanning Calorimeter³ Pressure Differential Scanning Calorimeter⁴ Electron Spin Resonance Spectroscopy⁵ Active Oxygen Method⁶ Induction Period

120 mm، 0/25 mm و 0/25 μm با گاز حامل هلیوم، دمای تزریق 280°C و آشکار ساز یونیزاسیون شعله بود.

بر روی پارامترهای سینتیک اکسیداسیون و و پایش روغن اکسیداسیون در بین دو نمونه روغن کره و سویا می باشد.

2- مواد و روش ها

1-2- مواد و تجهیزات

روغن سویای تصفیه، رنگبری و بوگیری شده فاقد هر گونه آنتی اکسیدان از واحد صنعتی محلی (Iran, Khorasan-e-Razavi, 3 gol) خریداری شد و تا زمان انجام آزمون ها در دمای 4°C- در تاریکی نگهداری شد. همچنین جهت تهیه روغن حیوانی از کره تولید شده در کارخانه شیر پاستوریزه سبزوار (Iran, Khorasan-e-Razavi, Goldasht) استفاده شد. کره تولیدی از نوع شیرین و نمک دار بود و فرایند تولید آن بصورت غیر مداوم بود. برای استخراج روغن آن، کره را درون ظرفی با حرارت ملایم جوشانده تا دوغ آن به صورت کف در سطح روغن جمع شده و پس از دو فاز شدن کامل آن را از صافی پارچه ای عبور داده سپس روغن صاف شده در 4°C- مانند روغن سویا، نگهداری گردید. کلیه حلال ها و مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. دستگاه رنسیمت (Switzerland, Herisau, Metrohm Ltd)، دستگاه کروماتوگرافی گازی (South Korea, Anyang, Young Lin Bldg Schwabach, Heidolph)، همزن مغناطیسی (Germany,)

2-2- روش ها

1-2-2- آزمون رنسیمت

2/5 گرم نمونه در معرض 5 دمای 110، 120، 130، 140 و 150 درجه سانتی گراد با جریان مداومی از هوا با سرعت 20 لیتر بر دقیقه توسط دستگاه رنسیمت مورد آزمون قرار گرفت (11).

2-2-2- تعیین عدد پراکسید

به روش تیتراسیون یدومتری بر طبق روش AOAC-41.1.21 اندازه گیری شد (6).

3-2-2- پروفیل اسید چرب

با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف انجام گرفت. شدت جریان 0/7 میلی لیتر در دقیقه، مشخصات ستون

2-2-4- متیل استر کردن روغن گیاهی

جهت متیله کردن اسیدهای چرب موجود در نمونه روغن، 0/1 گرم از روغن مورد آزمایش را با 3 میلی لیتر هپتان نرمال و 0/05 میلی لیتر محلول متانولی هیدروکسید پتاسیم 2 نرمال مخلوط کرده، محلول را به مدت 20 دقیقه توسط همزن برقی تکان داده بعد از گذشت این مدت گلیسرول ته نشین شده و لایه رویی آن، همان استرهای متیلی محلول در هپتان می باشد که جهت تعیین نوع اسیدهای چرب و میزان آنها به دستگاه گاز کروماتوگراف تزریق شدند (20).

2-2-5- متیل استر کردن روغن حیوانی

ابتدا روغن کره با حرارت ملایم به روش بن ماری ذوب شد. مقدار 0/3 گرم از نمونه را در لوله دردار وزن و 4 میلی لیتر هگزان نرمال و 2 میلی لیتر پتاس متانولی 2 مولار روی نمونه ریخته در لوله را بسته و به مدت 10 دقیقه هم زده شد. پس از این مدت فاز بالایی نمونه را از روی سولفات سدیم عبور داده از محلول صاف شده جهت تزریق به دستگاه گاز کروماتوگراف استفاده گردید (4).

2-2-6- محاسبه پارامترهای سینتیک اکسایش

یکی از مهمترین کاربردهای روش آرنیوس برای مدل سازی، اثر دما (T) بر مبنای سرعت ویژه واکنش¹ (K) است که فرض شده که تعادلی بین ملکول های خنثی و فعال وجود دارد و دیگر اینکه واکنش توسط حرارت تنها با ملکول هایی انجام می شود که از لحاظ انرژی فعال اند. سرعت ویژه واکنش با استفاده از رابطه وانت هوف² (معادله 1) بدست می آید:

$$\ln(k) = \ln(A) - (E_a/RT) \quad (1)$$

طبق تئوری انرژی فعال سازی، A ثابت ویژه ی واکنش³ (h⁻¹),

E_a انرژی فعال سازی⁴ (kJ/mol) و R ثابت گازها (kJ/mol)

8/3143 است. انرژی فعال سازی را به عنوان حداقل انرژی که

¹ kinetic rate constant

² Vant Hoff

³ Frequency factors

⁴ Activation energy

جدول 1- پروفایل اسیدهای چرب نمونه‌های روغن

کره	سویا	اسید چرب
24/312	0/364	C(4-14):0
2/578	-	C14:1
0/3	-	C15:1
27/582	10/5128	C16:0
2/84	0/25705	C16:1
0/742	0/23	C17:0
0/525	-	C17:1
12/271	5/4888	C18:0
29	25/5844	C18:1
4/135	49/041	C18:2
0/2069	7/24675	C18:3
0/56	0/6441	C20:0
0/6	0/5592	C20:1
0/164	0/813	C22:0
0/4	-	C24:0
0/19	0/69	(meq/kg) PV
-	-	آنتی اکسیدان (ppm)

ملکول باید قبل از انجام واکنش داشته باشد می توان تعبیر کرد. همچنین ضریب دما (T_{coeff}) از شیب خط معادله رگرسیونی بین $\ln(k)$ و دمای مطلق (T) محاسبه می گردد (معادله 2).

$$\ln(k) = a(T) + b \quad (2)$$

a و b پارامترهای مدل می باشند. معادله ی ایرینگ¹ به صورت زیر است (معادله 3):

$$\ln(K) = \ln(K_B/h) + (\Delta S^{++} / R) - (\Delta H^{++} / RT) + \ln(T) \quad (3)$$

ΔH^{++} آنتالپی و h ثابت پلانک ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)، K_B ثابت بولتزمن ($1.384 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)، ΔS^{++} آنتروپی است که از این معادله برای محاسبه آنتروپی و آنتالپی و موازنه آن در واکنش های مواد غذایی استفاده می شود. مقدار K (h^{-1}) از معکوس دوره القاء² بدست می آید (8).

2-2-7- آنالیز آماری

در ادامه تحقیق جهت بررسی داده های ریاضی حاصل از آزمون های مذکور و تجزیه و تحلیل آن ها از نرم افزار SPSS نسخه 16 به صورت یک طرح پایه کاملاً تصادفی در 3 تکرار استفاده گردید و همچنین برای بررسی مقایسه میانگین از آزمون دانکن در سطح 0/05 استفاده گردید.

3- نتایج و بحث

پروفایل اسیدهای چرب نمونه ی روغن کره و سویا در جدول 1 آورده شده است. مقدار اسیدهای چرب اشباع³، اسیدهای چرب تک غیر اشباع⁴، اسیدهای چند غیر اشباع⁵ و نسبت اسید چرب چند غیر اشباع به اسید چرب اشباع⁶ در روغن کره به ترتیب 60/95، 33/93، 4/29 و 0/07052 درصد و برای روغن سویا به ترتیب 18/82، 24/05، 57/36 و 3/0871 درصد بود. این مقادیر نشانه درجه اشباعیت بالای روغن کره و غیر اشباعیت بالای روغن سویا می باشد و مقادیر اندیس پراکسید در نمونه ها، نشان دهنده مناسب بودن روغن جهت انجام آزمون ها است.

مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) در جدول 2 آورده شده است. نتایج نشان داد که در هر دو نوع روغن با افزایش دما، ثابت سرعت در حال افزایش است. همچنین نتایج موید اختلاف معنی داری بین ثابت سرعت واکنش بین روغن سویا و روغن کره در دمای یکسان است. روغن سویا به دلیل مقادیر بالای اسید لینوئیک و لینولئیک، در تمامی دماها از ثابت سرعت بالاتری برخوردار بود. تعدادی از پژوهشگران ثابت سرعت واکنش را در 4 دمای 100، 110، 120 و 130 درجه سانتی گراد به ترتیب برای کانولا 0/025، 0/051، 0/108 و 0/215 برای سویا 0/035، 0/068، 0/145 و 0/297 و برای آفتابگردان 0/036، 0/079، 0/162 و 0/321 برای ذرت 0/049، 0/102، 0/207 و 0/409 برای زیتون 0/044، 0/088، 0/177 و 0/362 نشان دادند (9).

مقادیر پایین تر ثابت سرعت نمونه روغن سویا در مقایسه با پژوهش حاضر به دلیل عدم حضور آنتی اکسیدان در نمونه روغن به کار رفته در این پژوهش است. اکسایش لیپیدها در درجه حرارت های بالا و پایین، مراحل و مسیرهای واکنش متفاوت را

¹ Eyring's Equation

² Induction Period

³ Saturated Fatty Acids

⁴ Mono Unsaturated Fatty Acids

⁵ Polyunsaturated Fatty Acids

⁶ PUFA/SFA

ضریب دما، بین دو نمونه روغن وجود دارد به طوری که ضریب دمایی در روغن کره 0/073 و در روغن سویا 0/066 بود. این مقدار معیاری از پایداری روغن‌های مورد مطالعه می باشد (9). پژوهشگران مقادیر ضریب دما را برای کانولا، سویا، آفتابگردان، ذرت و زیتون به ترتیب 0/0720، 0/0740، 0/0726، 0/0705 و 0/0695 نشان دادند (9).

تعدادی از پژوهشگران برای محاسبه ضریب دما از لگاریتم دوره القاء به دما استفاده نموده و ضریب دما را برای روغن‌های گیاهی $2/78 \times 10^{-2}$ تا $3/15 \times 10^{-2} (^\circ\text{C}^{-1})$ نشان دادند (12).

می پیماید و به فعالیت یونهای فلزی و آنتی اکسیدان‌های موجود در آن و شرایط دمایی بستگی دارد (18).

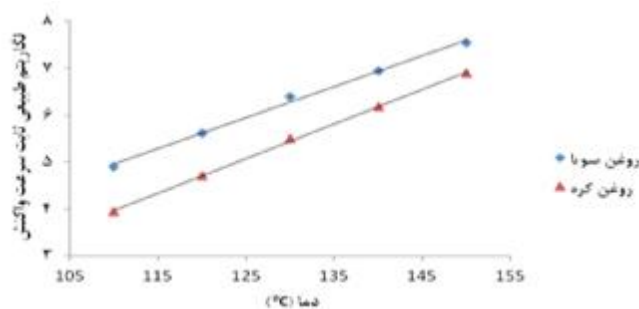
شکل 1 رابطه لگاریتمی بین ثابت سرعت واکنش و دمای مطلق در هر 2 نمونه روغن را نشان می دهد. با مطالعه روند اکسایش، افزایش نرخ اکسایش با افزایش دما در نمونه‌های روغن مشاهده گردید که به دلیل افزایش دما و تعداد برخورد مواد واکنش دهنده با یکدیگر می باشد (3).

مقادیر ضریب دمایی و توابع رگرسیونی آن در جدول 3 نشان داده شده است. رابطه خطی با همبستگی قوی بین روابط مشاهده گردید. همچنین نتایج نشان داد اختلاف معنی داری در مقدار

جدول 2- مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) در دماهای مختلف

دما (°C)	150	140	130	120	110	
سویا	1/667±0/079 ^a	1/223±0/012 ^a	0/781±0/017 ^a	0/452±0/003 ^a	0/129±0/001 ^a	
کره	1/370±0/053 ^b	0/851±0/021 ^b	0/327±0/002 ^b	0/188±0/011 ^b	0/052±0/001 ^b	

*مقایسه میانگین در هر ستون و در سطح 0/05 می باشد.



شکل 1- رابطه لگاریتمی بین مقادیر ثابت سرعت واکنش و دما در نمونه‌های روغن

جدول 3- مقادیر ضریب دما و توابع رگرسیونی آن

$T_{\text{coeff}} \times 10^{-2} (k^{-1})$	R^2	$\text{Ln}(k)=a(T)+b$	
6/6 ^b	0/995	$y=0/066x - 2/329$	سویا
7/3 ^a	0/999	$y=0/073x - 4/138$	کره

*مقایسه میانگین در هر ستون و در سطح 0/05 می باشد.

مقایسه با روغن سویا می باشد. پژوهشگران مقادیر آنتالپی را برای کانولا، سویا، آفتابگردان، ذرت و زیتون به ترتیب 86/78، 89/20، 87/52، 84/92 و 83/64 kJ/mol و مقادیر آنتروپی به ترتیب 112/99، -104/35، -107/73، -112/28 و kJ/mol.k و 116/66 - (5)، آنتالپی و آنتروپی برای شلغم روغنی kJ/mol، 82، -52/7 kJ/mol.k و آفتابگردان 84 kJ/mol، 42/8 - و سویا 74/9 kJ/mol، 70/2 kJ/mol.k - نشان دادند (13).

جدول 4- پارامترهای سینتیکی روغن‌ها و توابع رگرسیونی آن

پارامترها	سویا	کره
$\ln(k)=a(1/T)+b$		
$a \pm SE$	-10/411 \pm 0/150	-13/256 \pm 0/106
$b \pm SE$	25/282 \pm 0/38	31/695 \pm 0/26
R^2	0/9597	0/9982
$A(h^{-1})$	9/95 $\times 10^{10a}$	5/94 $\times 10^{13b}$
$Ea(kJ/mol)$	86/56 ^b	110/21 ^a
$\ln(k/T)=a(1/T)+b$		
$a \pm SE$	-10008 \pm 151/32	-12854 \pm 98/99
$b \pm SE$	18/284 \pm 0/38	24/697 \pm 0/26
R^2	0/9563	0/9980
$\Delta H^{++}(kJ/mol)$	83/12 ^b	106/87 ^a
$\Delta S^{++}(J/mol.k)$	-113/58 ^a	-60/25 ^b

*مقایسه میانگین در هر ستون و در سطح 0/05 می باشد.

4- نتیجه گیری

همان طور که بیان گردید، روغن‌ها و چربی‌های خوراکی جزء جدا نشدنی از برنامه غذایی انسان می باشد و معمولاً یا به صورت مستقیم و خالص و یا ترکیبی و یا جزئی از ساختار غذا مورد مصرف قرار می گیرد. از این رو بررسی زمان پایداری نسبت به اکسیداسیون از اهمیت بالایی برخوردار است. در این تحقیق روند پایداری 2 نوع روغن حیوانی و گیاهی توسط سیستم رنسیمت مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی بررسی پروفیل اسیدهای چرب نشان داد که درجه اشباعیت به ترتیب در روغن کره و سویا، بیشتر و کمتر بود و همچنین در مقایسه تغییرات ثابت سرعت واکنش در اثر افزایش دما نشان داده شد که این ثابت با

جدول 4 پارامترهای رگرسیونی را برای معادلات آرنیوس و وانت هوف و معادله ی ایرینگ برای روغن‌های مورد مطالعه نشان داده است. پارامترهای رگرسیونی، فاکتور فرکانس، انرژی فعال سازی برای ارزیابی تشکیل محصولات ثانویه ی اکسایش (اسیدهای فرار عمدتاً اسید فرمیک و مقادیر کمتری اسید استیک، پروپیونیک و دیگر اسیدها) تحت آزمون رنسیمت محاسبه می گردد (7). این کمیت‌ها در دو نمونه روغن اختلاف معنی داری را با یکدیگر نشان دادند. این نتایج به طور ضمنی بیان می کند که مقدار و نوع اسیدهای فرار تحت شرایط رنسیمت وابسته به نوع روغن است و بر پایداری روغن تاثیر گذارند (15). مقادیر انرژی فعال سازی تحت تاثیر درجه غیراشباعیت روغن‌های گیاهی قرار می گیرد. پژوهشگران نشان دادند که مقادیر بالای اسید چرب چند غیراشباعی (اسید لینولئیک و لینولئیک اسید)، انرژی فعال سازی را کاهش و مقادیر بالای اسید اولئیک انرژی فعال سازی را افزایش می دهد. همچنین افزایش در مقدار اسید چرب اشباع سبب افزایش انرژی فعال سازی می گردد (5). روغن کره با داشتن حدود 29 درصد اسید اولئیک و 60 درصد اسید چرب اشباع دارای 110/21 kJ/mol و روغن سویا 86/52 (kJ/mol) انرژی فعال سازی می باشد. کوچکترین تغییرات در مقدار انرژی فعال سازی باعث تغییرات قابل ملاحظه ای در ثابت ویژه واکنش می گردد (10). نتایج حاکی از آن بود که ثابت ویژه واکنش در سویا $9/95 \times 10^{-10} h^{-1}$ و در روغن کره $5/94 \times 10^{-13} h^{-1}$ است. پژوهشگران مقادیر انرژی فعال سازی را برای کانولا، سویا، آفتابگردان، ذرت و زیتون به ترتیب 89/94، 92/42، 90/74، 88/14 و 86/86 kJ/mol و مقادیر ثابت ویژه واکنش را به ترتیب $10/81 \times 10^{13}$ ، $18/68 \times 10^{13}$ ، $28/03 \times 10^{13}$ ، $9/72 \times 10^{13}$ و $6/38 \times 10^{13} h^{-1}$ نشان دادند (10). مقادیر آنتالپی و آنتروپی و توابع رگرسیونی آنها در جدول 4 نشان داده شده است. آنتالپی و آنتروپی برای روغن سویا به ترتیب 83/12 kJ/mol و 106/87 kJ/mol و برای روغن کره 113/58 J/mol.k و 60/25 J/mol.k بود. نتایج اختلاف معنی داری در مقدار آنتالپی و آنتروپی بین نمونه‌های روغن نشان داد. مقادیر بالای آنتالپی در روغن کره، نشانه صرف انرژی بیشتر برای تولید رادیکال‌های آزاد در آغاز واکنش‌های زنجیره ای و اکسیداسیون است که به سبب اشباعیت بالای روغن کره در

7- Deman, J. M. Tie, F. And Deman, L. 1987. Formation Of Short Chain Volatile Organic Acids In The Automated AOM Method. Journal Of American Oil Chemistry Society, 64: 993-996.

8- Farhoosh, R. 2007. The Effect Of Operational Parameters Of The Rancimat Method On The Determination Of The Oxidative Measures And Shelf-Life Predication Of Soybean Oil. Journal Of American Oil Chemistry Society, 84: 205-209.

9- Farhoosh, R. Niazmand, R. Rezaei, M. And Sarabi, M. 2008. Kinetic Parameter Determination Of Vegetable Oil Oxidation Under Rancimat Test Conditions. Europe Journal Of Lipid Science Technology, 110: 587-592.

10- Farhoosh, R. Einafshar, S. And Sharayei, P. 2009. The Effect Of Commercial Refining Steps On The Rancidity Measures Of Soybean And Canola Oils. Food Chemistry, 115: 933-938.

11- Gordon, M. H. And Mursi, E. A. 1994. Comparison Of Oil Stability Based On The Metrohm rancimat With Storage At 20°C. Journal Of American Oil Chemistry Society, 71: 649-651.

12- Hasenhuettl, G. L. And Wan, P. J. 1992. Temperature Effects On The Determination Of Oxidative Stability With The Metrohm Rancimat. Journal Of American Oil Chemistry Society, 69: 525-527.

13- Kowalski, B. Ratusz, K. Kowalska, D. And Bekas, W. 2004. Determination Of The Oxidative Stability Of Vegetable Oils By Differential Scanning Calorimetry And Rancimat Measurements. Europe Journal Of Lipid Science Technology, 106: 165-169.

14- Kowalski, B. Gruczynska, E. And Maciaszek, K. 2000. Kinetics Of Rapeseed Oil Oxidation By Pressure Differential Scanning Calorimetry Measurements. Europe Journal Of Lipid Science Technology, 337-341.

15- Mendez, E. Sanhueza, J. Speisky, H. And Valenzuela, A. 1996. Validation Of The Rancimat Test For The Assessment Of The Relative Stability Of Fish Oils. Journal Of American Oil Chemistry Society, 73: 1033-1037.

16- Reinhout, G. 1991. The Effect Of Temperature On The Induction Time Of Stabilized Oil. Journal Of American Oil Chemistry Society, 68: 983-984.

17- Shahidi, F., and Zhong, Y. 2005. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, PP:357-385.

18- Tan, C. P. Che Man, Y. B. Selamat, J. And Yusoff, M. S. A. 2001. Application Of Arrhenius Kinetics To Evaluate Oxidative Stability In Vegetable Oils By Isothermal Differential Scanning Calorimetry. Journal Of American Oil Chemistry Society, 78: 1133-1138.

19- Tan, C. P. And Che Man, Y. B. 2002. Recent Developments In Differential Scanning Calorimetry

افزایش دما افزایش معنی داری داشت. همچنین در مقایسه بین دو نوع روغن کره و سویا مشخص شد که روغن سویا به دلیل داشتن مقادیر بالاتر اسیدهای چرب لینولئیک و لینولنیک دارای سرعت ثابت واکنش بالاتری بود. همچنین به جهت بررسی میزان حضور محصولات ثانویه اکسیداسیون، دو نمونه روغن اختلاف معنی داری در انرژی اکتیواسیون با یکدیگر داشتند و این اختلاف در درجه اول وابسته به نوع روغن بود به طوری که هرچه میزان اسید چرب اشباع در روغن افزایش یافت میزان انرژی فعال سازی نیز افزایش پیدا کرد و در ادامه تحقیق نیز مشخص شد که به جهت تولید رادیکال های آزاد و شروع فرآیند واکنش های زنجیره ای اکسیداسیون برای روغن کره به مراتب به انرژی بالاتری نسبت به روغن سویا نیاز است که آن هم به دلیل حضور بیشتر اسیدهای چرب اشباع در ساختار روغن کره بود.

5-منابع

1- الهامی راد، ا. ح. و یاورمنش، م. 1385. مبانی سینتیک واکنش ها در مواد غذایی. انتشارات بیهق سبزواری، تعداد صفحات: 256.

2- پورفلاح، ز.، الهامی راد، ا. ح.، مشکانی، س. م.، نهاردانی، م. و محمدی، م. 1391. بررسی پارامترهای سینتیک اکسیداسیون روغن سویا تحت تاثیر غلظت های مختلف اسید گالیک. نشریه پژوهش های صنایع غذایی. جلد 22، شماره 4، صفحه 373-382.

3- فاطمی، ح. 1384. شیمی مواد غذایی. انتشارات شرکت سهامی انتشار، چاپ پنجم، تعداد صفحات: 480.

4- موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران 1385. چربی شیر - اندازه گیری ترکیب اسیدهای چرب با استفاده از روش های کروماتوگرافی گازی-روش آزمون. استاندارد ملی ایران، شماره 8819، چاپ اول.

5- Adhvaryu, A. Erhan, S. Z. Liu, Z. S. And Perez, J. M. 2000. Oxidation Kinetic Studies Of Oils Derived From Unmodified And Genetically Modified Vegetables Using Pressurized Differential Scanning Calorimetry And Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Thermo chemical Act. 364: 87-97.

6- AOAC. 2005. Oficial Methods Of Anayes. 14thed, Association Of Official Analytical Chemists: Washington DC, USA.

For Assessing Oxidative Deterioration Of Vegetable Oils. Trends In Food Science And Technology, 13: 312-318.

20- Tuloerose, C. I. G. Kowalczyk, A. Sarritzu, E. And Cabras, P. 2007. Determination Of Antioxidant Compounds And Antioxidant Activity In Commercial Oil Seeds For Food Use. Food Chemistry, 103: 1494-1501.

21-Velasco, S. Andersen, M. L. And Skibsted, L. H. 2004. Evaluation Of Oxidative Stability Of Vegetable Oils By Monitoring The Tendency To Radical Formation: A Comparison Of Electron Spin Resonance Spectroscopy With The Rancimat Method And Differential Scanning Calorimetry. Food Chemistry, 85: 623-632.