

بررسی اثر دما و زمان بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها در روغن های کانولا و سویا

فریناز نواب دانشمند^a، مهرداد قوامی^{*b}

^a دانشجوی کارشناسی ارشد رشته 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

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۸/۱۷

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۸۹/۳/۱۵

چکیده

مقدمه: اکسیداسیون از واکنش های مهم در فساد روغن ها و چربی ها می باشد، عوامل مختلفی بر تولید اولین محصول اکسیداسیون یعنی پراکسیدها مؤثرند. هدف از این تحقیق بررسی اثر دما، زمان و ترکیب اسیدچرب بر سرعت تولید و شکست هیدروپراکسیدهاست.

مواد و روش ها: در این مطالعه، اثر دما و زمان بر روند تولید و شکست هیدروپراکسید روغن های سویا و کانولای حاوی ۱۰۰ppm آنتی اکسیدان TBHQ در دماهای ۷۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد در بازه زمانی بیست و پنج روز، در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد در بازه زمانی پانزده روز و در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد در بازه زمانی دوازده ساعت مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. همچنین با توجه به اثر ترکیب اسید چرب بر سرعت اکسیداسیون، شناسایی و تعیین درصد ترکیب اسیدهای چرب روغن سویا و کانولا نیز صورت گرفت.

یافته ها: به طور کلی با افزایش زمان حرارت دهی عدد پراکسید افزایش می یابد و با افزایش دما بر سرعت شکست پراکسیدها افزوده می شود و علی رغم اکسیداسیون شدیدتر، اعداد پراکسید کمتری به دست می آید. همچنین روند سرعت تولید و شکست پراکسیدها در روغن کانولا به علت اسید لینولئیک کمتر و اسید اولئیک بیشتر نسبت به روغن سویا کمتر و آهسته تر می باشد.

نتیجه گیری: میزان تولید و شکست هیدروپراکسیدها در روغن تابع دما، زمان و ترکیب اسیدچرب است. چون آزمون پراکسید تابع ماهیت ناپایدار هیدروپراکسیدها می باشد، نمی تواند به تنهایی شاخص دقیقی برای میزان اکسیداسیون روغن ها و چربی ها باشد.

واژه های کلیدی: اسید چرب، اکسیداسیون، تولید و شکست هیدروپراکسید، روغن سویا، روغن کانولا

مقدمه

چربی ها به عنوان ترکیبات آلی بر خلاف سایر مواد خوراکی کمتر متحمل فساد باکتریایی می شوند. اکثر آسیبها هنگام فرایند و نگهداری روغن نتیجه واکنش اکسیداسیون می باشد. اکسیداسیون به دو شکل آنزیمی و غیر آنزیمی رخ می دهد و نوع غیر آنزیمی به دو گروه اتواکسیداسیون و فتواکسیداسیون تقسیم می شود. ممانعت از واکنش اتواکسیداسیون به علت انرژی اکتیواسیون کم چندان ساده نیست و برخلاف واکنش های آنزیمی با کاهش دما نمی توان از آن به راحتی جلوگیری کرد (Swern et al., 1979).

واکنش اتواکسیداسیون از سه مرحله مقدماتی، گسترش و نهایی تشکیل شده است و دارای ماهیت زنجیره ای می باشد.

هیدروپراکسیدها در مرحله گسترش، از رادیکال های آزاد تولید شده در مرحله مقدماتی حاصل می شوند. هیدروپراکسیدها به عنوان محصولات اولیه اکسیداسیون ترکیباتی ناپایدار، بی بو، بی مزه و بی رنگ هستند و مقدار آنها در مرحله اولیه واکنش یا به عبارتی دوره القاء^۱ به آهستگی و در پایان این مرحله به طور ناگهانی افزایش می یابد و سپس شکست آنها به محصولات دیگر رخ می دهد. فرآورده های ثانویه حاصل از شکست پراکسیدها در بو و طعم مؤثر می باشند. تشکیل هیدروپراکسید واکنشی اتوکاتالیتیک می باشد و حدود ۹۰٪ هیدروپراکسیدهای حاصل به شکل مزدوج و ترانس هستند. میزان هیدروپراکسیدهای ترانس با ازدیاد دما افزایش می یابد. هیدروپراکسیدها به ترکیبات فرار با وزن مولکولی کم تجزیه می شوند. از این ترکیبات می توان به آلدئیدها، کتون ها، الکل ها، اسیدهای کربوکسیلیک و هیدروکربن ها اشاره کرد (حداد خداپرست، ۱۳۷۳; Deman et al., 1999; Gunstone, 2004; Warner et al., 1995).

آلدئیدها مهم ترین ترکیبات ایجاد کننده طعم با آستانه طعمی بسیار کم می باشند. کتون ها نیز از ترکیبات مهم ایجاد کننده طعم هستند (Shahidi, 2005).

از عوامل مؤثر بر سرعت و میزان اکسیداسیون به درجه غیراشباعیت اسید چرب می توان اشاره کرد (Zambiasi & Przybylski, 2000; Matikainen et al., 2003).

اسیدهای چرب چند غیر اشباع به علت حضور پیوندهای دوگانه بیشتر نسبت به تک غیر اشباع و اسیدهای چرب تک غیر اشباع نسبت به اسیدهای چرب مزدوج سریعتر اکسید می شوند. همچنین باندهای دوگانه مزدوج نسبت به غیر مزدوج، ایزومرهای سیس نسبت به ترانس سریعتر اکسید می شوند (Board, 2000; Deman, 1999; Swern, 1997).

دما از عوامل مؤثر خارجی بر سرعت واکنش اکسیداسیون محسوب می شود. طی تحقیقی بر روی متیل اولئات خالص در دماهای کمتر از ۶۰ درجه سانتیگراد مشخص گردید که سرعت اکسیداسیون به ازای هر ۴۵ درجه افزایش دما دو برابر می شود، در حالی که در دماهای بالای ۶۰ درجه سانتیگراد سرعت اکسیداسیون به ازای افزایش هر ۱۱ درجه سانتیگراد دو برابر می شود (Swern et al., 1979).

طی تحقیقی که بر روی نمونه های شورتنینگ نباتی و حیوانی تجاری صورت گرفت، مشخص گردید که سرعت متوسط اکسیداسیون در ۱۱۰ درجه سانتیگراد ۲/۵ برابر دمای ۹۷/۸ درجه سانتیگراد می باشد (Swern et al., 1979). طی پژوهش دیگری محققین به این نتیجه رسیدند که به ازای هر ۱۰ درجه سانتیگراد افزایش دما سرعت اکسیداسیون دو برابر می شود (Shahidi, 2005). در پژوهشی در سال ۲۰۰۸، مقاومت روغن های سویا، زیتون و هسته انگور در دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتیگراد نسبت به اکسیداسیون با سنجش عدد پراکسید مقایسه شد. نتایج به دست آمده نشان داد، عدد پراکسید روغن سویا در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بعد از ۶۰ روز افزایش می یابد و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد بعد از ۵ الی ۱۰ روز افزایش می یابد. این روغن نسبت به روغن زیتون از لحاظ تولید پراکسید مقاومت کمتر ولی نسبت به روغن هسته انگور مقاومت بیشتری نشان می دهد (Kim et al., 2008).

در تحقیقی در سال ۲۰۰۳، پایداری نسبت به اکسیداسیون روغن های سویا، کلزا، پالم، کره، مارگارین و شورتنینگ به وسیله رنسیمت و روش اکسیژن فعال^۲ در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سانتیگراد مقایسه شد و مشخص شد که نمونه های دارای اسیدپالمیتیک و اسید اولئیک بیشتر، در برابر اکسیداسیون پایداری بالاتری دارند،

^۱- Induction period

^۲- Active Oxygen Method

سانتیگراد به مدت پانزده روز در آن حرارت داده شدند و عدد پراکسید در فواصل زمانی بیست و چهار ساعته در دو تکرار اندازه گیری شد. در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد نیز نمونه ها به مدت دوازده ساعت حرارت داده شدند. به این ترتیب که بعد از شش ساعت حرارت دهی نمونه ها طی هجده ساعت در دمای محیط به صورت تدریجی سرد شده و مجدد به مدت شش ساعت حرارت داده شدند. سنجش عدد پراکسید در فواصل زمانی دو ساعته و در دو تکرار انجام شد.

عدد پراکسید به روش یدومتری و مطابق استاندارد AOCS با شماره 53-8 اندازه گیری شد. پراکسیدها می توانند ید موجود در یدید پتاسیم را در محلول اسید استیک گلاسیال و کلروفرم آزاد کنند و ید آزاد شده در حضور معرف نشاسته و به وسیله تیتراسیون با تیوسولفات سدیم اندازه گیری می شود. عدد پراکسید بر حسب میلی اکی والان پراکسید در هزار گرم چربی گزارش می شود (Firstone, 1994).

جهت تعیین ترکیب اسید چرب روغن ها آماده سازی نمونه به صورت مشتق متیل استر انجام شد (Chritie, 1973) و جهت بررسی پروفیل اسید چرب از دستگاه گاز کروماتوگراف shimadzu مدل ۱۴A مجهز به آشکار کننده شعله ای و ستون دی اتیلن گلیکول سوکسینات مطابق استاندارد AOCS به شماره 91- ce le استفاده شد. درجه حرارت محل تزریق نمونه ۲۵۰ درجه سانتیگراد، درجه حرارت آشکار کننده شعله ای ۲۵۰ درجه سانتیگراد، گاز حامل نیتروژن با سرعت ۳۰ میلی لیتر بر دقیقه، مقدار تزریق نمونه ۵ میکرولیتر و درجه حرارت ستون ۱۶۰-۱۹۰ درجه سانتیگراد که با سرعت ۲ درجه سانتیگراد در دقیقه تغییر می کند (Firstone, 1994).

جهت تجزیه و تحلیل آماری نتایج از نرم افزار EXCEL و SAS و SPSS استفاده شد. طرح مورد استفاده، طرح سه عاملی (نوع روغن، دما و زمان) با یک عامل با اندازه های مکرر در سطح آماری ۹۵٪ می باشد.

یافته ها

طبق جدول ۱، روغن های سویا و کانولا به ترتیب دارای ۷/۰۴ و ۸/۷۱ درصد اسید لینولیک می باشند. میزان

در حالیکه نمونه هایی با اسید لینولیک بیشتر به اکسیداسیون حساس تر هستند. در این تحقیق شورتینگ ها پایدارترین و روغن سویا ناپایدارترین نمونه معرفی شدند (Anwar et al., 2003).

در پژوهشی در سال ۲۰۰۱، اثر آنتی اکسیدان های BHT, BHA و اسید سیتریک بر روغن کانولای تصفیه و بوگیری شده، تحت تست آن^۱ در دمای ۶۳ درجه سانتیگراد با استفاده از آزمون پراکسید بررسی شد، نتایج حاصل نشان داد که استفاده از آنتی اکسیدان ها باعث کاهش عدد پراکسید می شود (Thais et al., 2001).

در تحقیقی در سال ۲۰۰۹، اثر مراحل مختلف تصفیه در روغن سویا و کانولا بررسی و مقایسه شدند. نتایج حاصل نشان داد که روغن سویا نسبت به اکسیداسیون حساس تر می باشد (Farhoosh et al., 2009).

مقاومت نسبت به اکسیداسیون روغن های سویا و کانولا به وسیله روش اکسیژن فعال به ترتیب ۱۵-۱۲ و ۲۰-۱۲ ساعت بیان شده است (Brien, 2004).

با توجه به ازدیاد مصرف روغن های سویا و کانولا در مصارف صنعتی و خانگی، هدف از این تحقیق بررسی اثر دما، زمان و ترکیب اسیدچرب بر میزان، سرعت تولید و شکست پراکسیدها و معرفی روغن برتر می باشد. از اهداف دیگر می توان به بررسی سنجش اعتبار آزمون پراکسید برای روند واقعی اکسیداسیون اشاره کرد. آیا این آزمون در همه دماها، بیانگر وضعیت واقعی اکسیداسیون روغن ها می باشد؟

مواد و روش ها

روغن های سویا و کانولای تصفیه شده، حاوی ۱۰۰ppm آنتی اکسیدان TBHQ از روغن های موجود در بازار و به طور تصادفی انتخاب شدند.

در شش دمای آزمون، روغن های سویا و کانولا به مقدار مساوی در بشرهای هم اندازه از لحاظ حجم و قطر ریخته شدند و در هر بار نمونه برداری به میزان دو تکرار از حجم کل برداشته شد، به این ترتیب شرایط آزمون برای دو نوع روغن و شش دما یکسان می باشد.

نمونه ها در هر یک از دماهای ۷۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت بیست و پنج روز، در دمای ۱۴۰ درجه

¹ - Oven Test

بررسی اثر دما و زمان بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها در روغن های کانولا و سویا

جدول ۱- ترکیب اسید چرب روغن سویا و کانولا بر حسب درصد

PUFA	MUFA	SFA	C۲۲:۱	C۱۸:۳	C۱۸:۲	C۱۸:۱	C۱۸:۰	C۱۶:۰	نوع روغن / اسیدچرب
۶۰/۱۲	۲۵/۰۸	۱۴/۸۰	-	۷/۰۴	۵۳/۰۸	۲۵/۰۸	۳/۹۰	۱۰/۹۰	روغن سویا
۳۶/۱۷	۵۶/۱۲	۷/۶۹	۱/۵۱	۸/۷۱	۲۷/۴۶	۵۴/۶۱	۲	۵/۶۹	روغن کانولا

SFA: مجموع اسیدهای چرب اشباع

MUFA: مجموع اسیدهای چرب تک غیر اشباع

PUFA: اسیدهای چرب چند غیر اشباع

داده های آماری نیز نشان می دهد که میانگین پراکسید دو نوع روغن در سطح ۵٪ دارای اختلاف معنی دار می باشد، همچنین تفاوت میانگین پراکسید در بازه زمانی بیست و پنج روز و اثر متقابل زمان و نوع روغن نیز در سطح ۵٪ دارای تفاوت معنی دار می باشد.

اثر دمای ۸۰ درجه سانتیگراد بر تشکیل و شکست هیدروپراکسیدها

طبق نمودار ۲، روغن سویا تا روز ششم تولید پراکسید آهسته ای را نشان می دهد، طوری که از عدد پراکسید ابتدایی ۲/۱۵ به ۱۴/۹۳ میلی اکی والان بر کیلوگرم می رسد. سپس این تغییرات با سرعت نسبت یکسان افزایش می یابد، گرچه در روزهای دوم، شانزدهم، هجدهم و بیست و یکم شکست های موقت پراکسید دیده می شود، ولی به طور کلی نمودار روند تصاعدی دارد.

روغن کانولا با عدد پراکسید اولیه ۱/۴۸ meq/kg تا روز دهم دارای تغییرات پراکسید کم و آهسته ای است، طوری که پس از ده روز حرارت دهی به عدد پراکسید ۹/۹۶ meq/kg می رسد. سپس سرعت تولید پراکسید افزایش می یابد و در روز بیست و پنجم به عدد پراکسید ۱۰۷/۸۱ meq/kg می رسد.

نتایج آماری نیز بیان کننده تفاوت معنی دار میانگین پراکسید دو نوع روغن در سطح ۵٪ می باشد و میانگین پراکسید در بازه زمانی بیست و پنج روز و اثر متقابل زمان و نوع روغن نیز در سطح ۵٪ دارای اختلاف معنی دار می باشد.

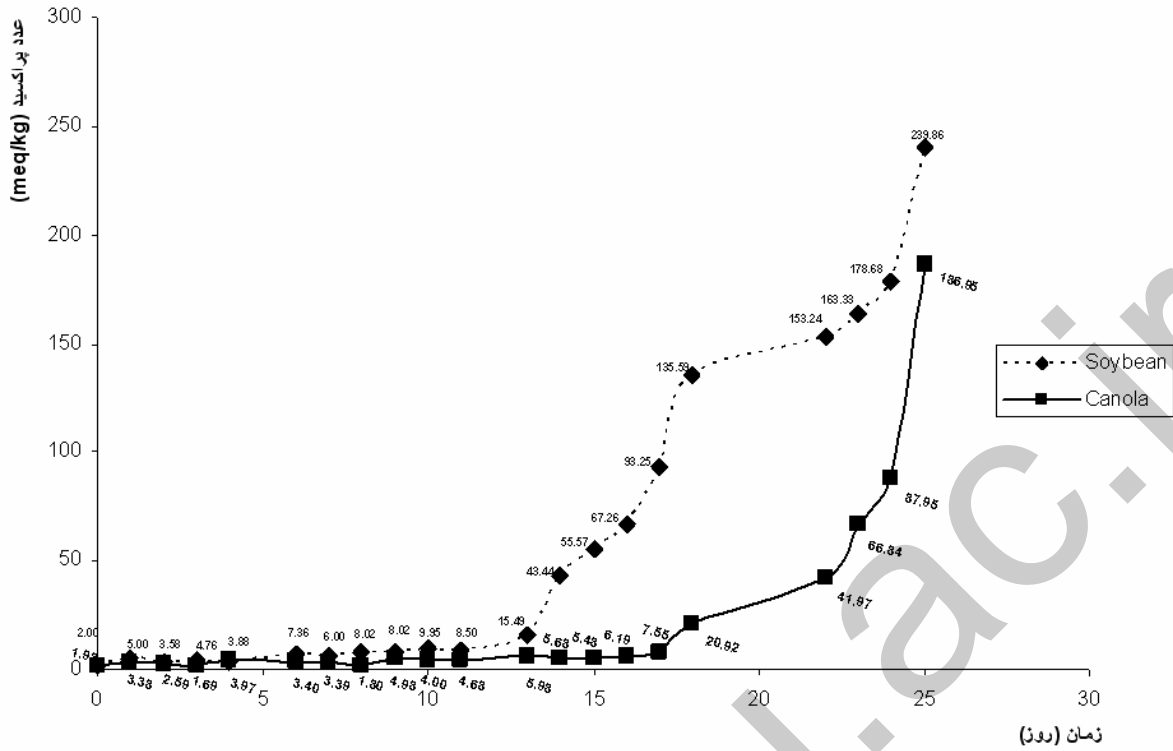
اسیدهای چرب اشباع در روغن سویا نسبت به کانولا تقریباً دو برابر می باشد، در حالی که روغن کانولا نسبت به سویا دارای دو برابر اسید چرب تک غیر اشباع می باشد که نسبت بالایی از اسید چرب تک غیر اشباع (۵۴/۶۱٪)، در سایر روغن های نباتی وجود ندارد. میزان اسیدهای چرب چند غیر اشباع در روغن سویا و کانولا به ترتیب ۶۰/۱۲ و ۳۶/۱۷ درصد می باشد که قسمت اعظم آن را اسید لینولئیک تشکیل می دهد.

اثر دمای ۷۰ درجه سانتیگراد بر تشکیل و شکست هیدروپراکسیدها

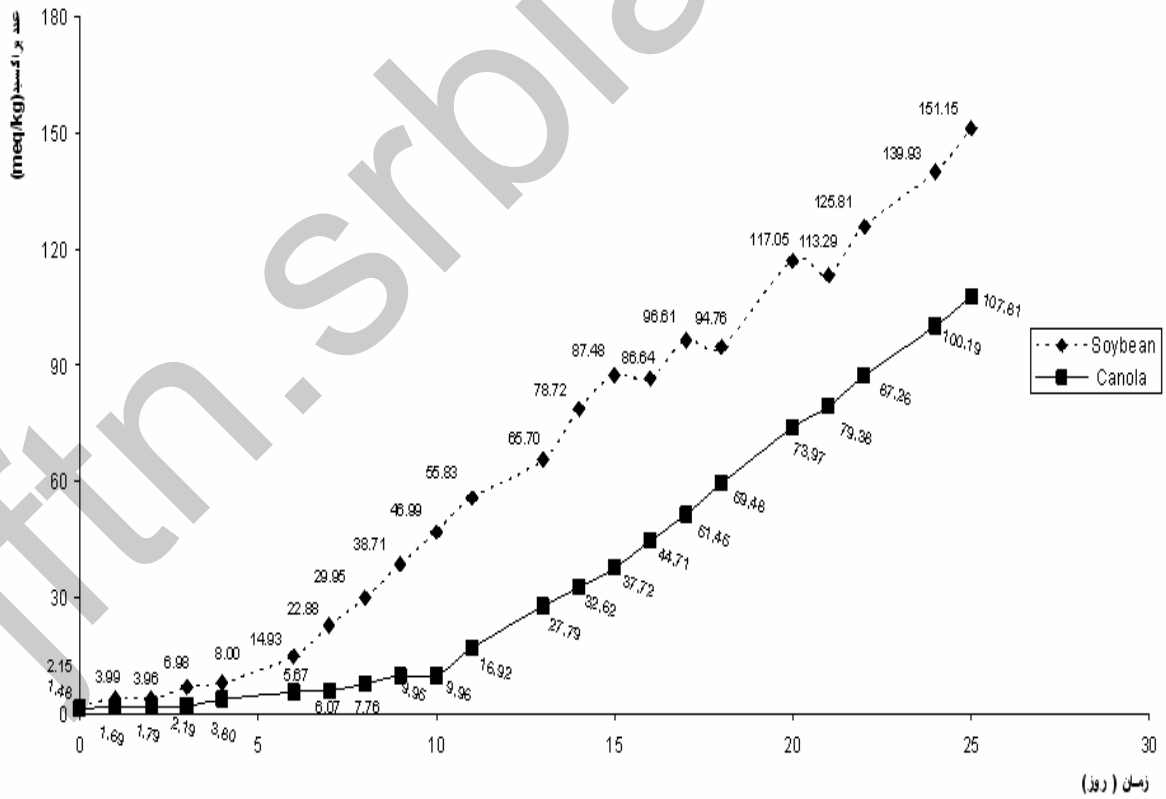
طبق نمودار ۱، روغن سویا با عدد پراکسید اولیه ۲ meq/kg طی سیزده روز ابتدایی حرارت دهی، تغییرات پراکسید کم و آهسته ای را نشان می دهد و به عدد پراکسید ۱۵/۴۹ meq/kg می رسد. سپس تولید پراکسید با سرعت متغیر افزایش می یابد.

روغن کانولا تا روز هفدهم دارای روند تولید پراکسید کند و اندکی می باشد، طوری که از عدد پراکسید اولیه ۱/۹۸ به ۷/۵۵ میلی اکی والان بر کیلوگرم می رسد. سپس روند تولید پراکسید افزایش می یابد.

در این دما، شکست های موقت پراکسید در دوره القاء و یا کند اکسیداسیون در هر دو نوع روغن مشاهده می شود و سپس تولید پراکسید بدون شکست موقت روند صعودی می یابد. این مسئله می تواند بیانگر آن باشد که اثر دما در طی بازه زمانی فوق چندان زیاد نیست که باعث شکست دائم و شکست های موقت در کل بازه زمانی شود.



نمودار ۱- اثر دمای ۷۰ درجه سانتیگراد بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها



نمودار ۲- اثر دمای ۸۰ درجه سانتیگراد بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها

بررسی اثر دما و زمان بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها در روغن های کانولا و سویا

پراکسید و اعداد پراکسید نزدیک به هم شبیه دمای 100°C ولی با شدت بیشتر دیده می شود. روند افزایش پراکسید نیز نسبت به دمای 100°C کمتر است و همگی بیانگر افزایش شکست پراکسید در اثر ازدیاد دما می باشد، به طوری که پس از بیست و پنج روز حرارت دهی در 100°C عدد پراکسید روغن های سویا و کانولا به ترتیب به $51/76$ و $55/79$ میلی اکسی و آلان بر کیلوگرم رسیده است، در حالیکه در دمای 120°C در زمان حرارت دهی مشابه عدد پراکسید کمتر می باشد و پس از بیست و پنج روز در روغن های سویا و کانولا به عدد پراکسید یکسان $21/85$ میلی اکسی و آلان بر کیلوگرم رسیده است. تغییرات پراکسید روغن سویا نسبت به کانولا از روز ششم کاهش می یابد که به علت افزایش سرعت شکست پراکسیدها می باشد.

داده های آماری نیز مبین عدم تفاوت معنی دار میانگین پراکسید دو نوع روغن در سطح 5% می باشد که به علت اثر دما در افزایش سرعت شکست پراکسیدهاست ولی اختلاف میانگین پراکسید در بازه زمانی بیست و پنج روز و اثر متقابل زمان و نوع روغن در سطح 5% دارای تفاوت معنی دار می باشد.

- اثر دمای 100°C درجه سانتیگراد بر تشکیل و شکست هیدروپراکسیدها

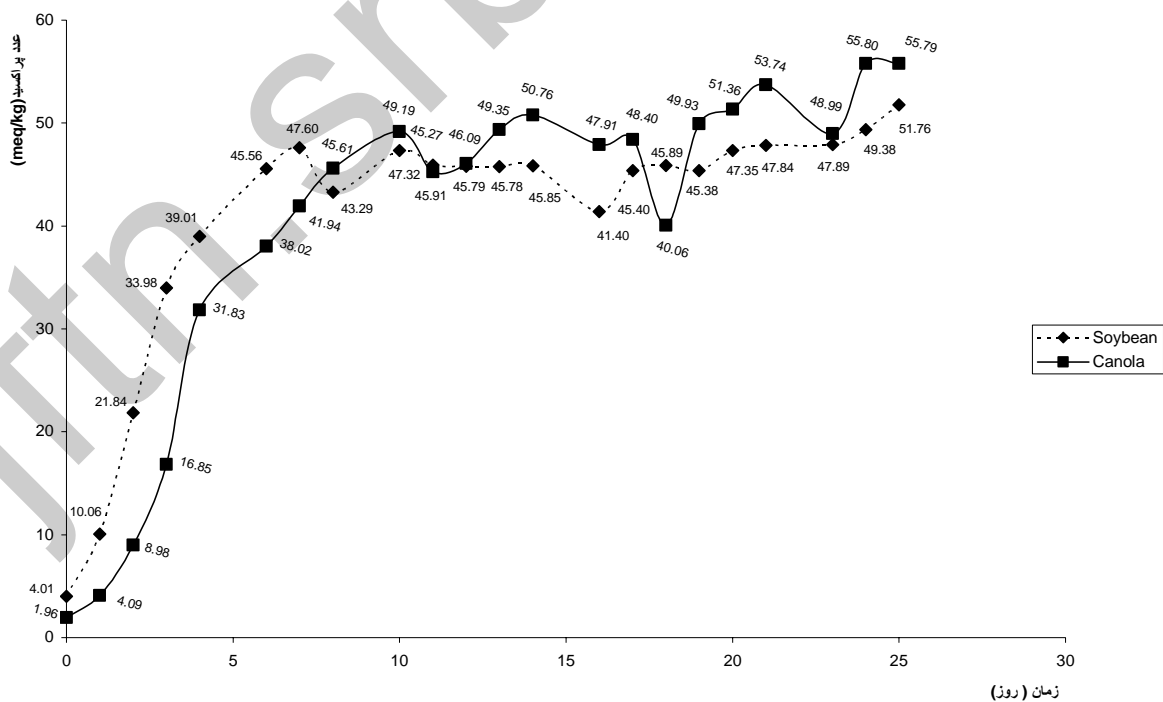
با توجه به نمودار ۳، روغن سویا تا روز سوم تغییرات پراکسید شدیدی دارد و عدد پراکسید آن از $4/01$ به $33/98$ میلی اکسی و آلان بر کیلوگرم می رسد. سپس شکست های موقت و اعداد پراکسید نزدیک به یکدیگر دیده می شود. روغن کانولا نیز تا روز ششم دارای روند تولید پراکسید بالایی است و بعد از آن شکست های موقت و اعداد پراکسید نزدیک به یکدیگر دیده می شود.

تا روز هفتم روند تولید پراکسید روغن سویا از کانولا بیشتر است و از روز هشتم کاهش می یابد و این مسئله به علت افزایش سرعت شکست پراکسید روغن سویا نسبت به کانولا می باشد.

نتایج آماری نیز نشان می دهد که میانگین پراکسید دو نوع روغن در سطح 5% دارای اختلاف معنی دار نمی باشد. ولی میانگین پراکسید در بازه زمانی بیست و پنج روز و اثر متقابل زمان و نوع روغن در سطح 5% دارای اختلاف معنی دار می باشد.

- اثر دمای 120°C درجه سانتیگراد بر تشکیل و شکست هیدروپراکسیدها

طبق نمودار ۴، در دمای 120°C شکست های موقت

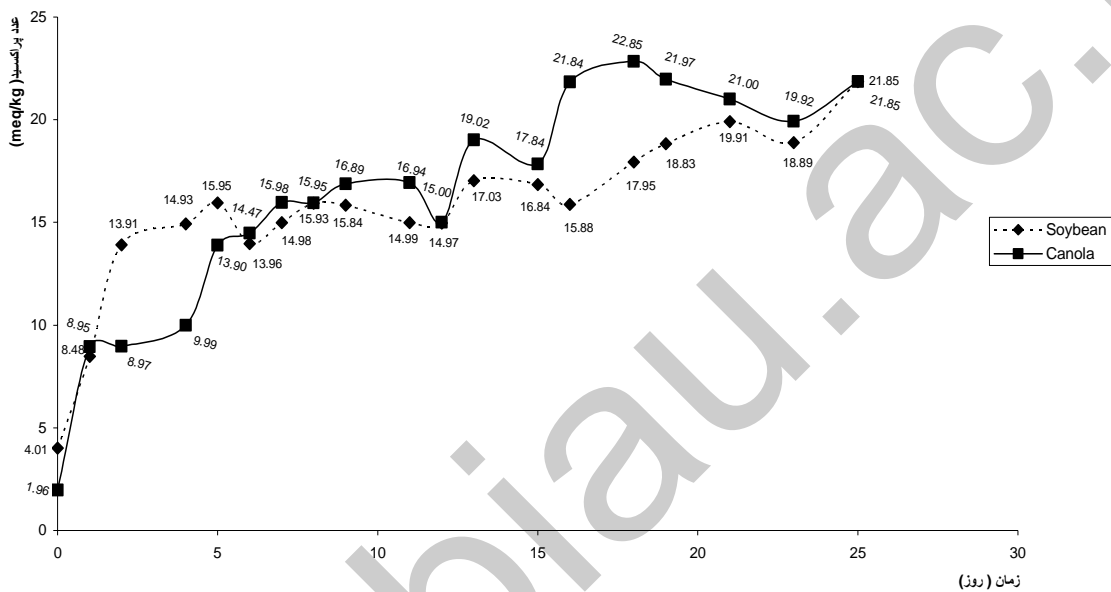


نمودار ۳- اثر دمای 100°C درجه سانتیگراد بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها

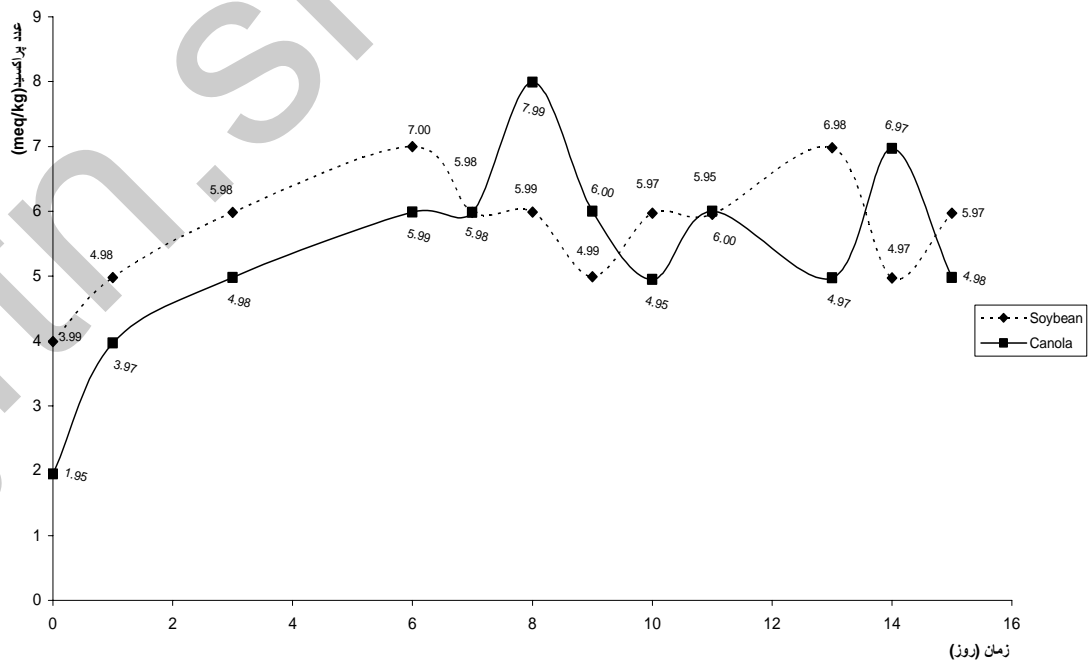
اثر دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد بر تشکیل شکست هیدروپراکسیدها

در این دما تفاوت میانگین پراکسید دو نوع روغن در سطح ۵٪ معنی دار نیست. به عبارتی از لحاظ آماری میانگین پراکسید روغن های سویا و کانولا در یک گروه قرار می گیرد که با توجه به میزان تولید و شکست پراکسید در دماهای قبلی می توان این مسئله را به شکست بیشتر پراکسید روغن سویا در این دما نسبت داد. میانگین پراکسید

در بازه زمانی پانزده روز و اثر متقابل نوع روغن و زمان نیز در سطح ۵٪ دارای اختلاف معنی دار می باشد. با توجه به نمودار، در روغن سویا و کانولا به ترتیب تا روز ششم و هشتم، تولید پراکسید سیر صعودی دارد و سپس شکست دائم پراکسید در بازه زمانی پانزده روز رخ می دهد. روند تغییرات هر دو روغن بیانگر افزایش های موقت و دائم سرعت شکست نسبت به تشکیل پراکسید می باشد که از روند منظمی پیروی نمی کنند.



نمودار ۴- اثر دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها



نمودار ۵- اثر دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها

– اثر دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد بر تشکیل و شکست هیدروپراکسیدها

با توجه به نمودار ۶ روغن های سویا و کانولا دارای تغییرات پراکسید نسبت مشابهی هستند. در بازه زمانی شش ساعت ابتدایی روغن سویا نسبت به کانولا تولید پراکسید کمتری دارد، در حالی که در بازه شش ساعت انتهایی روغن کانولا تولید و شکست پراکسید کمتر و یکنواخت تری نسبت به سویا دارد و میزان شکست در روغن سویا بیشتر است. حداکثر عدد پراکسید روغن کانولا و سویا به ترتیب ۶ و ۹/۹۸ میلی اکی والان بر کیلوگرم است.

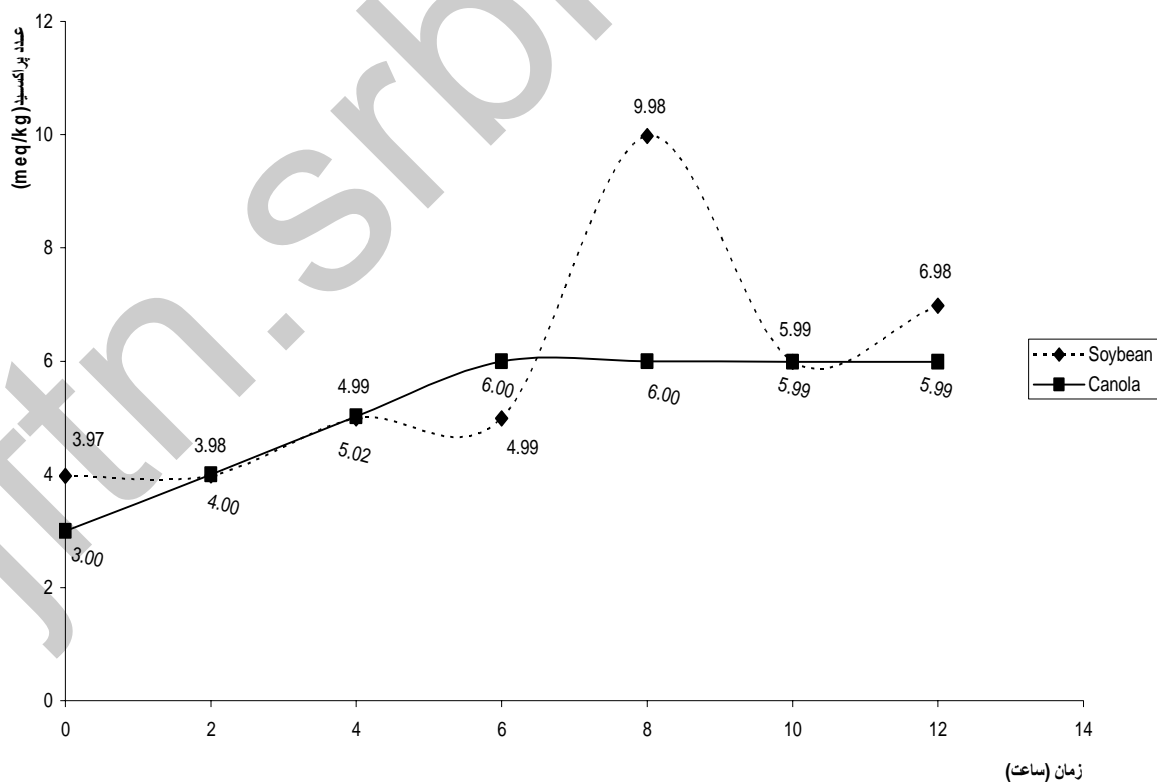
طبق داده های آماری، گرچه تفاوت میانگین پراکسید دو نوع روغن معنی دار است ولی نتیجه در سطح ۵٪ چندان قاطع نیست. اختلاف میانگین پراکسید در بازه زمانی دوازده ساعت در سطح ۵٪ معنی دار می باشد ولی اثر متقابل زمان و نوع روغن در سطح ۵٪ دارای اختلاف معنی دار نمی باشد.

بحث

در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تولید پراکسید کم و آهسته در بازه زمانی ابتدایی هر دو روغن علی رغم وجود مقادیر بالای اسید لینولنیک به دلیل حضور آنتی اکسیدان

های طبیعی و سنتزی TBHQ می باشد و زمانی که آنتی اکسیدان ها به اتمام می رسند، شدت تولید پراکسید افزایش می یابد. از طرف دیگر روند تولید پراکسید کمتر روغن کانولا نسبت به سویا به علت حضور مقدار زیاد اسید اولئیک و مقدار کمتر اسید لینولنیک در روغن کانولا می باشد که پایداری بیشتری به این روغن بخشیده است. مطابق یافته های دیگر محققین مانند Matikainen و همکاران در سال ۲۰۰۳ و Przybylski و Zambiasi در سال ۲۰۰۰، حضور اسیدهای چرب چند غیر اشباع بیشتر و اسیدهای تک غیر اشباع کمتر، سرعت اکسیداسیون را زیاد می کند.

در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در هر دو نمونه، دوره اکسیداسیون کند روغن ها نسبت به دمای ۷۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته است و تولید پراکسید در این دما نسبت به دمای ۷۰ درجه سانتیگراد از سرعت نسبت ثابت تری برخوردار است که این مسئله می تواند ناشی از افزایش سرعت شکست پراکسید باشد. طبق نتایج دیگر محققین مانند Kim و همکاران در سال ۲۰۰۸، نیز دوره تولید کند پراکسید با افزایش دما کاهش می یابد.



نمودار ۶- اثر دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها

– مقایسه اثر دماهای ۷۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد بر سرعت تشکیل و شکست هیدروپراکسیدها

طبق نمودار ۷، روغن سویا در دمای 80°C نسبت به 70°C تولید پراکسید بیشتری دارد و از روز هفدهم عدد پراکسید به دلیل افزایش سرعت شکست کاهش می یابد. ولی هر دو نمودار، روند تصاعدی در تولید پراکسید را نشان می دهند. در دمای 100°C نسبت به 80°C از روز یازدهم سرعت شکست نسبت به تشکیل پراکسید افزایش می یابد و در دمای 120°C نسبت به 100°C از روز اول شکست پراکسید وجود دارد. پس با افزایش دما سرعت شکست افزایش می یابد و طبق جدول ۲، میانگین پراکسید از دمای 100°C کاهش می یابد.

در روغن کانولا طبق نمودار ۸، روند تولید پراکسید در دمای 80°C نسبت به 70°C بیشتر است و در روز بیست و پنجم، کاهش عدد پراکسید ناشی از شکست پراکسید می باشد. تولید پراکسید در دمای 100°C نسبت به دمای 80°C نیز بیشتر است و از روز هفدهم شکست پراکسید وجود دارد. در دمای 120°C نسبت به 100°C از روز دوم عدد پراکسید کاهش می یابد. در این روغن نیز با افزایش دما سرعت شکست افزایش می یابد و طبق جدول ۲، میانگین پراکسید در دمای 120°C کاهش می یابد.

طبق داده های آماری نیز، اختلاف میانگین پراکسید در دماهای ۷۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد در سطح ۵٪ معنی دار می باشد. طبق جدول ۲، کاهش میانگین پراکسید برای روغن های سویا و کانولا به ترتیب در دماهای ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد می باشد و بیانگر مقاومت روغن کانولا به شکست پراکسید در دماهای فوق می باشد.

در بازه زمانی فوق، اختلاف میانگین پراکسید در سطح ۵٪ معنی دار می باشد. اختلاف میانگین پراکسید دو نوع روغن و اثر ترکیب عوامل (دما، زمان و نوع روغن) نیز در سطح ۵٪ معنی دار می باشد.

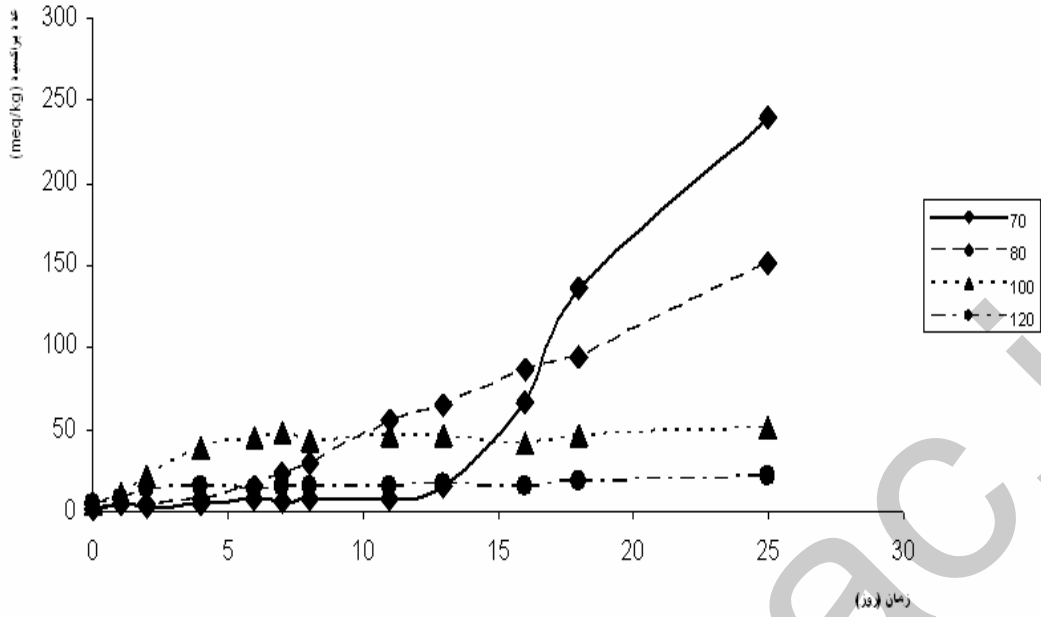
تولید پراکسید و شدت تغییرات بیشتر، همچنین دوره القاء کوتاه تر روغن سویا نسبت به کانولا به علت وجود بیش از یک و نیم برابر اسید چرب چند غیر اشباع در این روغن می باشد.

در دمای 100°C درجه سانتیگراد در هر دو روغن دوره القاء و یا به عبارتی مرحله کند اکسیداسیون وجود ندارد. تولید پراکسید در ابتدا شدید و علی رغم روند تصاعدی نمودارها، شکست های موقت و اعداد پراکسید نزدیک به یکدیگر دیده می شود که همگی بیانگر اثر ازدیاد دما بر افزایش سرعت شکست پراکسیدها می باشد. از آنجائیکه سرعت تولید پراکسید اسیدهای چرب چند غیر اشباع بیشتر است، سرعت شکست آنها نیز بیشتر می باشد و به همین دلیل با افزایش زمان حرارت دهی روغن سویا در مقایسه با روغن کانولا اعداد پراکسید کمتری را نشان می دهد. طبق نتایج محققین دیگر نیز سرعت تجزیه اسید لینولنیک، اسید لینولنیک و اسید اولئیک به ترتیب کاهش می یابد (Harwood & paricio, 2000).

در دمای 140°C درجه سانتیگراد روند تغییرات هر دو روغن بیانگر افزایش های موقت و دائم سرعت شکست نسبت به تشکیل پراکسید می باشد که از روند منظمی پیروی نمی کنند.

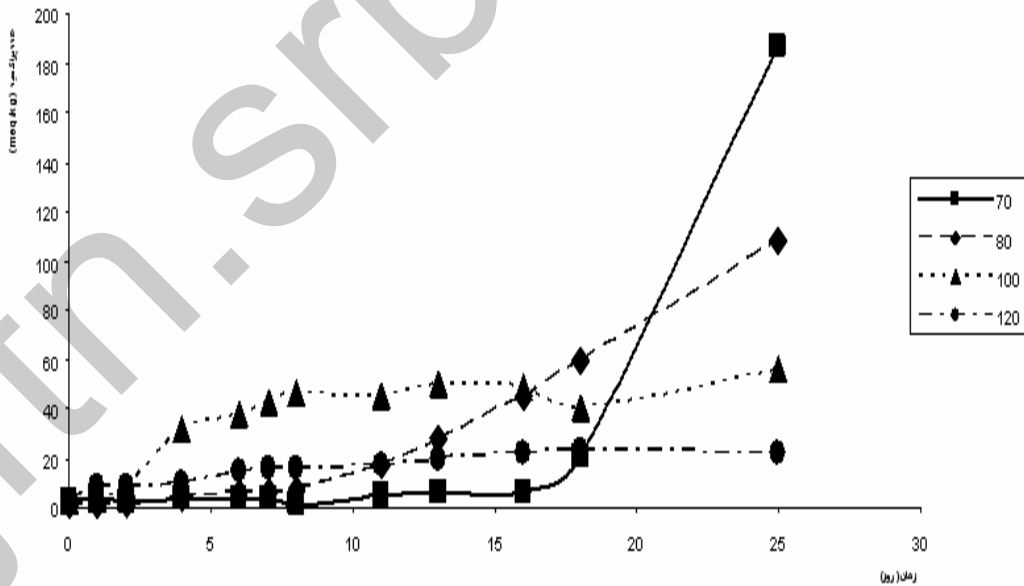
اگر دمای 160°C درجه سانتیگراد را به عنوان دمای کم سرخ کردن در نظر بگیریم، روغن کانولا نسبت به سویا ارجحیت دارد. روغن سویا از لحاظ پراکسید در بازه شش ساعت ابتدایی به روغن کانولا ارجحیت دارد ولی به دلیل نتایج آماری و تغییرات نسبتاً مشابه نمی توان عدد پراکسید را به عنوان شاخص دقیقی برای سنجش تولید و شکست پراکسید در نظر گرفت.

بررسی اثر دما و زمان بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها در روغن های کانولا و سویا



نمودار ۷- مقایسه اثر دما بر سرعت تولید و شکست پراکسیدها در روغن سویا

۷۰



نمودار ۸- مقایسه اثر دما بر سرعت تولید و شکست پراکسیدها در روغن کانولا

جدول ۲- میانگین پراکسید به تفکیک دماهای مختلف در روغن سویا و کانولا
دما (سانتیگراد) میانگین پراکسید (میلی اکی والان بر کیلوگرم روغن)

روغن سویا	روغن کانولا
۴۱/۷۶	۲۰/۴۴
۴۵/۰۰	۲۳/۷۵
۳۶/۸۴	۳۴/۲۳
۱۴/۴۹	۱۴/۹۰

نتیجه گیری

به علت عدم اختلاف معنی دار میانگین پراکسید دو نوع روغن در دماهای ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتیگراد و همچنین معنی دار نبودن اثر متقابل زمان و نوع روغن در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد (نماینده دماهای پایین سرخ کردن) استفاده از عدد پراکسید به عنوان شاخص شناسایی روغن برتر توصیه نمی شود.

بر این اساس چون آزمون پراکسید تابع ماهیت ناپایدار هیدروپراکسیدها می باشد، نمی تواند به تنهایی شاخص دقیقی برای میزان اکسیداسیون روغن ها و چربی ها باشد.

منابع

حداد خدپرست، م. ح. (۱۳۷۳). تکنولوژی روغن های خوراکی. نشر مؤلف مشهد. ۱۱۳ - ۱۲۲ و ۱۴۱ - ۱۳۵.

Anwar, F., Bhangar, M. I. & Kazi, T. G. (2003). Relationship between Rancimat and Active Oxygen Method Values at Varying Temperatures for Several Oils and Fats. *JAOCS*, 80, 2, 151 - 154.

Board, N. (2000). *Modern Technology of Oils, Fats and its Derivatives*.

Asia Pacific Business Press. 43 -46

Brien, R. D. O. (2004). *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. CRC Press, 14, 32.

Christie, W. (1973). *Lipid Analysis: Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipid*. Pergamon Press. 53 - 54.

میزان، سرعت تولید و شکست پراکسیدها به عنوان محصولات اولیه و ناپایدار اکسیداسیون تحت اثر عوامل داخلی و خارجی می باشد. در این تحقیق، دما و زمان به عنوان دو عامل خارجی اثر گذار در تولید و شکست هیدروپراکسیدها شناسایی شدند. در دماهای ۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد به مرور زمان تولید پراکسید شدت می یابد و با ازدیاد دما علاوه بر افزایش سرعت تولید، میزان شکست پراکسید نیز افزایش می یابد، به طوری که شکست های موقت پراکسید در دماهای ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتیگراد و شکست موقت و دائم در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد بیشتر وجود دارد. با افزایش دما دوره کند تولید پراکسید نیز کاهش می یابد.

ترکیب اسید چرب روغن ها به عنوان عامل داخلی مؤثر در میزان و سرعت تولید و شکست پراکسیدها شناسایی شد. روغن کانولا به دلیل اسید اولئیک بیشتر و اسیدهای چرب چند غیر اشباع کمتر از جمله اسید لینولئیک، به تولید و شکست پراکسید مقاومت بیشتری نشان می دهد، همچنین دارای دوره اکسیداسیون کند طولانی تر و شکست های موقت پراکسید کمتر در دماهای ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد می باشد. روغن سویا به دلیل اسید چرب تک غیر اشباع کمتر و اسید لینولئیک بیشتر دارای سرعت تولید و شکست پراکسید بیشتر می باشد.

Refining Steps on the Rancidity Measures of Soybean and Canola Oils. *Journal Food Chemistry*, 111, 933 - 938.

Firstone, D. (1994). *Official Methods and Recommended Practice of American Oil Chemists' Society*. 4th edn., AOCS Press Champaign IL.

Gunstone, F. D. (2004). *The Chemistry of Oils and Fats*. CRC Press. 150-153, 161-162

Harwood, J. L. & Aparicio, R. (2000). *Hand Book of Olive Oil, Analysis and Properties*. 460, 463 – 465

Kim, H., Kim, S. G., Choi, Y., Jeong, H. S. & Lee, J. (2008). Changes in Tocopherols and Fatty Acid Contents in Grape Seed Oils during Oxidation. *JAOCS*, 85, 487-489.

Matikainen, J., Laantera, M. & Kaltia, S. (2003). Determination of Degree of Oxidation of Methyl Linoleate and linolenate by Weighing Method. *JAOCS*, 80, 6, 591- 593.

Przybylski, R. & Zambiasi, R. (2000). Predicting Oxidative Stability of Vegetable

Demam, J. M. (1999). *Principles of Food Chemistry*, 3th ed., 55–62.

Farhoosh, R., Einafshar, S. & Sharayei, P. (2009). The Effect of Commercial Oils Using Network System and Endogenous Oil Components. *JAOCS*, 77, 9, 925-931.

Shahidi, F. (2005). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th ed. John Wiley & Sons, Inc. 389-393.

Swern, D., Formo, M. W., Jungermann, E., Norris, F. A. & Sonntag, N. O. V. (1979). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Volume 1. 4th edition. 136 -140, 144-149.

Thais, M. F. S., Vieira-Marisa, A. B. & Regitano-d, A. (2001). Canola Oil Thermal Oxidation during Oven Test and Microwave Heating. *Journal Lebensm-Wiss. U.- Technol.*, 34, 215-221.

Warner, K., Akivah, N. & Eskin, M. (1995). *Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat Containing Foods*. AOCS Press. 146-148.

The Effect of Temperature and Time on the Production and Decomposition of Hydroperoxides in Canola and Soybean Oils

F. Navab Daneshmand^a, M. Ghavami^{b*}

^aM. Sc. Student of Food Science & Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^bProfessor of the College of Food Science & Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract

Introduction: Lipid oxidation is an important deteriorative reaction. Different factors have affected formation and decomposition of hydroperoxides.

Materials and Methods: In this project, the effects of temperature, time and temperature variations on the formation and decomposition of hydroperoxides in canola and soybean oils with added 100ppm TBHQ have been studied. The oils were heated at 70, 80, 100, 120, 140 and 160°C for different time intervals. Peroxide values and fatty acid compositions have been employed as means to investigate the changes during heat treatment.

Results: The results indicated that the increase in temperature reduced peroxide value due to hydroperoxides decomposition. Fatty acid composition, presence of synthetic antioxidants were the major factors to stabilize the substrate by preventing both oxidation and consequently hydroperoxide decomposition during the heat treatment. The *rate* of formation and decomposition of hydroperoxides in canola oil were less than soybean oil due to less linoleic and more oleic acids in canola.

Conclusion: *Canola Oil, Fatty Acid, Oxidation, Production and Decomposition Hydroperoxides, Soy bean Oil.*

Keywords: *Aflatoxin M₁, ELISA, Iranian White Cheese.*

* Corresponding Author: mehrdad_ghavami@yahoo.com