

## بررسی پارامترهای سینتیک اکسیداسیون روغن سویا تحت تاثیر غلظت‌های مختلف اسید گالیک

زهرا پورفلاح<sup>۱\*</sup>، امیرحسین الهامی راد<sup>۲</sup>، سیدمحمد مشکانی<sup>۱</sup>، منیره نهاردانی<sup>۱</sup> و مرتضی محمدی<sup>۱</sup>

تاریخ دریافت: ۸۹/۱/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۱۸

<sup>۱</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

\*مسئول مکاتبات: E-mail: zahrapourfallah@yahoo.com

### چکیده

در این پژوهش، پارامترهای سینتیک اکسیداسیون روغن سویا تحت تاثیر ۳ غلظت مختلف از آنتی اکسیدان اسید گالیک (۱۰۰، ۲۰۰، و ۳۰۰ ppm) به همراه شاهد در ۳ دمای ۲۸۳، ۴۰۳ و ۴۲۳ (K) توسط دستگاه رنسیمت مورد بررسی قرار گرفت. فاکتورهای مورد محاسبه ضریب دما ( $T_{coeff}$ )، ثابت ویژه واکنش (A)، انرژی فعال سازی ( $E_a$ )، آنتالپی ( $\Delta H^{++}$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^{++}$ ) بوده که بر اساس معادلات آرنیوس و وانت هوف و معادله ی ایرینگ محاسبه شده‌اند. بطور کلی سرعت اکسیداسیون با افزایش دما، افزایش یافته و یک رابطه ی لگاریتمی بین آنها برقرار است و پایداری روغن تحت تاثیر افزایش غلظت آنتی اکسیدان، افزایش یافت. نتایج نشان داد که اختلاف معنی داری در ضریب دما، آنتالپی، انرژی فعال سازی و ثابت ویژه واکنش در نمونه کنترل و نمونه‌های حاوی آنتی اکسیدان مشاهده شد. بین نمونه‌های حاوی ۲۰۰ و ۳۰۰ ppm آنتی اکسیدان اختلاف مشاهده نشد. در مورد آنتروپی بین نمونه شاهد و نمونه‌های حاوی آنتی اکسیدان تفاوت معنی دار وجود داشت و همبستگی بالایی بین روابط رگرسیونی مشاهده گردید ( $R^2 < 0.9479$ ).

واژه‌های کلیدی: سینتیک اکسیداسیون، روغن سویا، اسید گالیک، رنسیمت

## Study of the oxidation kinetic parameters affected by different concentrations of gallic acid

Z Pourfallah<sup>\*1</sup>, A H Elhami Rad<sup>2</sup>, S M Meshkani<sup>1</sup>, M Nahardani<sup>1</sup> and M Mohamadi<sup>1</sup>

Received: April 18, 2010

Accepted: September 8, 2012

<sup>1</sup> MSc Graduated, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Sabzevar Branch, Sabzevar, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Sabzevar Branch, Sabzevar, Iran

\*Corresponding author: E mail: zahrapourfallah@yahoo.com

### Abstract

In this study, oxidation kinetic parameters of soybean oil affected by three different concentrations of gallic acid antioxidants (100, 200 and 300 ppm) in comparison with a blank sample were studied by rancimat in three different temperatures 383, 403 and 423 k. Factors calculated in this study were temperature coefficient ( $T_{\text{coeff}}$ ), special constant reaction (A), activation nergy ( $E_a$ ), enthalpy ( $\Delta H^{++}$ ) and entropy ( $\Delta S^{++}$ ). They were estimated based on the Arrhenius, Vant Hoff and the Eyrings equations. Generally, reaction constant of oxidation increased with the rise of temperature, and there was a logarithmic relationship between them. Stability of the oil was also increased by the increase of the antioxidant concentration. The results indicated that there was a significant difference among the temperature coefficient, enthalpy, activation energy and special constant reaction values in the blank sample and samples with antioxidant. No difference was observed between samples with 200 and 300 ppm antioxidant. Concerning the entropy, there was a difference between the blank sample and samples with antioxidant, and a high correlation was observed among the regression relations ( $0.9479 < R^2 < 1$ ).

**Keywords:** Oxidation kinetic, Soybean oil, Gallic acid, Rancimat

### مقدمه

روغن‌ها از اجزای مهم غذایی انسان هستند که بصورت مستقیم و یا به شکل مخلوط با اجزای دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. اکسیداسیون و فساد روغن‌ها اگر از حد خاصی تجاوز کند، روغن یا ماده حاوی آن را برای مصرف غذایی غیر قابل استفاده می‌کند. از طرفی برخی از ترکیبات بوجود آمده در اثر اکسیداسیون برای سلامت انسان زیان آور می‌باشد (هامن ۱۹۹۴).

سینتیک شیمیایی شامل مطالعه سرعت در هر واکنش شیمیایی در طی فرایند می‌باشد. نواحی

سینتیک در سیستم‌های غذایی که در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته عمدتاً به خاطر دستیابی به بهینه سازی و یا دست کم ایجاد ماکزیم کیفیت در غذاهای تولید شده در طی فرایند و یا نگهداری می‌باشد. به علاوه یک شناخت مناسب از سینتیک شیمیایی می‌تواند ایجاد کننده تدابیر بهتر برای فرمولاسیون و غنی سازی محصولات غذایی باشد اینها به منظور محافظت از مواد مغذی و ترکیبات موجود در سیستم‌های غذایی و از سوی دیگر کاهش ظهور محصولات تجزیه شده نامطلوب است (ویولت و هاوکس ۲۰۰۷). شناخت سینتیک واکنش‌ها به عنوان مقدمه ای جهت شناخت عوامل موثر بر

مشکلاتی نیز می باشد (کووالاسکی و همکاران ۲۰۰۰) به همین خاطر رنسیمت بواسطه سهولت استفاده و تجدید پذیر بودن آن امروزه بصورت یک روش عمومی در آمده است (فروش ۲۰۰۷) با این آزمون می توان دوره ی پایداری<sup>۱</sup> (IP) یا شاخص پایداری اکسایشی<sup>۲</sup> (OSI) روغنها که زمان قبل از اکسیداسیون تند روغنها می باشد را تعیین نمود. OSI را می توان در دماهای مختلف تعیین کرد و می توان پایداری اکسیداتیو نسبی روغن ها و چربی ها را در رنج های دمایی ارزیابی نمود. نتایج پایداری روغن ارزیابی شده بوسیله رنسیمت همبستگی بالا با روش DSC و PDSC و ESR داشته است. بررسی پایداری اکسیداتیو روغنها بر پایه رنسیمت و DSC ارتباط قوی داشته و نتایج مشابهی را می دهند (کووالاسکی و همکاران ۲۰۰۴).

تن و همکاران (۲۰۰۲) پایداری ۱۲ نوع روغن خوراکی را بر پایه رنسیمت و DSC بدست آورده و نشان دادند که همبستگی قوی بین OSI با DSC وجود دارد.

ولاسکو و همکاران (۲۰۰۴) از روش ESR برای ارزیابی پایداری اکسیداتیو ۱۱ نوع روغن نباتی استفاده کرده و نتایج بدست آمده را با روش رنسیمت و DSC مقایسه کردند و همبستگی خطی قوی بین این ۳ روش یافتند. تعدادی از پارامترهای سینتیک تحت شرایط رنسیمت قابل محاسبه می باشد. داده های سینتیک برای تشخیص نوع روغن نباتی و برای توصیف تفاوتها و شباهتهای روغن ها استفاده می شود. این داده ها برای پیش بینی پایداری اکسیداتیو روغنهای نباتی تحت فرآیند حرارتی مختلف انبارمانی و شرایط توزیع استفاده می گردد (تن و همکاران ۲۰۰۱). تمام مجموعه داده های سینتیک آزمایش شده و محاسبه شد.

فرایندها و پیش بینی تغییرات ناشی از فرآیند استفاده می گردد (الهامی راد و یاورمنش ۱۳۸۵). تعدادی از پژوهشگران بر مبنای تئوری سینتیک، بین زمان ماندگاری و درجه حرارت رابطه خطی بدست آوردند و همچنین از طریق انرژی اکتیواسیون، تغییر کیفیت ماده غذایی را در طی زمان ماندگاری محصول پیش بینی نمودند (لای و هلدان ۱۹۸۲).

جهت پایش مراحل مختلف اکسیداسیون، می توان از روش های مختلف مانند اندیس پراکسید، اندیس آنزیدین، اندیس تیوباربتوریک و روش های تسریع شده استفاده نمود و پارامترهای سینتیک مربوطه را محاسبه کرد و از این پارامترها می توان زمان ماندگاری را پیش بینی نمود (فریزیر و وستاف ۱۹۹۴).

تعدادی از روشهای تسریع شده برای بررسی پایداری روغن ها و چربی ها گسترش یافته است از جمله این روش ها می توان رنسیمت<sup>۱</sup> (فروش ۲۰۰۷، کیا و همکاران ۱۹۹۳، تورو- وازکوئز و همکاران ۱۹۹۳)، کالریمتری اسکنی افتراقی<sup>۲</sup> (DSC)، کالریمتری اسکنی افتراقی تحت فشار<sup>۳</sup> (PDSC) (کووالاسکی و همکاران ۲۰۰۴) و روش اسپکتروسکوپی رزونانس الکترونی اسپین بر اساس تکنیک گیر اندازی اسپین<sup>۴</sup> (ESR) (ولاسکو و همکاران ۲۰۰۴) را نام برد. همه ی این روشهای تسریع شده مستلزم بالا بودن دما می باشد زیرا دریافت شده که افزایش سرعت واکنش ها تحت تاثیر دما می باشد (رین هوت ۱۹۹۱). روش اکسیژن فعال<sup>۵</sup> (AOM) یکی از روشهایی است که در گذشته و امروزه در حد وسیع استفاده می گردد. AOM با وجود اینکه روش متداولی است اما دارای نقص ها و

<sup>۱</sup>.Rancimat

<sup>۲</sup>.Differential scanning calorimetry

<sup>۳</sup>. Pressure differential scanning calorimeter

<sup>۴</sup>. electron spin resonance spectroscopy

<sup>۵</sup>. active oxygen method

<sup>۱</sup>. induction period

<sup>۲</sup>.oxidative stability index

به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن برقی تکان داده، بعد از گذشت این مدت گلیسرول ته نشین شده و لایه رویی آن که همان استرهای متیلی محلول در هپتان می باشد، جهت تعیین نوع اسیدهای چرب و میزان آنها به دستگاه گاز کروماتوگراف تزریق شدند (تالروس ۲۰۰۷).

### مشخصات دستگاه GC

ACME6000 مدل Younglin ساخت کره جنوبی و شدت جریان ۰/۷ میلی لیتر در دقیقه و مشخصات ستون ۱۲۰ m، ۰/۲۵ mm و ۰/۲۵ μm با گاز حامل هلیوم و دمای تزریق ۲۸۰°C (برنامه دمایی: ۱۰۰°C برای ۱ دقیقه، افزایش تا ۲۲۰°C (۳°C/min)، افزایش از ۲۲۰°C تا ۲۸۰°C (۵°C/min) و آشکارساز یونیزاسیون شعله بود.

تعیین اندیس پراکسید به روش تیتراسیون

### یدومتری

طبق روش AOAC (۲۰۰۵) با شماره 41.1.21 تعیین شد.

### محاسبه پارامترهای سینتیک اکسایش

یکی از مهمترین کاربردهای روش آرنیوس<sup>۱</sup> برای مدل سازی، بررسی اثر دما (T بر حسب K) بر مبنای سرعت ویژه واکنش (K بر حسب S<sup>-1</sup>) است بدین صورت که او فرض کرده تعادلی بین ملکولهای خنثی و فعال وجود دارد و دیگر اینکه واکنش توسط حرارت تنها با ملکولهایی انجام می شود که از لحاظ انرژی فعالاند. با استفاده از رابطه وانت هوف<sup>۲</sup>، معادله کلاسیک زیر بدست می آید

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

طبق تئوری انرژی فعال سازی، مقدار (A) ثابتی است که تحت عنوان ثابت ویژه ی واکنش<sup>۳</sup> (S<sup>-1</sup>) نامیده می شود. E<sub>a</sub> انرژی فعال سازی<sup>۴</sup> (kJ.mol<sup>-1</sup>)

اکسیداسیون روغنها تحت شرایط رنسیت نسبتاً سریع انجام می گیرد (کووالاسکی و همکاران ۲۰۰۰ و ۲۰۰۵). آزمون رنسیت، روش دستگاهی سریع، خودکار و تکرارپذیری است که پایداری سیستمهای لیپیدی را تحت شرایط تسریع شده (دماهای بالا و هوا دهی) برحسب اندازه گیری میزان اسیدهای آلی فرار (عمدتا اسید فرمیک) ناشی از اکسایش لیپیدی و معرفی کمیتهی تحت عنوان شاخص پایداری اکسایشی تعیین می نماید (راییز و همکاران ۲۰۰۸). در این پژوهش که با هدف بررسی و تعیین پارامترهای سینتیک اکسایش روغنها برپایه آزمون رنسیت صورت پذیرفته، به بیان تاثیر غلظت های مختلف انتی اکسیدان بر روی انرژی پتانسیل واکنش اکسیداسیون پرداخته شده است.

### مواد و روشها

#### مواد اولیه

روغن سویای تصفیه، رنگبری و بوگیری شده فاقد هرگونه آنتی اکسیدان از واحدهای صنعتی محلی خریداری شد و تا زمان آزمون در دمای ۴-°C در تاریکی نگهداری شد. حلالها و مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

#### آزمون رنسیت

سه گرم نمونه در معرض دماهای ۳۸۳، ۴۰۳ و ۴۲۳ K (با جریان مداومی از هوا با سرعت ۲۰ لیتر بر دقیقه توسط دستگاه رنسیت مدل ۷۴۳ متروم مورد آزمون قرار گرفت (گوردون و همکاران ۱۹۹۴).

#### آنالیز GC

#### متیل استر کردن نمونه روغن

جهت متیله کردن اسیدهای چرب موجود در نمونه روغن، ۰/۱ گرم از روغن مورد آزمایش را با ۳ میلی لیتر هپتان نرمال و ۰/۰۵ میلی لیتر محلول متانولی هیدروکسید پتاسیم ۲ نرمال مخلوط کرده، محلول را

<sup>۱</sup>. Arrhenius

<sup>۲</sup>. Vant Hoff

<sup>۳</sup>. Frequency factors

<sup>۴</sup>. Activation energies

اشباع<sup>۶</sup> (MUFA)، اسیدهای چرب چند غیر اشباع<sup>۷</sup> اشباع<sup>۷</sup> (PUFA) و نسبت اسید چرب چند غیر اشباع به اسید چرب اشباع (PUFA/SCF) در روغن به ترتیب ۱۸/۵۸، ۲۴/۰۵، ۵۷/۳۶ و ۳/۱۴ درصد بود.

این مقادیر نشانه غیر اشباعیت بالای این روغن بوده که نیازمند بکارگیری ترکیبات جلوگیری کننده از اکسیداسیون در طی نگهداری می باشد و مقدار اندیس پراکسید در روغن نشان دهنده تازگی و آغاز نشدن فعالیت اکسیداتیو روغن بوده است (جدول ۱). سرعت واکنشها معمولاً به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. برای اغلب واکنشها، بالا بودن غلظت مواد واکنش دهنده به معنی بالا بودن سرعت واکنش است این اثر را بر مبنای نظریه ی برخورد می توان تبیین کرد.

و R ثابت گازها (۸/۳۱۴۳ mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> j) می باشد. انرژی فعال سازی را به عنوان حداقل انرژی که ملکول باید قبل از انجام واکنش داشته باشد می توان تعبیر کرد. معادله ایرینگ<sup>۱</sup> به صورت زیر است.

(۲)

$$\ln(k) = \ln(k_B/h) + (\Delta S^{++}/R) - (\Delta H^{++}/RT) + \ln(T)$$

$\Delta H^{++}$  آنتالپی<sup>۲</sup> و h ثابت پلانک (۶/۶۲۶ × ۱۰<sup>-۳۴</sup> j.s)،  $k_B$  ثابت بولتزمان (۱/۳۸۴ × ۱۰<sup>-۲۳</sup> j.K<sup>-1</sup>)،  $\Delta S^{++}$  آنتروپی<sup>۳</sup> است که از این معادله برای محاسبه آنتروپی و آنتالپی و موازنه ی آن در واکنشهای مواد غذایی استفاده می شود. مقدار K از معکوس OSI بدست می آید (h<sup>-۱</sup>). از شیب خط معادله

$$\ln(k) = a(T) + b \quad (۳)$$

مقدار ضریب دما<sup>۴</sup> (T<sub>coeff</sub>، K<sup>-۱</sup>) بدست می آید و از معادله

$$\ln(k) = a(1/T) + b \quad (۴)$$

مقادیر Ea و A محاسبه می شود و از معادله

$$\ln(k/T) = a(1/T) + b \quad (۵)$$

مقادیر  $\Delta H^{++}$  و  $\Delta S^{++}$  محاسبه گردید.

### آنالیز آماری

تجزیه و تحلیل و آنالیز رگرسیون توسط نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ انجام و برای مقایسه میانگین از آزمون دانکن استفاده شد و p در سطح ۰/۰۵ معنی دار بود. کلیه ی آزمایشات در ۳ تکرار انجام گردید.

### نتایج و بحث

پروفایل اسیدهای چرب نمونه ی روغن سویا در جدول شماره ۱ آورده شده است. مقدار اسیدهای چرب اشباع<sup>۵</sup> (SFA)، اسیدهای چرب تک غیر اشباع<sup>۶</sup>

<sup>۱</sup>. Eyring s

<sup>۲</sup>. Activation enthalpies

<sup>۳</sup>. Activation entropies

<sup>۴</sup>. Temperature coefficients

<sup>۵</sup>. Saturated fatty acids

<sup>۶</sup>. Monounsaturated fatty acids

<sup>۷</sup>. Polyunsaturated fatty acids

جدول ۱- ترکیب اسید چرب، آنتی اکسیدان و اندیس پراکسید نمونه روغن

درصد	اسید چرب
۰/۱۶۸	C <sub>14:0</sub>
۱۱/۵۲۵۶	C <sub>16:0</sub>
۰/۱۷۴۱	C <sub>16:1</sub>
۰/۲۳	C <sub>17:0</sub>
۵/۲۳۷۶	C <sub>18:0</sub>
۲۳/۳۱۸۸	C <sub>18:1</sub>
۴۸/۴۳۲	C <sub>18:2</sub>
۰/۶۰۸۲	C <sub>20:0</sub>
۰/۵۵۹۲	C <sub>20:1</sub>
۰/۸۱۳	C <sub>22:0</sub>
-	آنتی اکسیدان
۰/۶۹۳	اندیس پراکسید (meqO <sub>2</sub> /kg oil)

نتیجه واکنش سریع است. برای هر واکنش شیمیایی، معادله ای ریاضی به نام معادله سرعت یا قانون سرعت می توان نوشت که غلظت مواد واکنش دهنده را به سرعت واکنش مربوط می سازد.

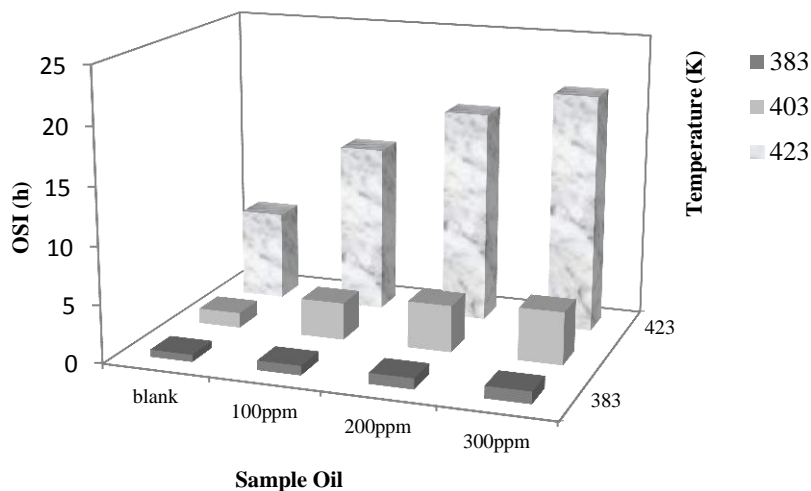
غلظت بالا به این معنی است که تعداد زیادی از ملکول‌ها در حجم معینی وجود دارد. در این شرایط، برخورد بین ملکول‌های واکنش دهنده که منجر به تبدیل آنها به فراورده می شود نسبتا بالاست و در

جدول ۲- مقایر ثابت سرعت واکنش (k) برای نمونه ها در دمای مختلف

$k \times 10^3 (T^{-1})$				
۳۰۰ ppm	۲۰۰ ppm	۱۰۰ ppm	شاهد	دما (k)
۴۸/۴۱ <sup>d</sup>	۵۴/۳۱ <sup>c</sup>	۶۸/۸۳ <sup>b</sup>	۱۲۸/۵۳ <sup>a</sup>	۳۸۳
۲۱۸/۸۲ <sup>d</sup>	۲۴۶/۱۰ <sup>c</sup>	۳۰۸/۰۰ <sup>b</sup>	۷۵۵/۶۶ <sup>a</sup>	۴۰۳
۹۵۵/۴۱ <sup>d</sup>	۱۰۶۳/۸۲ <sup>c</sup>	۱۲۱۴/۵۷ <sup>b</sup>	۱۵۹۵/۴۷ <sup>a</sup>	۴۲۳

چرب آنها را از چرخه اکسیداسیون خارج می سازند و مشاهده گردید که بین غلظت ها در دمای یکسان از نظر آماری اختلاف معنی داری وجود دارد. شاخص پایداری روغن تحت تاثیر افزایش دما و غلظت آنتی اکسیدان در شکل ۱ نشان می دهد که با افزایش دما و کاهش غلظت آنتی اکسیدان، OSI کاهش می یابد.

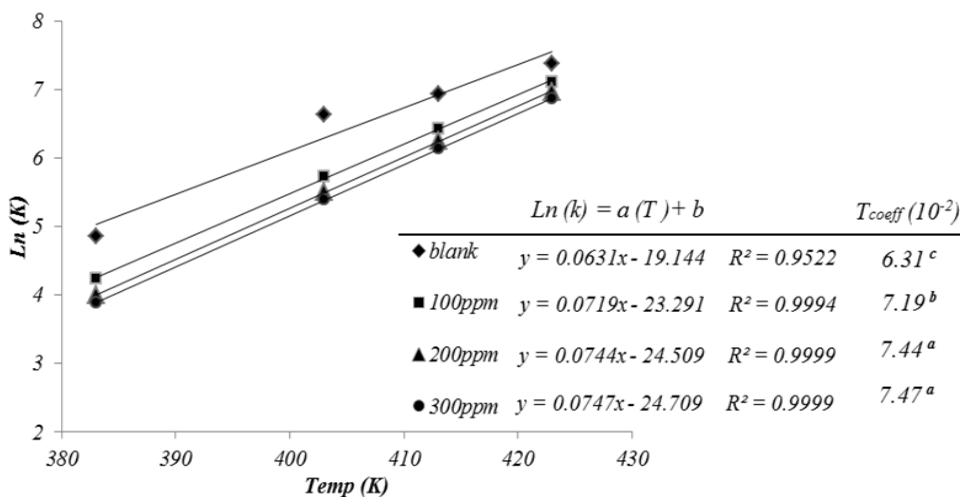
از نسبت سرعت واکنش به غلظت واکنش دهنده ها، ثابت تناسب یا ثابت سرعت (k) تعریف می شود. مقدار عددی k به دما و عبارت هایی که سرعت بر مبنای آنها بیان می شود نیز بستگی دارد. ثابت سرعت واکنش نمونه ها در جدول ۲ بیانگر کاهش سرعت اکسیداسیون در اثر افزایش غلظت آنتی اکسیدان می باشد. آنتی اکسیدان‌ها ترکیبات رادیکالی هستند که در اثر واکنش با رادیکال‌های آزاد اسید



شکل ۱- رابطه افزایش دما و غلظت بر OSI

برخوردهای مواد واکنش دهنده با یکدیگر می باشد. بررسی های انجام گرفته روی روغنهای نباتی مقادیر  $T_{coeff}$  در رنج  $۷/۹۵$  تا  $۷/۴۰$  ( $\times 10^{-2}$ ) را نشان داد (فرهوش و همکاران ۲۰۰۸).

مقادیر در  $T_{coeff}$  در شکل ۲ گزارش گردید. با مطالعه روند اکسیداسیون، یک افزایش نرخ اکسیداسیون با افزایش دما در نمونه های روغن مشاهده شد که به دلیل افزایش غلظت و تعداد



شکل ۲- رابطه لگاریتمی بین مقادیر K و T در نمونه های روغن

انرژی تعبیه کرد که ملکولها باید قبل از انجام واکنش داشته باشند. در واکنشها ضریب  $e^{-E/RT}$  بیانگر کسری از ملکولهاست که دارای انرژی فعال سازی لازم برای یک واکنش موفقیت آمیزند. اکسیداسیون

ضریب دما در نمونه شاهد با نمونه ۱۰۰ ppm و دو نمونه دیگر اختلاف معنی داری از خود نشان داد اما بین نمونه های ۲۰۰ و ۳۰۰ ppm اختلافی مشاهده نشد. انرژی فعال سازی را می توان به عنوان حداقل

اکسیدانها مقدار آنتالپی افزایش می‌یابد. شاید به این دلیل است که انرژی صرف شده برای تولید رادیکالهای آزاد (که شروع کننده ی واکنش‌های اکسیداسیونی هستند و توسط آنتی‌اکسیدان‌ها بلوکه می‌گردند) باید بیشتر از حالت بدون حضور آنتی‌اکسیدان باشد تا واکنش‌های زنجیری آغاز گردد. مقادیر آنتالپی بدست آمده از نمونه شاهد با نمونه های حاوی آنتی‌اکسیدان و همینطور غلظت ppm ۱۰۰ با ۲ غلظت دیگر از خود اختلاف آماری نشان دادند.

در دیگر بررسی ها روی روغن های گیاهی، مقادیر آنتالپی برای روغن کانولا، سویا، آفتابگردان، ذرت و زیتون به ترتیب به صورت ۸۶/۷۸، ۸۹/۲۰، ۸۷/۵۲ و ۸۴/۹۲ (kJ/mol) محاسبه شده (فرهوش و همکاران ۲۰۰۸). آنتروپی را می‌توان میزان آشفتگی یا بی‌نظمی یک سیستم تعبیر کرد. مقادیر منفی  $\Delta S^{++}$  نشان می‌دهد که کمپلکس فعال از ملکول واکنش دهنده ها منظم تر است (فرهوش و همکاران ۲۰۰۷). این نشان می‌دهد که واکنش‌های اکسیداسیون، خودبخودی نمی‌باشد و در جهت افزایش نظم پیش می‌روند. در مقادیر آنتروپی بین نمونه شاهد و سه نمونه دیگر اختلاف معنی داری مشاهده شد اما بین سه غلظت ۱۰۰ و ۲۰۰ و ppm ۳۰۰ اختلافی مشاهده نشد. مطالعات انجام شده توسط محققین بر روی پایداری اکسیداتیو آفتابگردان و سویا بوسیله ی رنسیمت، آنتالپی و آنتروپی را به ترتیب ۸۴ (kJ.mol<sup>-1</sup>) و ۴۲/۸- (j.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) و ۷۴/۹ و ۷۰/۲- نشان داده اند (کووالاسکی و همکاران ۲۰۰۴).

چربی‌ها توسط مکانیسم زنجیره ای رادیکالی رخ می‌دهد که از ۳ مرحله آغازین انتشار و پایانی تشکیل شده است. این فرایندها غالباً شامل مجموعه ای از واکنش‌های پیچیده می‌باشند. آنتی‌اکسیدان‌ها حداقل انرژی مورد نیاز برای انجام واکنش را افزایش می‌دهند که از این طریق واکنش را با طولانی تر کردن به تاخیر می‌اندازند. در واقع فعالیتی متفاوت با کاتالیزور و حتی عکس آنرا ایفا می‌کنند. این ترکیبات در طی واکنش مصرف می‌شوند و تغییراتی در آنتالپی واکنش ایجاد می‌کنند. پژوهشگران مقادیر  $E_a$  را برای روغن کانولا، سویا، آفتابگردان، ذرت و زیتون به ترتیب ۸۹/۹۴، ۹۲/۴۲، ۹۰/۷۴ و ۸۸/۱۴ (kJ/mol) بدست آورده اند (کووالاسکی و همکاران ۲۰۰۴).

ثابت A به ضریب فرکانس مشهور است و در برگرفته سایر عوامل موثر بر سرعت واکنش، مانند فرکانس برخوردهای ملکولی و شرایط هندسی لازم برای جهت گیری ملکولهای برخورد کننده می‌باشد. مقدار  $E_a$  تحت تاثیر درجه غیر اشباعیت روغن‌ها می‌باشد. هر چه روغن اشباع تر باشد  $E_a$  بالاتری خواهد داشت و مقاومت به اکسیداسیون افزایش می‌یابد (جدول ۱) (ادواریا و همکاران ۲۰۰۰). مقادیر  $E_a$  و A برای نمونه ها در جدول ۳ گزارش شد. اختلاف معنی داری بین شاهد با نمونه های آنتی‌اکسیدان دار و نمونه ppm ۱۰۰ با ۲ غلظت دیگر مشاهده گردید.

پارامترهای معادلات رگرسیونی و ضرایب تبیین آنها در جدول ۳ گزارش گردید. یک همبستگی بالا بین پارامترهای رگرسیونی مشاهده شد. در واقع  $\Delta H^{++}$  مقدار انرژی است که باید ملکولهای واکنش دهنده (آغاز کننده واکنش اکسیداسیون) بر آن غلبه کنند.  $\Delta H^{++}$  به قدرت اتصالاتی از واکنش دهنده‌ها بستگی دارد که شکسته می‌شوند تا حالت حد واسط و ناپایدار تشکیل گردد. در اثر حضور آنتی



جدول ۳- پارامترهای سینتیک برای نمونه های روغن

پارامتر	Blank	۱۰۰ ppm	۲۰۰ ppm	۳۰۰ ppm
$\ln(k)=a(1/T)+b$				
a	-۱۰/۲۷۱	-۱۱/۵۷۸	-۱۲/۰۴۳	-۱۲/۰۷۳
b	۳۱/۸۱۵	۳۴/۴۸۲	۳۵/۴۲۳	۳۵/۳۸۴
R <sup>2</sup>	۰/۹۵۹۹	۱	۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۹۵
Ea[kj.mol <sup>-1</sup> ]	۸۵/۳۹۶۱ <sup>c</sup>	۹۶/۲۶۲۹ <sup>b</sup>	۱۰۰/۱۲۹۱ <sup>a</sup>	۱۰۰/۳۷۸۵ <sup>a</sup>
A[h <sup>-1</sup> ]	۶/۵۶۲۶×۱۰ <sup>۱۳c</sup>	۹/۲۶۰۹×۱۰ <sup>۱۴b</sup>	۲/۴۲۱۱×۱۰ <sup>۱۵a</sup>	۲/۳۲۸۵×۱۰ <sup>۱۵a</sup>
$\ln(K/T)=a(1/T)+b$				
a	-۹۸۶۸/۵	-۱۱۶۷۱	-۱۱۶۴۱	-۱۱۱۷۶
b	۱۷/۹۰۹	۲۱/۴۷۹	۲۱/۵۱۷	۲۰/۵۵۶
R <sup>2</sup>	۰/۹۵۶۴	۰/۹۹۹۵	۰/۹۹۹۶	۱
$\Delta H[kj.mol^{-1}]$	۸۲/۰۴۹۷ <sup>c</sup>	۹۲/۹۲۰۶ <sup>b</sup>	۹۶/۷۸۶۸ <sup>a</sup>	۹۷/۰۳۶۱ <sup>a</sup>
$\Delta S[jmol^{-1}k^{-1}]$	-۴۸/۶۴۱۳ <sup>b</sup>	-۲۶/۶۳۸۹ <sup>a</sup>	-۱۸/۹۶۴۸ <sup>a</sup>	-۱۸/۶۴۶۱ <sup>a</sup>

- مقایسه میانگین در هر سطر انجام شد

- حروف غیر مشترک در هر سطر اختلاف معنی دار در سطح ۰/۰۵ دارد

- Ea: انرژی فعال سازی، A: ثابت ویژه واکنش،  $\Delta H^{++}$ : آنتالپی،  $\Delta S^{++}$ : آنتروپی می باشد

### نتیجه گیری کلی

نتایج نشان داد که با افزایش دما، ثابت سرعت در تمام نمونه ها افزایش می یابد این افزایش در نمونه شاهد سرعت بیشتری داشت. رابطه لگاریتمی بین ثابت سرعت واکنش و دما مشاهده گردید. در

مطالعه روند اکسیداسیون، یک افزایش نرخ اکسیداسیون با افزایش دما دیده شد. انرژی فعال سازی، آنتالپی و آنتروپی به شدت تحت تاثیر نوع و غلظت آنتی اکسیدان قرار دارد با افزایش غلظت آنتی اکسیدان این مقادیر افزایش می یابند.

### منابع مورد استفاده

الهامی راد اح، یاورمنش م، ۱۳۸۵. مبانی سینتیک واکنش ها در مواد غذایی. انتشارات بیهق. سبزوار.

Adhvaryu A, Erhan S Z, Liu Z S, 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. Journal Thermochemica Acta. 364:87-97.

AOAC. 2005. Official Methods Of Analysis, 14 ed, Association of official analytical chemists: Washington. DC. USA.

Farhoosh R, 2007. The effect of operational parameters of the rancimat method on the determination of the oxidative measures and shelf-life prediction of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. 84: 205-209.

Farhoosh R, Niazmand R, Rezaei M. Sarabi M. 2008. Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under rancimat test conditions. European Journal of Lipid Science and Technology. 110:587-592.

Frank J, Geil J V, Fraso R, 1982. Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products. Food Technology. 36: 71-77.

- Frazier WC, Westhoff DC, 1988. Food Microbiology. 4<sup>th</sup> ed. McGraw Hill. Singapore.
- Gordon MH, Mursi EA, 1994. Comparison of oil stability based on the metrohm rancimat with storage at 20°C. Journal of the American Oil Chemists' Society. 71:649-651.
- Haumann B F, 1994. Antioxidants: Health implications still debated .INFORM .5:242-52.
- Kaya A, Tekin AR, 1993. Oner MD Oxidative stability of sunflower oil and olive oils: comparison between a modified oxygen method and long term storage. Journal of Food Science and Technology. 26:464-468.
- Kowalski B, Gruczynska E, Maciaszek K, 2000. Kinetics of rapeseed oil oxidation by pressure differential scanning calorimetry measurements. European Journal of Lipid Science and Technology. 337-341.
- Kowalski B, Ratusz K, Kowalski D, 2004. BW Determination of the oxidative stability of vegetable oils by differential scanning calorimetry and rancimat measurements. Journal of Lipid Science and Technoogy. 165-169.
- Lai D, Heldman DR, 1982. Analysis of kinetics of quality changes in frozen foods. Journal of Food Process Engineering. 6:179-200.
- Nollet L M L, 2004. Hand book food analyz .volume2.2<sup>th</sup> ed. New york.240-242
- Polavka J, Paligova J, Cvengros J, Simon P, 2005. Oxidation stability of methyl esters studied by differential thermal analysis and rancimat. Journal of the American Oil Chemists' Society. 82:519-524.
- Reynhout G, 1991. The effect of temperature on the induction time of a stabilized oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. 68:983-984.
- Ruiz G M, Polvilla M N, Velasco J, Dobarganes C, 2008. Formation of oxidation compound in sunflower and olive oils under oxidative stability index conditions. European Journal of Lipid Science and Technology. 110:465-471.
- Tan C P, Che Man Y B, Selamat J, Yusoff M S A, 2001. Application of Arrhenious kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry. Journal of the American Oil Chemists' Society. 78:1133-1138.
- Tan C P, Che Man Y B, 2002. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. Trends in Food Science & Technollogy. 13: 312-318.
- Toro-Vazquez J F, Castillo A A, 1993. Hernandez-C RA multiple-variable approach to study corn oil oxidation. Journal of the American Oil Chemists' Society. 70:261-267.
- Tuloerose C I G, Kowalczyk A, sarritzu E, Cabras P, 2007. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oil seeds for food use. Food Chemistry. 103:1494-1501.
- Velasco S, Andersen M L, 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.
- Villota R, Hawkes J G, 2007. Reaction kinetics in food systems: Handbook of Food Engineering. CRC Press. chapter2. 125-126.