

بررسی ساختار اسید چرب، تری گلیسیریدی و خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن سه رقم ارزن (Pennisetum typhoides & Pennisetum miliaceum Setaria italica) قابل کشت در ایران

نجمه شمس^{۱*}- محمد فضیلی^۲

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۲/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۱۲

چکیده

کیفیت خوب روغن ارزن از نظر ترکیب اسیدهای چرب ضروری بدن انسان، وجود درصد بالای تری گلیسیریدهای سه غیر اشیاعی در این روغن و مهمتر از همه دارا بودن بالاترین درصد روغن در بین سایر غلات، امکان بررسی و مطالعه گستردگر را برای محققان فراهم می‌کند. در این تحقیق روغن سه رقم رایج ارزن (ایتالیایی، معمولی و مرواریدی) از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند و ساختار اسیدهای چرب به دست آمده از نمونه‌ها نشان داد، اسید چرب شاخص در هر سه نمونه روغن، اسید لینولئیک روغن ارزن در مقایسه با کل اسیدهای چرب موجود در آن بیشترین سهم را داشت. بعد از آن به ترتیب اسیدهای اوپلیک، پالمیتیک، استاریک و لینولیک بیشترین مقدار را داشتند. ترکیب مهمترین تری آسیل گلیسرول‌های نمونه‌های روغن مورد آزمایش شامل تری لینولوئیل گلیسرول (LLL)، دی لینولوئیل اولوئوئیل گلیسرول (OLL)، دی لینولوئیل پالمیتیل گلیسرول (PLL)، دی اولوئوئیل لینولوئیل گلیسرول (OOL)، دی لینولوئیل لینولوئیل گلیسرول (LLLn) و لینولوئیل اولوئوئیل پالمیتیل گلیسرول (POL) بود. تری لینولوئیل گلیسرول (LLL) بیشترین تری گلیسیرید موجود در هر سه نمونه روغن می‌باشد که به ترتیب روغن ارزن ایتالیایی، معمولی و مرواریدی بیشترین مقدار این تری گلیسیرید را داشتند. دی لینولوئیل اولوئوئیل گلیسرول (OLL) نیز بعد از LLL بیشترین مقدار تری گلیسیرید این روغن‌ها را به خود اختصاص می‌دهد. روغن ارزن‌های معمولی و مرواریدی از نظر خصوصیات کیفی مناسب شناخته شدند به گونه‌ای که عدد اسیدی و عدد پراکنید آنها نسبت به روغن ارزن ایتالیایی پایین‌تر بود. عدد یدی و ضریب شکست روغن ارزن ایتالیایی به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به دو روغن دیگر بالاتر بود که به عنوان دلیلی بر بالاتر بودن درصد غیر اشیاعیت این روغن در نظر گرفته شد. روغن ارزن‌های معمولی و مرواریدی رنگ بسیار روشن و شفافتری را نسبت به روغن ارزن ایتالیایی داشتند.

واژه‌های کلیدی:

ساختار اسید چرب، ساختار شیمیایی، روغن کروماتوگرافی گازی

مقدمه

به ترتیب در جهان و ایران، ۵۳/۹ میلیون هکتار و ۸۰ هزار هکتار می‌باشد. مهمترین ارقام ارزن مرواریدی، معمولی، ایتالیایی، جاروبی، سانوا یا ژانپنی، کودو و ارزن آفریقایی است (خابنده، ۱۳۸۲). روغن‌ها در مقادیر بسیار کم در دانه‌های غلات یافت می‌شوند. دانه کامل ارزن حاوی ۶ درصد روغن است. کاما توکوفروول عمده‌ترین ترکیب توکوفروولی روغن ارزن می‌باشد (۷۰ درصد). توکوفروول ها به عنوان آنتی اکسیدان‌های اولیه مانع از اکسایش روغن‌ها می‌شوند و بدین ترتیب پایداری روغن‌ها را افزایش می‌دهند (Andrikopoulos *et al.*, 2002). با اصلاح ژنتیکی، ارقامی از ارزن با روغن حاوی اسید اولنیک بالا تولید شده است که از پایداری حرارتی و اکسایشی بالایی برخوردار است. همچنین در آمریکا از

گیاه ارزن (*millet*), گیاهی علفی و یکساله است که در مناطق گرم و خشک رشد می‌کند و بدلیل دارا بودن دانه‌های کوچک (کوچکتر از دانه‌های ذرت خوشهای) در بین غلات به غله دانه ریز معروف است. گیاه ارزن پس از گندم، بزنج، ذرت، جو و سورگوم مهمترین گیاه یکساله جهان محسوب می‌گردد و سطح زیر کشت آن

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم صنایع غذایی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

۲- دانشیار گروه علوم صنایع غذایی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
* نویسنده مسئول: (Email: nj_shams@yahoo.com)

(۱۳) استاندارد اسیدهای چرب شامل اسید پالمیتیک، اسید استاریک، اسید اوئلیک، اسید لینولئیک و اسید لینولنیک از شرکت سیگمای آمریکا

(۱۴) سه رقم ارزن مرواریدی (*Pennisetum typhoides*), ارزن ایتالیایی (*Setaria italica*) و ارزن معمولی (*Panicum miliaceum*) تهیه شده از موسسه اصلاح نهال و بذر کرج.

عملیات استخراج روغن

بعد از خشک کردن دانه‌های ارزن در آون ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱/۵ ساعت تا رسیدن به محتوی رطوبت ۱-۲ درصد، استخراج روغن از آنها به کمک روش سوکسله و با حلال هگزان صنعتی صورت گرفت. سپس حلال با استفاده از دستگاه تبخیر کننده چرخان در دمای ۴۲ درجه سانتیگراد، تحت خلاص از روغن جداسازی شده و باقیمانده حلال در روغن که میزان بسیار کمی داشت با جریان گاز ازت جداسازی شد (حسینی ۱۳۸۷). روغن استخراج شده تا هنگام انجام آزمایشات مربوطه در ظروف شیشه‌ای تیره رنگ در دمای ۱۸-۲۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

شاخص‌های فیزیکی مورد ارزیابی عبارتند از: وزن مخصوص (روش ۲۵-10a)، ضریب شکست (روش Cc7-25)، عدد رنگ توسط سیستم رنگ‌سنج لاویاند نوع TINTOMETER، مدل F، ساخت کشور انگلستان (روش 45-45C) و شاخص‌های شیمیایی مورد ارزیابی نیز شامل عدد پراکسید (روش 25-42)، عدد صابونی (روش 25-25)، عدد غیر صابونی (روش Da11-42)، عدد صابونی (cd1-25)، عدد اسیدی (روش 63-63) بودند (AOCS, 1998).

ساختار اسید چربی

ترکیب اسید چربی نمونه روغن به وسیله کروماتوگرافی گاز-مایع تعیین شد و بر اساس درصد نسبی سطوح گزارش شد. آماده‌سازی متیل استر اسیدهای چرب براساس روش ارتگا و همکاران انجام شد متیل استر اسیدهای چرب براساس روش ارتگا و همکاران انجام شد (Ortega at al., 2004). ۵۰٪ میکرولیتر از نمونه را در یک لوله آزمایش درب دار ریخته و ۱ میلی‌لیتر اسید کلریدریک متانولی ۰/۲ مولار به آن اضافه شد. بعد از همزدن، درب لوله را بسته و به مدت ۴ ساعت در حمام ۶۰°C قرار داده شد. سپس ۲۰۰ میکرولیتر آب مقطر و ۲ میلی‌لیتر هگزان به آن افزوده شد و بعد از تکان دادن و گذشت زمان لازم جهت دو فاز شدن محتويات داخل لوله، فاز هگزانی را خارج کرده و به یک لوله آزمایش دیگر که حاوی مقداری سولفات سدیم (جهت حذف رطوبت اضافی) بود انتقال داده شد. در زمان

روغن ارزن در تهیه روغنی با پایداری اکسایشی مطلوب به نام Good-fry (منظور از این اصطلاح، روغن‌های سرخ کردنی با کیفیت خوب می‌باشد) استفاده می‌شود. ترکیب اصلی این روغن، روغن آفتابگردان می‌باشد که با روغن‌های کنجد، سبوس برنج و ارزن (بطور ملایم تصفیه شده) مخلوط شده است (Stephanie at al., 2007).

ترکیب اسیدهای چرب روغن ارزن کدو شامل لینولئیک اسید (۴۵/۱ درصد)، اوئلیک اسید (۲۶/۶ درصد)، پالمیتیک اسید (۲۰/۱ درصد)، استاریک اسید (۳/۹ درصد) و لینولنیک اسید (۳/۷ درصد) می‌باشد. روغن ارزن در مقایسه با روغن ذرت پالمیتیک، استاریک و لینولئیک اسید بیشتری برخوردار است. اسیدهای چرب اشباع در روغن ارزن بیشتر از ذرت و سورگوم می‌باشد. درصد لینولئیک اسید روغن ارزن در مقایسه با کل اسیدهای چرب موجود در آن بیشترین سهم را دارد و میزان اسیدهای چرب سه غیر اشباعی بیشتری را نسبت به روغن سایر دانه‌های غلات دارد به‌گونه‌ای که از لحاظ لینولئیک اسید با روغن سویا قابل مقایسه می‌باشد (Sovova at al., 1994).

روغن‌ها و چربی‌های خوارکی بخش عمده‌ای از ترکیبات مواد غذایی را به خود اختصاص می‌دهند و علاوه بر تامین انرژی نقش مهمی را در حفظ سلامت و ادامه حیات دارند. کشور ایران در زمینه تولید روغن‌های نباتی به واردات از کشورهای دیگر وابسته است و بیش از ۹۰ درصد روغن مصرفی از خارج کشور تامین می‌شود. بنابراین استفاده از منابع موجود در کشور برای رسیدن به خود کفایی امری ضروری می‌نماید. لذا انجام پژوهش درباره بررسی ساختار شیمیایی ارقام ارزن قابل کشت در ایران نیز ضروری به نظر می‌رسد.

مواد و روشها

مواد

- (۱) حلال هگزان از شرکت مواد شیمیایی ایران
- (۲) کلورور سدیم از شرکت شرکت مرک آلمان
- (۳) هیدروکسید سدیم از شرکت مرک آلمان
- (۴) اسید کلریدریک متانولی از شرکت مرک آلمان
- (۵) اتانول از شرکت مرک آلمان
- (۶) اسید استیک گلاسیال از شرکت مرک آلمان
- (۷) کلروفرم از شرکت مرک آلمان
- (۸) بنزن از شرکت مرک آلمان
- (۹) تیوسولفات سدیم از شرکت مرک آلمان
- (۱۰) تری کلرید ید از شرکت مرک آلمان
- (۱۱) یدید پتاسیم از شرکت مرک آلمان
- (۱۲) معرفه‌ای شیمیایی (چسب نشاسته و فلکتالین) از شرکت مرک آلمان

لینولئیک است که درصد اسید لینولئیک روغن ارزن در مقایسه با کل اسیدهای چرب موجود در آن بیشترین سهم را داشت. بعد از آن به ترتیب اسیدهای اولئیک، پالمیتیک، استاراریک و لینولئیک بیشترین مقدار را داشتند. روغن ارزن ایتالیایی اسید لینولئیک، اسید پالمیتیک و اسید لینولئیک بیشتری را نسبت به دو روغن دیگر داشت و از مقدار اسید اولئیک کمتری برخوردار است. اسیدهای چرب بلند زنجیر دیگر از جمله آرشیدیک (C20:0)، گادولئیک (C20:1)، اسید بهینیک (C22:0)، لینینوسریک اسید (C24:0) در روغن ارزن معمولی و مرواریدی بیشتر است. روغن ارزن از نظر اسیدهای لینولئیک، پالمیتیک و استاراریک برتر از روغن ذرت و از نظر اولئیک و اسید لینولئیک پایین تر از ذرت قرار دارد. اسیدهای چرب اشباع در ارزن بیشتر از ذرت و سورگوم است و میزان اسیدهای چرب $n-3$ بیشتری را نسبت به سایر دانه‌ها دارد به‌گونه‌ای که از لحاظ اسید لینولئیک با روغن سویا قابل مقایسه است. در ترکیب روغن ذرت آماده مصرف تجاری در امریکا ۵ اسید چرب اصلی که در حدود $99/4$ درصد کل اسیدهای چرب را تشکیل می‌دهند عبارتند از لینولئیک/ $8/8$ درصد، اولئیک $25/8$ درصد، پالمیتیک 5 درصد، استاراریک $1/0/7$ درصد و لینولئیک $2/5$ درصد. آرشیدیک و سایر اسیدهای چرب جمعاً در حدود $6/0$ درصد اسیدهای چرب روغن ذرت را تشکیل می‌دهند (Aparicio *et al.*, 2000).

مقدار لینولئیک اسید در روغن واریته‌های ارزن مورد آزمایش نسبت به سایر روغن‌های شاخص در صنعت روغن‌های خوراکی از قبیل روغن آفتابگردان($3-2$ -درصد)، تخم پنبه($1/5-2$ درصد)، سویا($10-5$ درصد) بسیار ناچیز است که می‌تواند به پایداری این روغن نسبت به درجه حرارت‌های بالا در فرایند سرخ کردن کمک کند (Jakab *et al.*, 2002). ارزش غذایی روغن ارزن به خاطر مقدار کم اسیدهای چرب اشباع شده (کمتر از 7 درصد اسید پالمیتیک) و مقدار نسبتاً زیاد اسید اولئیک و اسید آلفا لینولئیک است. روغن ارزن نظیر روغن ذرت، سویا، گلرنگ و آفتابگردان در کاهش کلسترول و لیپوپروتئین‌های دارای چگالی کم (LDL) خون (کلسترول بد) موثر است.

ساختار تری گلیسیریدی نمونه‌های روغن

ترکیب مهمترین تری‌آسیل گلیسروول‌های نمونه‌های روغن (جدول ۲) عبارتند از: تری لینولئوئیل گلیسروول (LLL)، دی لینولئوئیل (OLL) اوئلوئیل گلیسروول (OLL)، دی لینولئوئیل پالمیتوئیل گلیسروول (PLL)، دی اوئلوئیل لینولئوئیل گلیسروول (OOL)، دی لینولئوئیل لینولئوئیل (LLn)، دی لینولئوئیل اوئلوئیل پالمیتوئیل گلیسروول (POL).

تری لینولئوئیل گلیسروول بیشترین تری گلیسیرید موجود در هر سه نمونه روغن است که به ترتیب روغن ارزن ایتالیایی، معمولی و

تری گلیسیریدی نمونه ۱ میکرولیتر از این فاز هگزانی مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمایش از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Chrompack CP 9002 CP-FFAP-CB استفاده شد. ستون fused silica WCOT به طول 25 متر، قطر داخلی $۰/۳$ میلی‌متر و ضخامت لایه داخلی $۰/۰۰۵$ میکرومتر مورد استفاده قرار گرفت. گاز حامل هلیم با فشار ۷۵ کیلوپاسکال و برنامه حرارتی به این صورت بود. در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت $۰/۲$ دقیقه، سپس با سرعت $۰/۲$ درجه سانتیگراد در دقیقه تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد، گرم شده و $۰/۲$ دقیقه در این دما مانده و سپس با سرعت ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه دما تا ۲۴۰ درجه افزایش یافته و ۱۷ دقیقه در این دما نگه داشته شد. آشکارساز یونی شعله‌ای مورد استفاده با دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و حجم تزریقی نمونه ۱ میکرولیتر بود.

ساختار تری گلیسیریدی

ساختار تری گلیسیریدی نمونه روغن به وسیله کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا تعیین شد. جداسازی و شناسایی گروههای تری‌آسیل گلیسروول بر اساس تعداد کربن گروههای آسیل و مطابق روش AOCS Ce86 انجام شد (Buchgraber *et al.*, 2004). ترکیب تری گلیسیریدهای موجود در ۳ نمونه روغن ارزن توسط سیستم کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، مدل $10/50$ مجهز به نمونه‌بردار اتوماتیک، پمپ کواترنری تعیین شد. مخلوطهای تری گلیسیرید توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا روی یک ستون Beckman/Altex Ultrasphere ODS استون (حلال A) و استونیتریل (حلال B) به عنوان شست و شو دهنده در یک شدت جریان $۸/۰$ میلی‌لیتر بر دقیقه و پروفیل تغییر حلال مطابق زیر انجام گرفت: شرایط اولیه $۷۰/۳۰$ درصد حجمی A/B، نگهدارشتن به مدت ۵ دقیقه، رسیدن به ۱۰۰ درصد A طی ۱۵ دقیقه، بازگشت به شرایط اولیه در ۵ دقیقه، سپس نگهداری به مدت ۵ دقیقه.

تجزیه و تحلیل آماری

کلیه آزمایشها در قالب طرح آزمایشی کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. میانگین‌ها با نرم‌افزار SAS و بر اساس آزمون حداقل تفاوت معنی دار در سطح 1 درصد ($p<0/01$) مقایسه شدند.

نتایج و بحث

ساختار اسید چربی

ساختار اسید چرب نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. اسید چرب شاخص در روغن ارزن‌های معمولی، ایتالیایی و مرواریدی، اسید

گلیسریدهای آنها بوده و می‌توانند به طور کمی و کیفی در تعیین و شناسایی روغن‌ها مورد استفاده قرار گیرند (Sovova *et al.*, 1994). بنابراین با در دست داشتن ترکیب تری‌گلیسریدی روغن ارزن تا حدود زیادی می‌توان وضعیت ذوب و انجماد این روغن را شناسایی نمود. معمولاً تری‌گلیسریدهای با درجه سیرنشدنگی بالا نسبت به تری‌گلیسریدها با درجه سیرنشدنگی بالا در درجه حرارت‌های بالاتری ذوب می‌شوند و ذوب تری‌گلیسریدهای دواش باعی یا تک غیر‌اشباعی درین دو این دو گروه اتفاق می‌افتد.

مرواریدی بیشترین مقدار این تری‌گلیسرید را دارند. دی‌لینولئیل‌گلیسرول نیز بعد از تری‌لینولئیل‌گلیسرول بیشترین مقدار تری‌گلیسرید این روغن‌ها را به خود اختصاص داده است. اسید لینولئیک به طور تصادفی در موقعیت‌های اول، دوم و سوم تری‌گلیسریدهای روغن ارزن توزیع شده و اولئیک اسید بیشتر در موقعیت دوم تری‌گلیسرید وجود داشت. پالمیتیک اسید نیز منحصرًا در موقعیت اول تری‌گلیسریدهای آن مشاهده شد. رفتار ذوب و انجمادی روغن‌های گیاهی و چربی‌ها در ارتباط با پروفیل اسید چرب و تری-

جدول ۱- ساختار اسید چربی و ارتیته‌های مختلف ارزن

ترکیب اسید چرب	ارزن مرواریدی	ارزن ایتالیایی	ارزن معمولی	ارزن ایتالیایی	ارزن مرواریدی
مریستیک (C14:0)	۰/۱۱	۰/۰۳	۰/۳۳	-	۰/۰۷
مریستولیک (C14:1)	-	-	۰/۲۳	۷/۰۱	۶/۵۸
پالمیتیک (C16:0)	-	-	۶/۷۴	۰/۲۹	۰/۱۸
پالمیتولئیک (C16:1)	-	-	۰/۱۹	۰/۱	۰/۰۶
مارگاریک (C17:0)	-	-	۰/۰۶	۰/۱	۱/۴۵
استاریک (C18:0)	-	-	۱/۵۷	۱/۰۵	۰/۰۶
اولئیک ترانس (C18:1t)	-	-	۰/۰۶	۰/۰۷	۲۱/۷۴
اولئیک سیس (C18:1c)	-	-	۲۱/۲۳	۲۰/۳۹	۰/۱۳
لینولئیک ترانس (C18:2t)	-	-	۰/۰۹	۰/۰۸	۶۶/۱۳
لینولئیک سیس (C18:2c)	-	-	۶۶/۴۳	۶۶/۹۶	۱/۱۲
آلفا لینولنیک (C18:3alpha)	-	-	۱/۰۰	۲/۰۸	۰/۵۷
آراشیدیک (C20:0)	-	-	۰/۰۶	۰/۴	۰/۵۴
گادولنیک (C20:1)	-	-	۰/۴۸	۰/۰۶	۰/۱۵
C20:2	-	-	-	-	۰/۴۲
C20:5	-	-	-	-	۰/۰۴
C21:1	-	-	-	-	۰/۴۹
بهینیک (C22:0)	-	-	۰/۴۳	۰/۴۲	۰/۰۳
اروسیک (C22:1)	-	-	-	-	۰/۲۱
لیگنوسریدیک (C24:0)	-	-	۰/۲۱	۰/۲۳	۳/۲
اسید چرب تک غیر اشباع (MUFA)	-	-	۴/۴۳	۵/۳۱	۱۳/۵۹
اسیدهای چرب چند غیر اشباع (PUFA)	-	-	۲۲/۵۰	۱۷/۲۹	۹/۲۴
USFA/SFA	-	-	۹/۰۲	۹/۷۷	-

جدول ۲- ترکیب تری‌گلیسریدی نمونه‌های روغن اندازه‌گیری شده با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

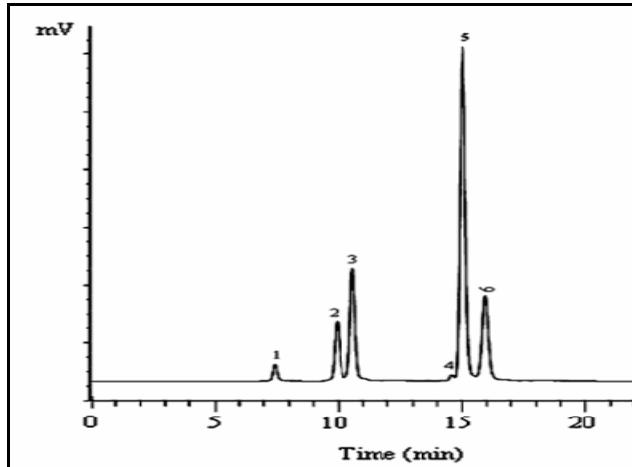
شماره پیک *	ترکیب تری‌گلیسریدی	ارزن معمولی	ارزن ایتالیایی	ارزن مرواریدی
۵	تری‌لینولئیل‌گلیسرول (LLL)	۴۰/۲۶	۴۱/۳۴	۳۹/۸۵
۳	دی‌لینولئیل‌اولئوئیل‌گلیسرول (OLL)	۱۷/۸۳	۱۷/۰۷	۱۸/۲۶
۶	دی‌لینولئیل‌پالمیتولئیل‌گلیسرول (PLL)	۱۱/۷۶	۱۱/۹۸	۱۱/۳۳
۲	دی‌اولئوئیل‌لینولئوئیل‌گلیسرول (OOL)	۷/۴۶	۶/۸۷	۷/۸۲
۴	دی‌لینولئیل‌لینولئوئیل‌گلیسرول (LLLn)	۲/۹۱	۳/۶۷	۳/۰۴
۱	لینولئوئیل‌اولئوئیل‌پالمیتولئیل‌گلیسرول (POL)	۵/۰۲	۵/۳۴	۴/۸۱

* شماره پیک در کروماتوگرام کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (شکل ۱) مشخص شده است.

Ln : اسید لینولنیک

P : اسید پالمیتیک

O : اسید اولئیک L * : اسید لینولئیک



شکل ۱- کروماتوگرام اسیدهای چرب روغن ارزن ایتالیایی.

روغن‌هایی که حاوی تری گلیسریدهای با وزن مولکولی بالا هستند، دارای عدد صابونی کوچک‌تری می‌باشند (Jakab *et al.*, 2003). عدد صابونی نمونه‌های روغن ارزن مورد آزمایش، حاکی از وجود تری گلیسریدهای با وزن مولکولی بالا در این روغن‌ها می‌باشد که با نتایج به دست آمده از کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا قابل توجیه است. وجود مقادیر زیاد اسیدهای چرب بلند زنجیر با وزن مولکولی بالا از جمله اسید لیتوئیک (C18:2)، اسید اولئیک (C18:1)، آرشیدیک (C20:0)، گادولئیک (C20:1)، اسید بهینیک (C22:0)، اسید لیپینوسریک (C24:0) و درصد بالای تری- گلیسریدهای با وزن مولکولی بالا از قبیل (PLL و LLL و OLL) در این روغن‌ها، منجر به کم شدن عدد صابونی آنها می‌شود. مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که عدد صابونی بین نمونه‌ها در سطح ۱ درصد دارای اختلاف معنی‌دار است و عدد صابونی روغن ارزن ایتالیایی نسبت به روغن ارزن معمولی و مرواریدی بیشتر است.

عدد پراکسید

این شاخص در روغن‌ها معمولاً در ارتباط با فساد شیمیایی بوده و اندازه‌گیری آن در شروع اکسیداسیون اهمیت دارد و در واقع یک شاخص کیفی می‌باشد. این شاخص در روغن‌های مختلف تحت تأثیر نوع روغن و میزان سیرناشدگی آن، مدت زمان نگهداری روغن و مناسب بودن ظروف بسته‌بندی قرار می‌گیرد (Albo, 2001). در مورد نمونه‌های مورد آزمایش اعداد پراکسید محاسبه شده در محدوده تعیین شده توسط استاندارد برای سایر روغن‌های خوارکی است. برای چربی‌ها و روغن‌های سالم عدد پراکسید کمتر از ۵ (ممولاً بین ۰ تا ۳) است در حالیکه عدد پراکسید بالاتر از ۱۰ نشانه فساد اکسیداتیوی روغن می‌باشد (Devittori *et al.*, 2000). هر چند آزمون حداقل تفاوت معنی دار (LSD) بر روی میانگین داده‌ها در سطح ۱ درصد

ویژگی‌های فیزیکو‌شیمیایی

مقایسه میانگین شاخص‌های شیمیایی و فیزیکی روغن ارقام ارزن مورد آزمایش به ترتیب در جداول ۳، ۴ و ۵ ذکر شده است.

عدد یדי

عدد یדי شاخصی از تعداد پیوندهای غیر اشباع موجود در روغن بوده و با نقطه ذوب یا نرمی و سفتی روغن ارتباط دارد. همچنین فساد روغن‌ها در اثر اکسیداسیون با عدد یדי در ارتباط مستقیم می‌باشد. روغن‌هایی که داری تعداد بیشتری پیوند دوگانه یا چندگانه دارند، در شرایط یکسان سریع‌تر اکسید شده و نسبت به فساد اکسیژنی حساس‌تر هستند(Eckey, 1954). تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که عدد یדי بین نمونه‌ها در سطح ۱ درصد دارای اختلاف معنی‌دار می‌باشد. عدد یדי روغن ارزن ایتالیایی نسبت به دو روغن دیگر بالاتر است که با در نظر گرفتن ساختار اسیدهای چرب آن قابل توجیه است. عدد یדי دو روغن ارزن معمولی و مرواریدی در محدوده تعیین شده استاندارد برای سایر روغن‌های خوارکی بوده (روغن ذرت ۱۹۹-۱۸۸، روغن آفتابگردان ۱۹۴-۱۸۶) و از این لحاظ در بین روغن‌های شاخص در صنعت روغن‌های خوارکی از جایگاه مناسبی برخوردار است(Kochhar, 2000).

عدد صابونی

عدد صابونی شاخصی از وزن مولکولی نسبی گلیسریدهای تشکیل دهنده روغن می‌باشد. هرچه وزن مولکولی اسیدهای چرب کمتر باشد(اسیدهای چرب کوتاه زنجیر) تعداد مولکول‌های گلیسرید در هر گرم چربی بیشتر خواهد شد. چون هر مولکول گلیسرید برای صابونی شدن به سه مولکول هیدروکسید پتانسیم نیاز دارد. بنابراین،

با قلیاً صابونی نمی‌شوند. این مواد بیشتر شامل استرول‌ها، الکل‌های خطری، رنگیزه‌ها و هیدروکربن‌ها بوده و مقدار آنها در روغن ارزن استخراج شده توسط حلال، زیاد است (Rodgers *et al.*, 2004). مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که روغن ارزن ایتالیایی دارای بیشترین عدد غیرصابونی بوده و با دو نمونه دیگر در سطح ۱ درصد دارای اختلاف معنی‌داری بوده و روغن دو رقم ارزن دیگر از این لحظه اختلاف معنی‌داری نداشتند. یکی از دلایل بالا بودن عدد غیرصابونی روغن ارزن ایتالیایی وجود بیش از حد رنگیزه‌ها در این روغن است. اعداد مربوط به رنگ این روغن (جدول ۵) بالا بودن عدد غیرصابونی آن را توجیه می‌کند. عدم تصفیه این سه روغن منجر به بالا بودن عدد غیرصابونی این روغن‌ها شده و با اعمال عملیات تصفیه بسیاری از استرول‌ها و رنگیزه‌ها حذف و عدد غیرصابونی کاهش قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت.

ضریب شکست

روغن‌های گوناگون دارای ضریب شکست‌های متفاوتی هستند که معمولاً در دما و طول موج خاص مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. از این خاصیت می‌توان برای تشخیص کیفیت و خلوص روغن استفاده نمود (Albo, 2001). این شاخص با عوامل مختلفی از جمله میزان سیرناشدگی در یک روغن رابطه مستقیم دارد. مقایسه میانگین داده‌ها (جدول ۴) نشان داد که نمونه‌ها در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار داشته و روغن ارزن ایتالیایی از بالاترین ضریب شکست برخوردار است. این روغن به دلیل دارا بودن مقادیر بیشتر اسیدهای چرب غیر اشباع و تری‌گلیسریدهای سه غیراشباعی، ضریب شکست بالاتری نسبت به روغن ارزن معمولی و مرواریدی دارد. روغن ارزن مرواریدی به دلیل مقادیر کمتر اسیدهای چرب غیراشباع از کمترین ضریب شکست نسبت به دو روغن دیگر برخوردار است.

حاکی از اختلاف معنی‌دار میان آنها است، بیشترین و کمترین عدد پراکسید به ترتیب متعلق به روغن ارزن ایتالیایی و مرواریدی است. عدد پراکسید روغن ارزن ایتالیایی با توجه به عدد یدی بالا و غیر اشباعیت زیاد آن قابل توجیه است. روغن ارزن مرواریدی به دلیل پایین بودن عدد پراکسید آن، از مقاومت و پایداری بیشتری در مقابل عوامل ایجاد‌کننده فساد شیمیایی برخوردار است.

عدد اسیدی

این شاخص بیانگر کیفیت نمونه روغن بوده و معمولاً برای شناسایی چربی یا روغن به کار نمی‌رود (Hill *et al.*, 1990). مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که در سطح یک درصد تفاوت معنی‌دار میان عدد اسیدی روغن ارزن ایتالیایی و دو نمونه روغن دیگر وجود دارد. بیشترین عدد اسیدی محاسبه شده مربوط به روغن ارزن ایتالیایی است. این شاخص نشان دهنده میزان اسید چرب آزاد شده طی هیدرولیز بوده بنابراین مقدار آن تابعی از تازگی، میزان هیدرولیز و اکسیداسیون روغن‌ها است. در عدد اسیدی دو روغن ارزن معمولی و مرواریدی تفاوت معنی‌داری وجود نداشت و در عین حال این اعداد در محدوده تعیین شده توسط استاندارد، برای سایر روغن‌های خوارکی می‌باشند. محدوده استاندارد عدد اسیدی روغن‌های خوارکی ۰/۴۱-۰/۴۱ میلی گرم پتاں/گرم روغن است (Taira, 1984). ولی عدد اسیدی روغن ارزن ایتالیایی بالاتر از محدوده استاندارد است که با توجه به بالا بودن عدد یدی و عدد اسیدی این روغن نسبت به دو روغن دیگر، عمر انبارداری آن کوتاه‌تر است.

درصد موادصابونی ناشونده

مواد غیرصابونی ترکیباتی هستند که در حلال‌های معمول چربی‌ها قابل حل بوده ولی ساختمان اسید چرب نداشته و در نتیجه

جدول ۳- مقایسه میانگین شاخص‌های شیمیایی روغن واریته‌های مختلف ارزن

نمونه روغن	عدد یدی (ویجس)	عدد صابونی (میلی گرم پتاں/گرم روغن)	عدد اسیدی (میلی گرم پتاں/گرم روغن)	مواد صابونی	عدد اسیدی (میلی گرم پتاں/گرم روغن)	نامشونده (درصد)
ایتالیایی	۰/۶۶ ^a	۲۰/۹ ± ۰/۷۷	۱۹۵/۵۹ ± ۰/۱۱ ^a	۸/۸۵ ± ۰/۰۳ ^a	۱/۰۱ ± ۰/۰۰ ^a	۲۰/۰ ± ۰/۰۱ ^a
معمولی	۰/۵۳ ^b	۱۹۱/۰۴ ± ۰/۰۵۳ ^b	۱۴۰/۷۹ ± ۰/۱۲ ^b	۷/۶۸ ± ۰/۰۲ ^b	۰/۸۷ ± ۰/۰۰ ^b	۱/۲۴ ± ۰/۰۲ ^b
مرواریدی	۰/۶۵ ^c	۱۸۶/۷۳ ± ۰/۰۶۵ ^c	۱۴۸/۷۸ ± ۰/۰۳ ^c	۴/۶ ± ۰/۰۱ ^c	۰/۸۶ ± ۰/۰۰ ^b	۱/۱۳ ± ۰/۰۱۵ ^b

* اعداد (± انحراف استاندارد) دارای حروف کوچک مشترک در هر ستون از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند (آزمون LSD، $P < 1\%$)

جدول ۴- مقایسه میانگین شاخص‌های شیمیایی روغن واریته‌های مختلف ارزن

نمونه روغن	ضریب شکست	وزن مخصوص	میانگین رنگ
ایتالیایی	۱/۴۶۹ ± ۰/۰۰ ^a	۰/۹۱۷ ± ۰/۰۰ ^a	۵/۸۷ ± ۰/۱۵ ^c
معمولی	۱/۴۶۵ ± ۰/۰۰ ^b	۰/۹۱۶ ± ۰/۰۰ ^b	۱۲/۲۶ ± ۰/۱۹ ^a
مرواریدی	۱/۴۶۲ ± ۰/۰۰ ^c	۰/۹۱۴ ± ۰/۰۰ ^c	۶/۶۶ ± ۰/۰۸ ^b

* اعداد (± انحراف استاندارد) دارای حروف کوچک مشترک در هر ستون از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند (آزمون LSD، $P < 1\%$)

جدول ۵- مقایسه میانگین سه رنگ مختلف در روغن های ارزن در سیستم لاویاند

رنگ(لاویاند)	میانگین
قرمز	۲/۲۳۳ ± ۰/۰۱ ^b
زرد	۲۲/۳۳۳ ± ۰/۱۵ ^a
آبی	۰/۲۳۶ ± ۰/۰۹ ^c

* اعداد (± انحراف استاندارد) دارای حروف کوچک مشترک در هر ستون از لحاظ آماری تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند (آزمون LSD). P < 1%

دی لینولئیل اوئوئیل گلیسرول (OLL)، دی لینولئیل پالمیتوئیل گلیسرول (PLL)، دی اوئوئیل لینولئیل گلیسرول (OOL) ، دی لینولئیل لینولئیل گلیسرول (LLn) و لینولئیل اوئوئیل پالمیتوئیل گلیسرول (POL) در آنها بود که تری لینولئیل گلیسرول (LLL) بیشترین تری گلیسیرید موجود در هر سه روغن بود. وجود مقادیر زیاد تری آسیل گلیسرول های سه غیر اشباعی سبب افزایش عدد ییدی و ضریب شکست نمونه های روغن شده و حساسیت آنها را نسبت به اکسیداسیون افزایش می دهد. عدد اسیدی و عدد پراکسید روغن ارزن های معمولی و مرواریدی نسبت به روغن ارزن ایتالیایی پایین تر بود. علی رغم اینکه روغن های مذکور به صورت خام و تصفیه نشده مورد آزمایش قرار گرفتند و همه ترکیبات پراکسیدی و اسیدهای چرب آزاد که امکان جدا شدن آنها در مرحله تصفیه وجود دارد در روغن ها حضور داشتند، اما این عدهها در محدوده تعیین شده استاندارد برای سایر روغن های خواراکی قرار داشت. علاوه بر این روغن ارزن های معمولی و مرواریدی رنگ بسیار روشن تری را نسبت به روغن ارزن ایتالیایی داشتند که منجر به افزایش بازار پسندی آنها می گردد. روغن ارزن ایتالیایی اگرچه از درصد روغن بالاتری برخوردار است ولی به دلیل تیرگی زیاد، بالابودن عدد ییدی و پراکسید آن و در نتیجه غیر اشباعیت زیاد از حد و حساس بودن به فرایند اکسیداسیون از کیفیت مناسبی برخوردار نیست

سپاسگزاری

این پژوهش در راستای تحقیقات انجام شده بر روی ارقام مختلف ارزن در موسسه اصلاح نهال و بذر کرج می باشد که بدین وسیله از موسسه مذکور و همچنین حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان به دلیل فراهم نمودن زمینه انجام این پژوهش بسیار سپاسگزاری می گردد.

وزن مخصوص

بر اساس وزن مخصوص روغن ها می توان میزان خلوص روغن را مشخص نمود (Albo, 2001). مقایسه میانگین داده ها نشان داد که وزن مخصوص نمونه ها در سطح احتمال ۱ درصد دارای اختلاف معنی دار بوده و روغن ارزن ایتالیایی و مرواریدی به ترتیب بیشترین و کمترین وزن مخصوص را دارند.

رنگ روغن

میانگین داده های رنگ در سطح ۱ درصد، اختلاف معنی داری داشته و بیشترین مقدار رنگ مربوط به روغن ارزن ایتالیایی و کمترین مقدار رنگ مربوط به روغن ارزن معمولی است. بنابراین روغن خام ارزن ایتالیایی و معمولی به ترتیب تیره ترین و روشن ترین روغن های خام هستند. مقایسه میانگین سه رنگ مختلف در روغن های ارزن (زرد، قرمز و سفید) در جدول ۵ نشان داده شده است. میانگین داده های رنگ ها در سطح ۱ درصد اختلاف معنی دار داشته و روغنی که رنگیزه زرد آن از دیگر روغن ها بیشتر است، میانگین رنگ آن نیز بیشتر خواهد بود.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، روغن ارزن های معمولی و مرواریدی از نظر خصوصیات کیفی مناسب ارزیابی شدند. آنالیز اسیدهای چرب موجود در این سه نمونه روغن نشان داد که درصد اسید لینولئیک روغن ارزن در مقایسه با کل اسیدهای چرب موجود در آن بیشترین سهم را دارد و بعد از آن به ترتیب اسیدهای اولئیک، پالمیتیک، استاراریک و لینولئیک بیشترین مقدار را دارند. ارزیابی ترکیب تری گلیسیریدی روغن های ارزن مورد آزمایش حاکی از وجود ۶ تری آسیل گلیسرول مهم تری لینولئیل گلیسرول (LLL)،

منابع

- حسینی، ز. ۱۳۷۸. روشهای متدائل در تجزیه مواد غذایی. چاپ سوم، انتشارات دانشگاه شیراز خدابنده، ن. ۱۳۸۲. غلات، چاپ هفتم، انتشارات دانشگاه تهران
مهرشاد، م. و ج پور رضا. ۱۳۷۶. استفاده از ارزن و چربی حیوانی در جیره غذایی مرغان تخمگذار. مجله علوم کشاورزی و منابع طبیعی. (۲) ۵۳-۶۴
ناخدا، ب. ۱۳۷۹. ارزن. کتابچه ترویجی وزارت کشاورزی. نشر آموزش کشاورزی

- Albo, A. P. 2001. Effect of sesame seed flour on millet biscuit characteristics. *Plant Foods Hum. Nutr.* 56: 195-202.
- Andrikopoulos, N. K., G.V.Z. Dedousis, N. Falirea Kalogeropoulos and H.S. Hatzinikola. 2002. Deterioration of natural antioxidant species of vegetable edible oils during the domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 53: 351-363.
- AOCS. 1998. Official Methods Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 5th ed., Firestone, D. (ed). AOCS: Champaign, IL.
- Aparicio, R. and R. Aparicio-Ruiz. 2000. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. *J. chromatogr. A.*881: 93-104.
- Buchgraber, M., F. Ulberth., H. Emons and E. Anklam. 2004. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106: 621-628.
- Devittori, C., D. Gumy, A. Kusy, L. Colarow, C. Bertoli and P. Lambelet. 2000. Supercritical fluid extraction of oil from millet bran. *JAOCs.* 77: 573-579.
- Eckey, E. W. 1954. Vegetable fats and oils. *JAOCs .81:* 721-726.
- Hill, G. M. and W.W. Hanna. 1990. Nutritive characteristics of pearl millet grain in beef cattle diet. *J. Anim. Sci.* 68: 2061- 2066
- Jakab, A., I. Jablonkai and E.Forgacs. 2003. Quantification of the ratio of positional isomer dilinoleoyl-oleoyl glycerols in vegetable oils. *J. Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17: 2295-2302.
- Jakab, A., K. Heberger and E. Forgacs. 2002. Comparative analysis of different plant oils by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 976: 255-263.
- kochhar, S. P. 2000. Sesame oil, a powerful antioxidant. *J. Agric. Food Chem.* 6: 35-39.
- Ortega, J., A. Lopez-Hernandez., H. S. Garcia and C.G, Hill JR. 2004. Lipase- mediated acidolysis of fully hydrogenated soybean oil with conjugated linoleic acid. *J. Food Sci.* 69: 1-6.
- Rodgers, P. R and A. G. Marshal. 2004. Characterization of vegetable oils: detailed composition fingerprints derived from electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 52: 5322-5328.
- Sovova, H., J. kuera and J. Je. 1994. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II. Extraction of millet bran oil. *J. Chem. Eng. Sci.* 49: 415-420.
- Stephanie, A., E. Smith Robert and B. King David. 2007. Oxidative and thermal stabilities genetically modified high oleic sunflower oil. *J. Food Chem.* 102: 1208-1213.
- Taira, H. 1984. Lipid content and fatty acid composition of nonglutinous and glutinous varieties of kodo millet and foxtail millet. *J. Agric. Food Chem.* 32: 369-371.

Evaluation of Fatty Acids and Triacylglycerols Composition and Physicochemical Properties of Oils from Three Millet Varieties (*Setaria italica*, *Pennisetum miliaceum*, and *Pennisetum typhoides*) Arable of Iran

N. Shams^{1*}- M. Fazilati²

Received: 11-03-2010

Accepted: 03-09-2011

Abstract

High quality of millet oil due to the fatty acid composition necessary for the human's body, high percent of three glycerides non-saturated in this oil, and the most important of all holding the highest percent of oil among the other cereals make it possible for the researchers to study further. In this research oil of three common varieties millet (italian, common, pearl) are evaluated in respect to their physicochemical characteristics and the fatty acids structure attained of samples showed that the original fatty acid in common, pearl and italian millet oils is linoleic acid in which the linoleic acid percent in millet oil had the most portion comparing to the total of fatty acids in it. Also oleic, palmitic, stearic and linolenic acids had the most rate, respectively. The composition of the most important acylglycerols oil samples in the test contains POL, LLL, OLL, PLL, OOL, LLLn. Three linoleoil glycerol (LLL) is the most triglyceride available in all three samples in which the italian millet, common and pearl millet oils had the most rate of this triglyceride. Di-linoleoil oleoil glycerol (OLL) also had the most rate of triglyceride after LLL. Common and pearl millet oils were identified suitable in their quality characteristics, because their acid value and peroxide value were relatively low in proportion to the italian millet oil. Iodin value and refractive index of italian millet oil were high considerably in proportion to the two other oils. This is a reason considered for their high percent of non-saturated of this oil. Common and pearl millet oils had a very light and clear color in proportion to the italian millet oil.

Keywords: Fatty acids composition, Chemical characteristics, Millet oil, Gas chromatography

1- Former MSc Student, Dept. of Student, Food Science & Technology, Isfahan University of Technology.
(*- Corresponding author Email: nj_shams@yahoo.com)

2- Associate Prof., Dept. of Food Science & Technology, Isfahan University of Technology.