

بررسی تغییرات اسیدهای چرب و خصوصیات آنتی اکسیدانی عصاره پوست کیوی (*Actinidia deliciosa*) در پایداری روغن آفتابگردان طی شرایط حرارتی

رضا اسماعیل زاده کناری^{۱*}، سیده زهرا مهدی پور^۲، راضیه رضوی^۳

۱- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- دانشجوی دکتری بهداشت مواد غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته‌ی علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

(تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۲۹)

چکیده

در این مطالعه اثرات آنتی اکسیدانی عصاره پوست کیوی (۸۰۰ ppm) و آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ (۱۰۰ ppm) بر پایداری اکسایشی و پروفایل اسیدهای چرب روغن آفتابگردان مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا عصاره پوست کیوی استخراج شد. سپس ترکیبات فنولیک و توکوفرولی موجود در عصاره اندازه گیری شد. عصاره پوست کیوی و TBHQ به ترتیب به میزان ۸۰۰ و ۱۰۰ ppm به روغن افزوده شدند و روغن در شرایط دمایی ثابت ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. فاکتورهای پایداری حرارتی شامل عدد اسیدی، عدد پراکسید، عدد یدی، عدد کنژوگه، شاخص قابلیت اکسایش پذیری، شاخص پایداری اکسایشی، شاخص رنگی، عدد کربونیل، مقدار کل ترکیبات قطبی و پروفایل اسیدهای چرب روغن در فواصل زمانی ۴ ساعت (۲۴، ۱۶، ۱۲، ۸، ۴، ۰) ارزیابی شد. نتایج نشان داد تغییرات اسیدهای چرب در طی حرارت دهی در روغن حاوی عصاره نسبتاً کم بود، در حالیکه روغن حاوی TBHQ تغییرات پروفایل اسید چرب بیشتری در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد داشت. پایداری روغن حاوی TBHQ از لحاظ تغییرات اسیدهای چرب (بر مبنای شاخص COX value) بیشتر از روغن حاوی عصاره پوست کیوی بود. همچنین نتایج نشان داد که عصاره پوست کیوی به دلیل وجود ترکیبات فنولی و توکوفرولی نسبت به آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ پایداری اکسایشی بیشتری در روغن ایجاد نموده است. نتایج این تحقیق پوست کیوی را به عنوان منبع مناسبی برای آنتی اکسیدانهای طبیعی معرفی می نماید که با جایگزینی آن با آنتی اکسیدان های سنتزی میتوان از اکسیداسیون روغن ها جلوگیری نمود و اثرات نامطلوبی که آنتی اکسیدان های سنتزی بر سلامتی انسان دارند را کاهش داد.

کلید واژگان: عصاره پوست کیوی، روغن آفتابگردان، پایداری اکسایشی

* مسئول مکاتبات: reza_kenari@yahoo.com

۱- مقدمه

روغن های خوراکی به دلیل دارا بودن اسیدهای چرب غیر اشباع؛ خصوصاً اسیدهای چرب چند غیر اشباع؛ استعداد بالایی برای اکسایش دارند [۱]. دانه آفتابگردان یکی از با ارزش ترین دانه های روغنی است. روغن آفتابگردان حدود ۱۲ درصد کل روغن های نباتی تولید شده جهان را تشکیل می دهد. این روغن حاوی تقریباً ۱۵ درصد اسیدهای چرب اشباع و ۸۵ درصد اسید چرب غیراشباع است [۲]. اکسایش لیپیدها در حین نگهداری و فرآوری غذاها باعث از دست رفتن کیفیت تغذیه ای و هضمی غذاها و تولید محصولات اکسید شده ای مانند رادیکالهای آزاد میشود که در سامانه های غذایی باعث اکسایش خود به خودی و تولید ترکیبات شیمیایی نامطلوب و در نتیجه باعث تندی و بد طعمی ماده غذایی، و در سامانه های بیولوژیکی و زیستی باعث بروز بسیاری از بیماریها خصوصاً سرطان می شوند [۳]. برای جلوگیری یا به تاخیر انداختن اکسایش به طور گسترده از آنتی اکسیدان های سنتزی مانند BHT، BHA، PG^۱ و TBHQ^۲ استفاده می شود [۴] که امروزه اثرات منفی این ترکیبات بر سلامتی انسان و ایجاد بیماری های قلبی و سرطان مشخص شده است [۵]. لذا گرایش به آنتی اکسیدان های طبیعی از منابع گیاهی افزایش یافته است. از جمله پژوهش های انجام شده در زمینه استفاده از آنتی اکسیدان های طبیعی می توان به استفاده از عصاره های رزماری [۶]، عصاره پوست مرکبات [۷]، عصاره پوست انار [۸]، عصاره پوست سیب زمینی و چغندر [۹]، عصاره کنجد [۱۰] و ... در پایداری اکسایشی روغن های خوراکی مختلف اشاره نمود. میوه ها یکی از منابع مهم و متنوع آنتی اکسیدانی هستند. کیوی^۵ (*Actinidia deliciosa*) منبع غنی از ویتامین های C، ویتامین E، کاروتنوئیدها، فلاونوئیدها، مواد معدنی است [۱۱]. مطالعات گوناگون نشان داده است که مقدار ترکیبات پلی فنولیک موجود در کیوی بالا می باشد و این ترکیبات پلی فنلیک منجر به ایجاد خصوصیات آنتی اکسیدانی در کیوی می گردد [۱۲-۱۴]. بدین ترتیب می توان پوست کیوی را به عنوان منبع مناسبی برای آنتی اکسیدانهای طبیعی معرفی نمود و این اثر را ناشی از ترکیبات توکوفرولی و فنولی موجود در آن دانست. در

این پژوهش پایداری اکسایشی روغن آفتابگردان حاوی ۸۰۰ ppm عصاره پوست کیوی به عنوان آنتی اکسیدان طبیعی و آنتی اکسیدان سنتتیک TBHQ به میزان ۱۰۰ ppm که تحت شرایط دمایی ثابت ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شده بودند، در فواصل زمانی ۴ ساعت (۰، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰ و ۲۴) از نظر پارامترهای پایداری حرارتی (عدد اسیدی، عدد پراکسید، عدد یدی، عدد کنژوگه، شاخص قابلیت اکسایش پذیری، شاخص پایداری اکسایشی، شاخص رنگی، عدد کربونیل، مقدار کل ترکیبات قطبی و پروفایل اسیدهای چرب مورد مقایسه قرار گرفت.

۲- مواد و روش ها:

۲-۱- آماده سازی نمونه ها:

روغن آفتابگردان بدون آنتی اکسیدان از واحد صنعتی بهشهر تهیه گردیده و تا زمان انجام آزمایش در دمای ۴°C نگهداری گردید و ویژگی های روغن اولیه به محض ورود روغن به آزمایشگاه اندازه گیری شد. کیوی وارسته هیوارد از باغات شهرستان رامسر تهیه گردید. پوست کیوی ها بعد از شستشو، در آون تحت خلا در دمای ۶۰°C خشک شدند. استخراج عصاره با روش ماسراسیون انجام شد. بدین منظور پوست کیوی خشک شده بعد از آسیاب کردن با حلال متانول به نسبت ۱ به ۵ مخلوط و به مدت ۴۸ ساعت در شیکر با ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. سپس توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف گردید. تبخیر حلال در اواپراتور تحت خلا با دمای ۵۰°C انجام شد [۱۵].

۲-۲- اندازه گیری ترکیبات فنولی کل و توکوفرولی

میزان کل ترکیبات فنولی نمونه به روش فولین سیوکالچو - اندازه گیری شد و مقدار کل ترکیبات فنولیک بر مبنای میلی گرم اسید گالیک موجود در گرم نمونه گزارش گردید [۱۶]. مقدار کل توکوفرول های نمونه با استفاده از روش رنگ سنجی اندازه گیری و بر حسب میلی گرم آلفاتوکفرول بر گرم نمونه بیان گردید [۱۷].

۲-۳- آزمون های شیمیایی روغن

اندازه گیری عدد یدی، عدد پراکسید، عدد اسیدی، مواد غیر قابل صابونی، شاخص رنگی، درصد کل ترکیبات قطبی و تعیین پروفایل اسیدهای چرب طبق روش AOCS به ترتیب به شماره

1. Butylated hydroxytolene
2. Butylated hydroxyanisole
3. Propyl gallate
4. Tert-butylhydroquinone
5. Actinidiaceae)

دارد. همچنین روغن مورد بررسی از نظر مقدار مجاز ترکیبات غیر قابل صابونی، عدد پراکسید، ترکیبات فنولیک، عدد کربونیل، عدد قطبی و پایداری اکسایشی در محدوده قابل قبول قرار داشت. لذا با توجه به پروفایل اسیدهای چرب و پارامترهای پایداری روغن آفتابگردان مورد آزمایش میتوان گفت روغن آفتابگردان معمولی و بدون دستکاری ژنتیک می باشد. دوستالوا و همکاران [۲۴] مقدار اسید چرب اولئیک، لینولئیک و لینولنیک در روغن خام آفتابگردان را به ترتیب ۳۴، ۵۷ و جزیبی اعلام نمودند که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد.

۲-۲- ترکیبات فنولی و توکفرولی عصاره

پوست میوه ها منبع با ارزشی از ترکیبات فنولی و توکفرولی با فعالیت آنتی اکسیدانی بالا می باشد [۲۵] که مقدار این ترکیبات در پوست میوه بیشتر از سایر قسمت های آن است [۲۶]. مقادیر میانگین ترکیبات فنولی و توکفرولی عصاره پوست کیوی در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود میزان ترکیبات فنولیک و توکوفرولهای کل (برمبنای α-توکوفرول) در مقدار نسبتاً مناسبی قرار داشت. الزواوی و همکاران [۶] مقدار ترکیبات فنولی پوست کیوی را ۷۸/۶۰ میلی گرم بر گرم اعلام نمودند. تفاوت در رقم کیوی، نوع حلال مورد استفاده و روش استخراج دلیل اصلی این اختلاف است. نتایج آزمون مهار رادیکال آزاد DPPH نشان داد عصاره اتانولی پوست کیوی دارای فعالیت آنتی اکسیدانی می باشد [۹].

۳-۳- تغییرات پروفایل اسیدهای چرب طی

فرآیند حرارتی

پروفایل اسیدهای چرب هر روغن یک شاخص مهم و ضروری برای تعیین ارزش تغذیه ای روغن محسوب می شود [۲۷]. اختلاف بین میزان اسید استتاریک در نمونه های حاوی عصاره و TBHQ معنی دار نبود.

تغییرات میزان اسید پالمیتیک در نمونه های حاوی عصاره محسوس نبود و افزایش جزیبی داشت. بعد از ساعت ۸ فرآیند حرارتی در اسید اولئیک نمونه های مورد نظر اختلاف معنی دار آماری مشاهده شد. تا ساعت ۴ فرآیند حرارتی دو نمونه از نظر میزان اسید لینولئیک با یکدیگر اختلاف معنی دار آماری نداشتند.

های Cd 1-25, Cd 8-53, Cd 3a-63, Dall-42, Td 1b-64, Cc13c-50 و ۲۳-۹۶۹ انجام شد [۱۸]. اندازه گیری ترکیبات دی ان و تری ان مزدوج نمونه ها با استفاده از روش ساگوی و همکاران [۱۹] انجام شد. عدد کربونیل با روش فرهوش و همکاران [۲۰] اندازه گیری شد. نمونه ها سپس به مدت ۲۴ ساعت در یک سرخ کن خانگی با دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت دهی شدند و آزمون های شیمیایی در فواصل زمانی ۴ ساعته بر روی روغن انجام شد. پایداری اکسایشی با روش فرهوش (۲۰۰۷) و با استفاده از دستگاه رنسیمت انجام شد [۲۱].

۲-۴- قابلیت اکسایش پذیری

شاخص قابلیت اکسایش پذیری با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۲].

$$PI = (\% \text{ monoenoic FA} \times 0.025) + (\% \text{ dienoic FA} \times 1) + (\% \text{ trienoic FA} \times 2)$$

۲-۵- آنالیز آماری

کلیه آزمایشات در سه تکرار در قالب طرح آزمایشی کاملاً تصادفی انجام شد. میانگین داده ها با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۰ بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد مقایسه شدند. رسم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel نسخه ۲۰۱۳ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات روغن آفتابگردان

مشخصات روغن خام آفتابگردان در جدول ۱ نشان داده شده است. کمیته ملی کدکس^۶ مواد غذایی آمریکا مقادیر اسیدهای چرب C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 و C16:0 برای روغن خام آفتابگردان را به ترتیب ۶/۶-۲، ۶/۵-۱، ۳۹/۴-۱۴، ۳-۷۴/۸ و ۳-۰/۳ درصد اعلام نمودند. همانطور که مشاهده می شود پروفایل اسیدهای چرب نمونه های روغن در محدوده استاندارد قرار دارد. دو و همکاران [۱۴] مقدار اسید چرب C16:0 در روغن آفتابگردان را ۶/۲۶٪ اعلام نمودند. گویندا و همکاران [۲۳] مقدار اسید های چرب C16:0 و C18:0 را به ترتیب ۶/۴ و ۵٪ اعلام نمودند که با نتایج این پژوهش مطابقت

5. Codex Alimentarius

Table 1 Initial chemical characteristics of sunflower oil

Unsaponifiable matter (%)	Polar compound (%)	Oxidative stability index (h)	Total Phenol (mgGA/gr oil)	Carbonyl index ($\mu\text{mol/gr oil}$)	Peroxide index (meq $\text{O}_2/\text{gr oil}$)
2.22	8.37	3.48	12.9	8.1	0.48
Fatty acids composition of initial sunflower oil					
	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	C16:0
	0.22	48.59	38.75	5.02	6.4

Table 2 Phenolic and tocopherolic content of kiwifruit peel extract

Tocopherol (mg/kg)	Phenolic content (mg/gr extract)
635	236.37

نموده است. البته بدین مفهوم نیست که منجر به پایداری بیشتر روغن گردیده است. چراکه برخی مواقع ممکن است کاهش اسیدهای چرب چند غیراشباعی منجر به افزایش پایداری روغن گردد ولی هدف از این اندازه گیری تغییرات کل پروفایل اسید چرب طی فرآیند حرارتی بوده است.

نمونه حاوی TBHQ اسید لینولئیک کمتری طی فرآیند حرارتی داشتند (شکل ۱). این نتایج با نتایج غربی و همکاران [۲۸] در مورد نمونه های روغن حاوی عصاره همراه می باشد. عصاره نسبت به TBHQ ساختار اسید چرب را در طی فرآیند حرارتی نسبتاً حفظ نموده و از تغییرات محسوس آن جلوگیری

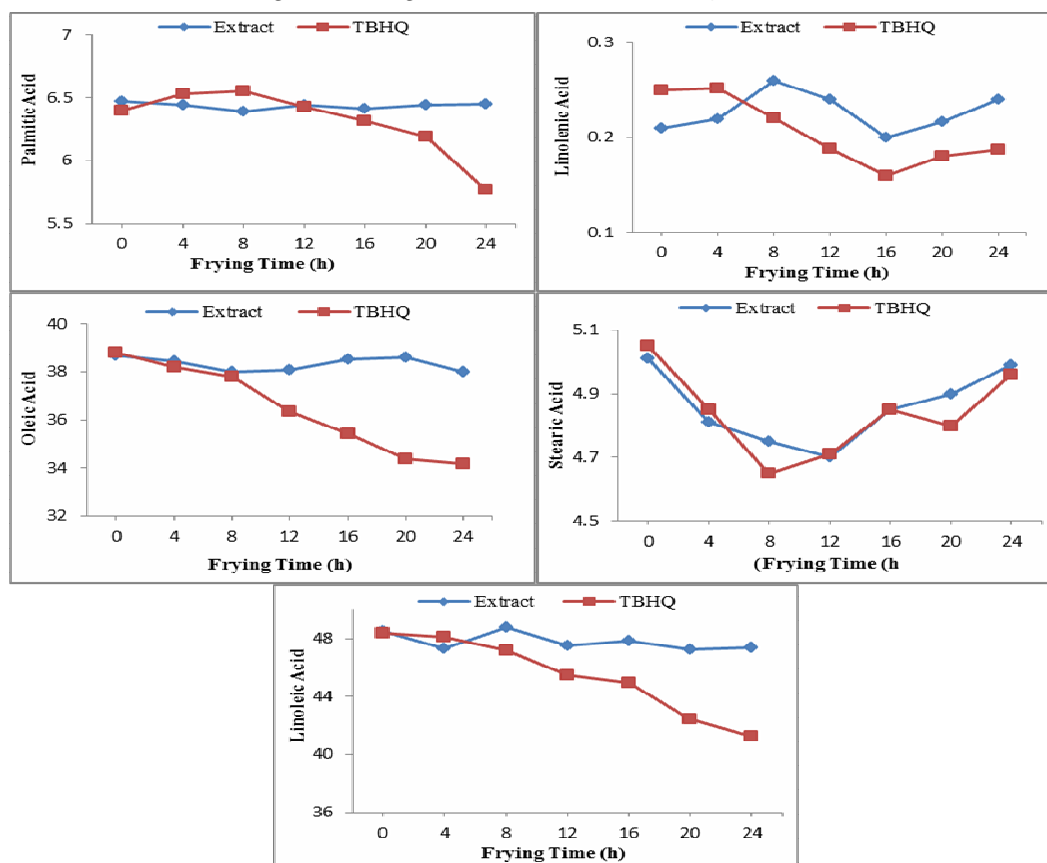


Fig 1 Change in fatty acids profile of sunflower oil during frying at 180°C

۳-۴- اکسیداسیون روغن

۳-۴-۱- عدد پراکسید

هیدروپراکسید محصول اولیه اکسیداسیون مواد و یکی از پارامترهای کیفی و شاخص های در ارتباط با با فساد شیمیایی روغن ها محسوب می شود [۲۹]. نتایج مربوط به عدد پراکسید هر دو نمونه روغن در شکل ۲ نشان داده شده است. مقدار عدد پراکسید در روغن های تازه باید کمتر از ۲ (meq/Kg) باشد [۳۰]. مشاهده می شود روند تغییر اندیس پراکسید برای هر ۲ نمونه یکسان و دارای روند افزایشی بود [۲۴] و پس از آن اندیس پراکسید کاهش یافت که به خاطر شکسته شدن پراکسید های تشکیل شده ناپایدار به ترکیبات کربونیل بود. این نتایج با عبدالقانی و همکاران [۳۱] مطابقت دارد.

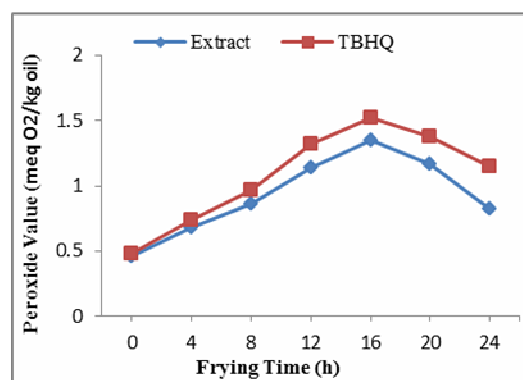


Fig 2 Change in peroxide value of sunflower oil during frying at 180°C

۳-۴-۲- عدد یدی

عدد یدی اسیدهای چرب غیر اشباع را اندازه گیری می کند و شاخصی برای شناسایی خواص روغن ها می باشد. مشاهده می شود روند تغییرات عدد یدی در هر دو نمونه کاهش است (شکل ۳). تخریب باندهای دوگانه روغن که در نتیجه اکسیداسیون و پلیمریزاسیون اتفاق می افتد دلیل اصلی کاهش عدد یدی است [۲۸]. تا ساعت ۴ فرآیند حرارتی اختلاف معنی داری بین اندیس یدی نمونه های حاوی TBHQ و عصاره وجود نداشت و بعد از آن اختلاف معنی دار آماری دیده شد. لذا میتوان گفت پایداری روغن از حیث پروفایل اسید چرب در

نمونه حاوی TBHQ نسبت به نمونه حاوی عصاره بیشتر شده است. این نتایج با نتایج رامادان و همکاران [۳۲] مطابقت دارد. نتایج مشابه دیگر نشان می دهند عصاره پوست سیب زمینی [۹] و برگ زردچوبه [۳۳] نسبت به آنتی اکسیدان های سنتزی بهتر عمل نموده و نقش بیشتری در افزایش عدد یدی روغن داشته اند که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد.

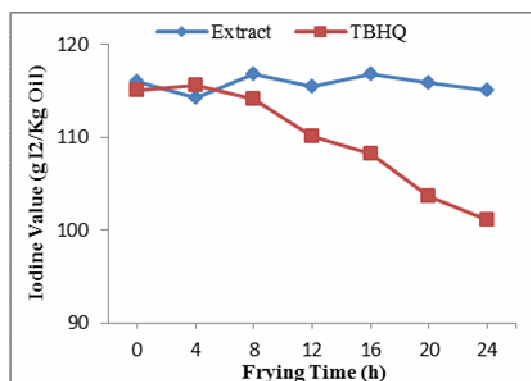


Fig 3 Change in iodine value of sunflower oil during frying at 180°C

۳-۴-۳- عدد دی ان مزدوج

نتایج مربوط به مقایسه میانگین عدد دی ان مزدوج نشان داد که روند تغییرات عدد دی ان های مزدوج در هر دو نمونه افزایشی بود (شکل ۴). اسیدهای چرب دارای پیوند غیراشباع دچار اکسایش شده و در اثر جابجایی اتصالات مضاعف مقادیر این پارامتر افزایش پیدا نموده است [۲۴]. نمونه های روغن در ساعت های ۰، ۴ و ۱۶ فرآیند حرارتی با یکدیگر اختلاف معنی دار آماری نداشتند ولی در سایر زمان های فرآیندهای حرارتی بین دو نمونه اختلاف معنی دار آماری مشاهده نشد. در تمام زمان های فرآیند حرارتی همواره عدد دی ان مزدوج در نمونه های حاوی TBHQ بیشتر از نمونه های حاوی عصاره بود. این نتایج با نتایج پژوهش سولتانا و همکاران [۳۴]، دلفانیان و همکاران [۳۵] کاساروتی و جرج [۳۶] و اورباسینک و همکاران [۳۷] نشان دادند که نشان دهنده تاثیر بیشتر عصاره نسبت به آنتی اکسیدان های سنتزی بود، مطابقت دارد.

۳-۴-۵- ترکیبات قطبی

مشاهده می شود میزان ترکیبات قطبی کل روغن های مورد نظر طی فرآیند حرارتی به طور ملایم و با شیب ثابت و به صورت خطی افزایش یافت (شکل ۶) که نشان دهنده تشکیل ترکیبات با قطبیت بالا از قبیل تری آسیل گلیسرول ها و محصولات ثانویه اکسایش است [۴۱]. این نتایج با نتایج مرمرسات و همکاران [۴۲] مطابقت دارد. میزان افزایش ترکیبات قطبی روغن حاوی عصاره نسبت به TBHQ کمتر بود که از این حیث مطلوب است. بر اساس استانداردهای بین المللی اروپا چنانچه درصد ترکیبات قطبی کل روغن سرخ کردنی به بیش از ۲۷-۲۵٪ برسد، روغن غیرقابل مصرف تلقی می گردد [۴۳]. مدت زمانی که میزان ترکیبات قطبی کل روغن سرخ کردنی به این مقدار برسد تحت عنوان زمان بحرانی خوانده می شود. با توجه به شکل ۵، تا ساعت ۲۴ فرایند حرارتی نمونه های مورد نظر فاقد زمانی بحرانی می باشند.

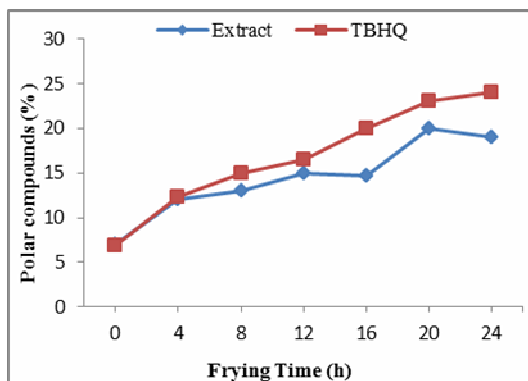


Fig 6 Change in polar compounds of sunflower oil during frying at 180°C

۳-۴-۶- اندیس اسیدی

مشاهده می شود که تا ساعت ۱۶ فرآیند حرارتی اختلاف معین دار آماری بین دو نمونه وجود نداشت و پس از ساعت ۱۶ تجزیه تری گلیسریدها در روغن حاوی TBHQ نسبت به روغن حاوی عصاره بیشتر بود و افزایش اندیس اسیدی منجر به ایجاد تغییر معنی دار آماری بین دو نمونه شد (شکل ۷). این نتایج با نتایج غربی و همکاران [۲۸] مطابقت دارد. وجود و افزایش اسیدهای چرب آزاد به عنوان کاتالستی برای هر دو واکنش

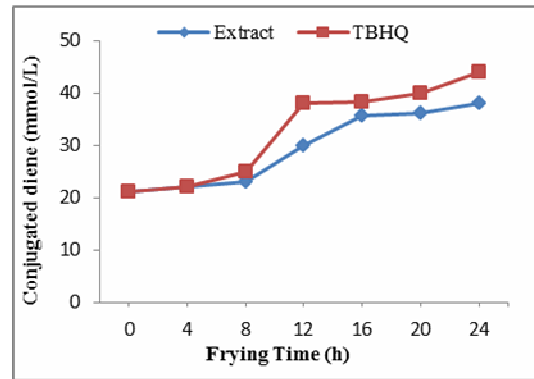


Fig 4 Change in conjugated diene of sunflower oil during frying at 180°C

۳-۴-۴- عدد کربونیل

عدد کربونیل شاخصی از محصولات حاصل از شکسته شدن پراکسیدها، آلدئیدها، کتون ها و... طی فرآیند حرارتی می باشد. افزایش درجه حرارت و فلزات در روغن منجر به شکل گیری این ترکیبات می شود [۳۸]. تغییرات عدد کربونیل طی فرآیند حرارتی به صورت چند مرحله افزایشی-کاهشی-افزایشی بود (شکل ۵). طبق استاندارد ملی کشور ژاپن وجود ۵۰ میکرومول کربونیل در روغن منجر به ایجاد تغییرات نامطلوب در طعم روغن میشود [۳۹]. هیچ کدام از نمونه های مورد نظر به عدد کربونیل مورد نظر (۵۰ میکرومول) نرسید. در کل وضعیت روغن حاوی عصاره کیوی از بعد تغییرات عدد کربونیل نسبت به TBHQ از وضعیت مطلوب تری برخوردار بود. این نتایج با نتایج دلفانیان و همکاران [۴۰] مطابقت دارد. نتایج این مطالعه و سایر پژوهش ها نشان می دهد که بین تشکیل و تجزیه پراکسید و افزایش ترکیبات کربونیلی ارتباطی منطقی وجود دارد [۲۸، ۴۱ و ۴۲].

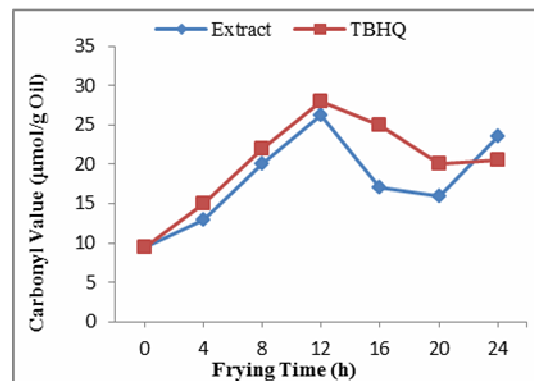


Fig 5 Change in carbonyl value of sunflower oil during frying at 180°C

تجزیه و تشکیل پلیمرهای گلیسیریدی بر رنگ روغن ها اثر میگذارند. رنگ از پارامترهای مهم روغن ها است و میتوان از آن به عنوان یک راهنما در تصفیه روغن های خوراکی استفاده نمود [۴۸]. مشاهده می شود شاخص رنگی در نمونه های حاوی TBHQ بیشتر از نمونه های حاوی عصاره بود (شکل ۹). رنگ روغن های سرخ کردنی طی فرآیند سرخ کردن از روشن یا زرد کم رنگ به قهوه ای روشن و سرانجام قهوه ای تیره تغییر می کند [۵۰]. این نتایج با نتایج فروش و همکاران [۴۹] نیز مطابقت دارد. آن ها تشکیل ترکیبات قطبی و کربونیلی را دلیل اصلی افزایش شاخص رنگی روغن طی سرخ کردن دانستند.

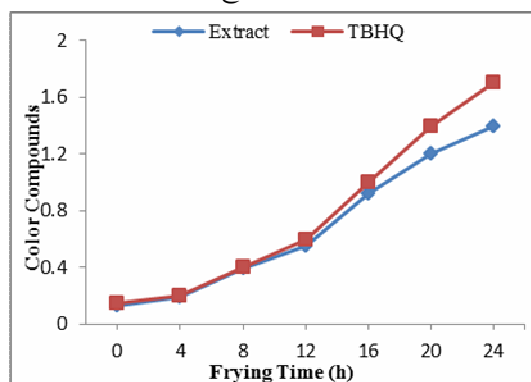


Fig 9 Change color compounds of sunflower oil during frying at 180

۳-۴-۷-شاخص قابلیت اکسایش پذیری

شاخص قابلیت اکسایش پذیری یکی از معیارهای مهم بر مبنای پروفایل اسید چرب می باشد و نشان دهنده استعداد روغن های گیاهی برای اکسایش است. ترکیب اسیدهای چرب روغن و یا شاخص قابلیت اکسایش پذیری آن ها میتواند برای پیش بینی کیفیت روغن و اکسایش مورد استفاده قرار بگیرد [۲۲]. بنظر میرسد بین میزان این شاخص و هیدروپراکسیدهای روغن ارتباط وجود داشته باشد که احتمالاً به دلیل تجزیه و تجمع هیدروپراکسیدهای اولیه می باشد [۵۱]. همانطوری که در قسمت ۳-۳ اشاره گردید، TBHQ از حیث تغییرات پروفایل اسیدهای چرب پایداری مناسب تری را نسبت به عصاره ایجاد نموده است. که این مورد نیز کاملاً با نمودار cox value همخوانی داشت. در شکل ۱۰ مشاهده می گردد، شاخص قابلیت اکسایش پذیری TBHQ نسبت به عصاره در مقادیر کمتر طی فرآیند حرارتی بوده است. بنابراین پایداری آن نسبت به عصاره بیشتر می باشد.

اکسیداسیون و هیدرولیز تری گلیسیریدها می باشد و منجر به کاهش نقطه دود روغن می شود [۴۴].

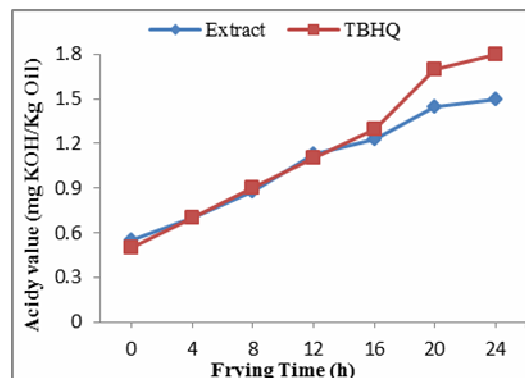


Fig 7 Change in acidity value of sunflower oil during frying at 180°C

۳-۴-۵-شاخص پایداری اکسایشی روغن

شاخص پایداری اکسایشی نشان دهنده مقاومت طبیعی روغن نسبت به اکسیداسیون است [۴۵]. با گذشت زمان اختلاف بین نمونه ها معنی دار شد (شکل ۸). با گذشت زمان فرآیند حرارتی پایداری اکسایش روغن کاهش یافت که با نتایج تقوایی و همکاران [۴۶] مطابقت دارد. مقادیر بالای توکوفرولها و ترکیبات فنولیک موجود در عصاره منجر به مقاومت بالاتر به اکسایش در روغن حاوی عصاره نسبت به نمونه های حاوی TBHQ به شد که با نتایج آلدونیه و متوس [۴۷] مطابقت دارد.

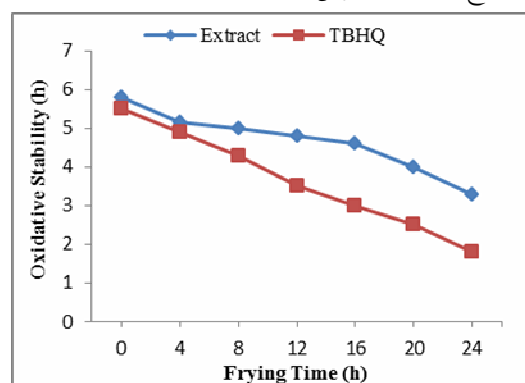


Fig 8 Change in oxidative stability of sunflower oil during frying at 180°C

۳-۴-۶-شاخص رنگی

اکسایش چربی منجر به ایجاد ترکیباتی هیدروپراکسید، اسیدهای دی ان مزدوج، اپوکسیدها، هیدروکسیدها و کتون ها می شود که با گذشت زمان فرآیند حرارتی متحمل اکسایش بیشتری شده و با

مناسب برای آنتی اکسیدان های سنتزی در صنعت غذا استفاده نمود.

۵- منابع

- [1] Zhang Y, Yang L, Zu Y, Chen X, Wang F, Liu F. (2010). Oxidative stability of sunflower oil by carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. *Food Chemistry*. 118:656–662.
- [2] Malek F. (2001). Edible vegetable oils and fat (characteristics and processing). *Farhang and ghalam publisher*. 464 pages.
- [3] Espin J.C, Soler-Rivas C, and wichers H.J. (2000). Characterisation of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. *Journal of Agriculture and food chemistry* 48:648-656.
- [4] Hou D. X. (2003). Potential mechanism of cancer chemoprevention by anthocyanin. *Current Advancements in Molecular Medicines*. 3:149–159.
- [5] Della W.M, Sin Y.C, Wong C.Y., Sze W.Y, Yao. (2006). Determination of five phenolic antioxidants in edible oils: Method validation and stimulation of measurement uncertainty. *Journal of food composition and Analysis* 19:784-791.
- [6] El Zawawy N. A. (2015). Antioxidant, Antitumor, Antimicrobial Studies and Quantitative Phytochemical Estimation of Ethanolic Extracts of Selected Fruit Peels. *International Journal Current Microbiogyl Application Science* 4:5: 298-309.
- [7] Zia-ur R, (2006) Citrus peel extract-A natural source of antioxidant. *Journal of Food Chemistry* 99:3:450-454.
- [8] Iqbal Sh, Haleem S, Akhtar M, Zia-ul-Haq M, and Akbar J. (2008). Efficiency of pomegranate peel extracts in stabilization of sunflower oil under accelerated conditions. *Journal of Food Research International*. 41:2:194-200.
- [9] Abdelrazek A, Mohdaly A, Sarhan A.A, Mahmoud A, Ramadan M.F, and Smetanska I (2010). Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection. *Food Chemistry* 123:4:1019-1026.

این نتایج با نتایج یون و سوره [۲۲]. مطابقت دارد. آن ها ضمن بررسی روغن های گیاهی مختلف اعلام نمودند که هرچه میزان اسیدهای چرب چند غیر اشباع در روغن کمتر باشد قابلیت اکسایش پذیری آن ها کمتر است. در فرآیندهای حرارتی تسریع شده مانند سرخ کردن، پایداری اکسایشی روغن های گیاهی در شرایطی که رادیکال های آزاد تشکیل می شوند به مقدار بیشتری به ترکیب اسیدهای چرب تشکیل شده روغن بستگی دارد [۲۲].

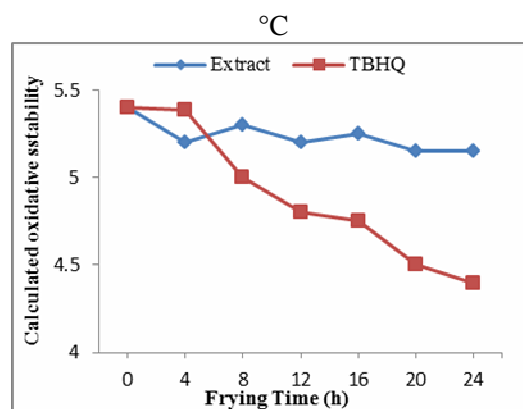


Fig 10 Change in calculated oxidative stability of sunflower oil during frying at 180°C

۴- نتیجه گیری

با افزایش زمان فرآیند حرارتی واکنش های اکسایش روغن با سرعت بیشتری انجام می شوند که منجر به کاهش کیفیت و ارزش تغذیه ای روغن می شوند. در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد، در نمونه های حاوی عصاره تغییرات پروفایل اسیدهای چرب کمتر بود ولی نمونه حاوی TBHQ تغییرات پروفایل اسید چرب بیشتری داشتند و با گذشت زمان اسیدهای چرب غیر اشباع در آن کاهش یافت لذا نمونه های حاوی عصاره از لحاظ ساختاری و بر مبنای شاخص Cox Value پایداری کمتری نسبت به TBHQ در روغن ایجاد نمودند. عصاره پوست کیوی به دلیل دارا بودن ترکیبات فنولی و توکفرولی مقاوم به حرارت به طور موثرتری از اکسایش روغن جلوگیری نمود و نسبت به نمونه های TBHQ شاخص های اکسایشی پایین تری داشت. نتایج این پژوهش پیشنهاد می کند که میتوان از عصاره پوست کیوی به عنوان یک آنتی اکسیدان طبیعی ارزان قیمت و جایگزین

- method on the determination of the oxidative stability measures and shelf-life prediction of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*.
- [22] Yun J.M. and Surh J. (2012). Fatty Acid Composition as a Predictor for the Oxidation Stability of Korean Vegetable Oils with or without Induced Oxidative. *Preventive Nutrition and Food Science* 17:158-165.
- [23] Guinda, A Carmen Dobarganes, M. Victoria Ruiz-Mendez, M. and Mancha M. (2003). Chemical and physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 105:130-137
- [24] Dostalova J, Hanzlik P, Reblova Z, Pokorny J. (2005) Oxidative changes of vegetable oils during microwave heating. *Czech Journal of Food Science* 23:230-239.
- [25] Ghasemi K, Ghasemi Y, Ebrahimzadeh M. (2009). Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of 13 citrus species peels and tissues. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Science* 277-281.
- [26] Lim Y, Lim T, Tee J. (2006). Antioxidant properties of guava fruit: comparison with some local fruits. *Sunway Acad Journal* 3:9-20.
- [27] Harhar H, Gharby S, Kartah B, El Monfalouti H, Guillaume D, and Charrouf Z. (2011). Influence of Argan Kernel Roasting-time on Virgin Argan Oil Composition and Oxidative Stability. *Plant Foods for Human Nutrition*. 66:163-168.
- [28] Gharby S, Harhar H, Boulbaroud S, Bouzoubaâ Z, Madani N, Chafchaoui I, and Charrouf Z. (2014). The stability of vegetable oils (sunflower, rapeseed and palm) sold on the Moroccan market at high temperature. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*. 5:47-54
- [29] Albo A.P, (2001). Effect sesame seed flour on millet biscuit characteristics. *Plant Foods Human Nutrition*. 56:195-202.
- [30] Man Y.C, and Hussin W.W. (1998). Comparison of the frying performance of refined, bleached and deodorized palm olein and coconut oil. *Journal of Food Lipids*. 5:3:197-210.
- [31] Abd-ElGhany M.E, Ammar M.S, and Hegazy A.E. (2010). Use of Olive Waste Cake Extract as a Natural Antioxidant for Improving
- [10] Konsoula Z, and Liakopoulou-Kyri A.M. (2010). Effect of endogenous antioxidants of sesame seeds and sesame oil to the thermal stability of edible vegetable oils. *LWT Journal of Food Science and Technology*.
- [11] Nishiyama I, Yamashita Y, Yamanaka M, Shimohashi A, Fukuda T, and Oota T. (2004). Varietal difference in vitamin C content in the fruit of kiwifruit and other Actinidia species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52:17: 5472-5475.
- [12] Kaur C, and Kapoor H. C. (2001). Antioxidant in fruits and vegetables – The millenium's health. *International Journal of Food Science and Technology*. 36:7: 703-725.
- [13] Rush E. C, Patel M, Plank L. D, and Ferguson L. R. (2002). Kiwifruit promotes laxation in the elderly. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*. 11:2:164-168.
- [14] Du G, Mingjun L, Fengwang M, Dong L. (2009). Antioxidant capacity and the relationship with polyphenol and Vitamin C in Actinidia fruits. *Food Chemistry* 113:557-562
- [15] Ziaur R, Habib F, and Shah W.H (2004). Utilization of potato peels extract as a natural antioxidant in soy bean oil. *Journal of Food Chemistry* 85:215-220
- [16] Wong M.L, Timms R.E, and Goh E.M. (1998). Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein and stearin. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65:258-261.
- [17] Donald S., Prenzler, P. D., Autolovich, M., Robards, K. (2001). Phenolic content and antioxidant activity of olive extracts. *Food chemistry Journal*. 73:73-84.
- [18] Official Methods and Recommended Practices of American Oil Chemists' Society. (1990). edited by David Firestone, Vol. 1., Method Cd 8-53. 15th ed. Washington, DC, USA: AOAC.
- [19] Saguy I.S, Shani A, Weinberg P, and Garti N. (1996). Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie* 29:573-577.
- [20] Farhoosh R, Esmailzadeh Kenari R and Poorazrang H. (2009). Frying Stability of Canola Oil Blended with Palm Olein, Olive, and Corn Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86:71-76.
- [21] Farhoosh R. (2007). The effect of operational parameters of the Rancimat

- [41] Tanouti K, Serghini-Caid H, Chaieb E, Benali A, Harkous M, and Elamrani A. (2011). Amelioration qualitative d'huiles d'olive produites dans le Maroc Oriental: Quality Improvement of Olive Oils Produced In The Eastern Morocco. *Les Technologies des Laboratoire*. 6:22:1-12.
- [42] Marmesat S, Morales A, Velasco J, and Carmen Dobarganes M. (2012). Influence of fatty acid composition on chemical changes in blends of sunflower oils during thermoxidation and frying. *Food Chemistry* 135:4:2333-2339
- [43] Firestone D, Stier R.F, and Blumental M.M (1991). Regulation of frying fats and oils. *Journal of Food Technology* 45:90-94.
- [44] T. Richardson and Finley J. W. (1985). Chemical changes in food during processing. Westport, Connecticut: AVI Publishing Company 205-217.
- [45] Marinova E.M, Seizova K. A, Totseva I. R, Panayotova S, Marekov I.N, and Momchilov S.M. Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperature *Bulgarian Chemical Communications*, 44:1:57-63.
- [46] Taghvaei M, Jafari S.M, Mahoonak A.S, Nikoo A.M, Rahmanian N, Hajitabar J, and Meshginfar N. (2014). The effect of natural antioxidants extracted from plant and animal resources on the oxidative stability of soybean oil. *LWT-Food Science and Technology* 56:1:124- 130.
- [47] Aladedunye F, and Matthäus B. (2014). Phenolic extracts from *Sorbus aucuparia* (L.) and *Malus baccata* (L.) berries: Antioxidant activity and performance in rapeseed oil during frying and storage. *Food Chemistry* 159:273-281.
- [48] White P.J. (1991). Methods for measuring changes in deepfat frying oils. *Food Technology* 45:75-80.
- [49] Farhoosh R., Esmaeilzadeh Kenari, R and Poorazrang, H. (2009). Frying Stability of Canola Oil Blended with Palm Olein, Olive, and Corn Oils. *Journal of American Oil Chemists Society* 86:71- 76.
- [50] Xu X.Q. (2003). A chromametric method for the rapid assessment of deep frying oil quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83:1293-1296.
- [51] McClements DJ, and Decker E.A. (2008). Lipids. In *Food Chemistry*. CRC Press Boca Raton, FL, USA.155-216.
- the Stability of Heated Sunflower Oil. *World Applied Sciences Journal* 11:106-113.
- [32] Ramadan M.F, Amer M.M.A, Sulieman A.E.R.M (2006). Correlation between physicochemical analysis and radical scavenging activity of vegetable oil blends as affected by frying of French fries. *European Journal of Lipid Science and Technology* 108:8:670- 678.
- [33] Nor F.M, Mohamed S, Idris N.A, and Ismail R. (2008). Antioxidative properties of curcuma longa leaf extract in accelerated oxidation and deep frying studies. *Journal of American Oil Chemists Society* 86:141- 147.
- [34] Sultana B, Anwar F, and Przybylski R. (2007). Antioxidant potential of corncob extracts for stabilization of corn oil subjected to microwave heating. *Food Chemistry* 104:997-1005.
- [35] Delfanian M, Esmaeilzadeh Kenari, R, and Sahari M.A. (2015). Utilization of Jujube Fruit (*Ziziphus mauritiana* Lam.) Extracts as a Natural Antioxidants in Stability of Frying Oil. *International Journal of Food* .
- [36] Casarotti S.N, and Jorge N. (2014). Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil unde rthermoxidation. *Journal of Food Processing and Preservation* 38:1:136-145.
- [37] Urbančič S, Kolar M.H, Dimitrijević D, Demšar L, and Vidrih R. (2014). Stabilisation of sunflower oil and reduction of acrylamide formation of potato with rosemary extract during deep-fat frying. *LWT-Food Science and Technology* 57:2:671-678.
- [38] Gharby S, Harhar H, Guillaume D, Haddad A, Matthäus B, and Charrouf Z. (2011). Oxidative Stability of Edible Argan Oil: a Two-Year Period Study. *LWT Food Science and Technology*. 44:1-8.
- [39] Harhar H, Gharby S, Guillaume D, and Charrouf Z. (2010). Effect of argan kernel storage conditions on argan oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology* 112:915-920.
- [40] Delfanian M, Esmaeilzadeh Kenari R, and Sahari M.A. (2015). Influence of extraction techniques on antioxidant properties and bioactive compounds of loquat fruit (*Eriobotrya japonica* Lindl.) skin and pulp extracts. *Food Science and Nutrition* 3:3:179-183.

Investigate the changes in fatty acid and antioxidant properties of Kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) peel extract on stability of sunflower oil in thermal conditions

Esmailzadeh kenari, R. ^{1*}, Mehdipour, S. Z. ², Razavi, R. ³

1. Associated Professor, Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University

2. PhD Student (Food Hygiene), Ferdowsi University of Mashhad

3. MSC Graduated of Gorgan Agricultural Sciences and Natural Resources University

(Received: 2016/04/03 Accepted: 2016/09/19)

In this study the antioxidant effects of kiwifruit peel extract (800 ppm) and synthetic antioxidant TBHQ (100ppm) on oxidation stability and fatty acids composition of sunflower oil were studied. First the kiwifruit peel extract was extracted. Then phenolic and tocopherolic compounds in extract were measured. Kiwifruit peel extract and TBHQ were added to oil in 800 and 100 ppm respectively and oil were heated in constant temperature of 180 ° C for 24 hours. Thermal oxidation factors such as acidity index, peroxide index, iodine index, conjugate index, carbonyl index, color index, oxidative stability, polar compounds, calculated oxidative stability of oil and fatty acid composition of oil were evaluated at intervals of 4 hours (0, 4, 8, 12, 16, 20 and 24). The results showed that change in fatty acids composition in oil containing kiwifruit peel extract was partly low, while samples containing TBHQ has more change in fatty acid profile at 180 ° C. Stability of oil containing TBHQ in aspect of fatty acid change (based on COX value) was higher than oil containing kiwifruit peel extract. The results also showed that kiwifruit peel extract due to the presence of phenolic compounds created higher oil oxidative stability than oil containing TBHQ. The results of this study introduced kiwifruit peel extract as good source of natural antioxidant, which can prevent the oxidation of oils and reduce undesirable effects of synthetic antioxidant on human health.

Keywords: Kiwifruit peel extract, Sun flower oil, Oxidative stability

*Corresponding Author E-Mail Address: reza_kenari@yahoo.com