

ارزیابی تاثیر سرخ کردن بر برخی خواص کیفی روغن هسته انگور

پریا رهنمون^۱، صدیف آزاد مرد دمیرچی^{۲*}، سیدهادی پیغمبردوست^۲، جوادحصاری^۲،
محبوب نعمتی^۳، علی زنوزی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۲- دانشیار، علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۳- دانشیار، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

۴- دانشجوی دکتری، گروه مکانیک ماشین‌های کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت: ۸۹/۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۸)

چکیده

روغن هسته انگور روغن گیاهی است که دارای اسیدهای چرب ضروری مثل اسید لینولئیک و ترکیبات آنتی‌اکسیدانی همچون توکوفرول‌ها و پلی‌فنول‌ها است و در سال‌های اخیر تولید و مصرف آن مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از این روغن در رژیم غذایی با توجه به خواص تغذیه‌ای مفید آن می‌تواند نقش مؤثری در سلامتی افراد جامعه داشته باشد. لذا، در این مقاله به بررسی تاثیر سرخ کردن بر برخی از خواص کیفی روغن هسته انگور پرداخته شده است. برای این منظور، روغن هسته انگور در بازه‌های زمانی صفر (کنترل)، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در معرض حرارت ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس آزمایش‌های شیمیایی از قبیل تعیین عدد اسیدی، عدد پروکسید و آنیزیدین، اندازه‌گیری میزان توکوفرول‌ها، پلی‌فنول‌ها، کاروتنوئید و کلروفیل و پایداری اکسیداسیونی انجام گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد حرارت موجب افزایش معنی‌دار عدد اسیدی شد. عدد پروکسید نیز ابتدا افزایش و سپس کاهش معنی‌دار یافت. همچنین با کاهش عدد پروکسید، عدد آنیزیدین افزایش معنی‌دار یافت. مقدار توکوفرول‌ها، پلی‌فنول‌ها، کاروتنوئیدها و کلروفیل در طی حرارت‌دهی بطور معنی‌دار کاهش یافت. نتایج اندازه‌گیری پایداری اکسیداسیونی نیز نشان داد که روغن هسته انگور در برابر حرارت پایداری اکسیداسیونی بالایی ندارد.

کلید واژه‌گان: روغن هسته انگور، سرخ کردن، توکوفرول، پلی‌فنول، پایداری اکسیداسیونی.

۱- مقدمه

نوع و مقدار رنگدانه‌ها و در نهایت تشکیل دimer و پلیمرها که باعث افزایش در ویسکوزیته روغن‌ها می‌شوند [۴]. اغلب این تغییرات از لحاظ کاربردی و تغذیه‌ای نامطلوب تلقی می‌گردند بنابراین همواره سعی بر انتخاب روغن مناسب می‌باشد که تا حد امکان این تغییرات نامطلوب در روغن در طی اعمال حرارت به وجود نیاید. با اینکه تاثیر حرارت سرخ کردن بر ترکیب و خواص شیمیایی روغن‌های مختلف گیاهی از جمله روغن زیتون [۱۳، ۹ و ۴] و روغن آفتابگردان [۹] توسط محققین مختلف مورد آزمایش قرار گرفته است ولی در بررسی‌های انجام گرفته منابع علمی معتبری در رابطه با تاثیر حرارت سرخ کردن بر روغن هسته انگور یافت نشد.

هدف این پژوهش بررسی تغییرات احتمالی ایجاد شده در برخی خواص شیمیایی روغن هسته انگور مانند تغییر در عدد اسیدی، عدد پروکسید و آنیزیدین و برخی ترکیبات جزئی این روغن مانند تغییر در مقدار توکوفرول‌ها، پلی‌فنول‌ها، کاروتنوئید و کلروفیل و در نهایت تعیین پایداری اکسیداسیونی روغن هسته انگور در طی اعمال حرارت سرخ کردن (۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

روغن هسته انگور آماده، تولیدی شرکت مونیسی ایتالیا از بازار خریداری شد. جهت اطمینان از خلوص این روغن، ابتدا پروفیل اسید چرب آن مورد بررسی قرار گرفت میزان متیل استر اسیدهای چرب با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC7900) ساخت شرکت Techcomp کشور چین مجهز به ستون مویی سیلیکایی ۷۰ BPX (SGE, Austin, USA) با طول ۶۰ متر و قطر ۰/۲۵ میکرومتر با ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر تعیین گردید. مواد شیمیایی مورد نیاز در این پژوهش شامل هیدروکسید سدیم و پتاسیم، اتانول، کلروفرم، تیوسولفات سدیم، یدید پتاسیم، اسید استیک، گلاسیال، هگزان، ایزوپروپانول، کربنات سدیم، اسید کافئیک، متانول، سیکلو هگزان و ایزواکتان بودند که همگی از شرکت تجاری مرک انتخاب شدند.

ابتدا چهار نمونه ۱۵۰ گرمی از روغن هسته انگور بدون هیچ گونه افزودنی تهیه و در ظروف شیشه‌ای ریخته شد. نمونه‌ها در آون و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در بازه‌های زمانی صفر (نمونه کنترل)، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه حرارت داده شدند.

روغن‌ها و چربی‌ها بخش بزرگی از رژیم‌های غذایی را تشکیل می‌دهند. چربی‌های حیوانی به دلیل داشتن اسیدهای چرب اشباع و کلسترول باعث افزایش احتمال بیماری‌های قلبی و عروقی می‌شوند و همین امر باعث شده است که استفاده از این نوع چربی‌ها روز به روز کاهش یابد و روغن‌های گیاهی جایگزین آن‌ها گردند [۱]. اکثر روغن‌های گیاهی حاوی مقادیر بالایی از اسیدهای چرب یک و چند غیراشباعی هستند و در نتیجه نه تنها بیماری‌های قلبی ایجاد نمی‌کنند، بلکه به دلیل ضروری بودن این اسیدهای چرب برای بدن، مصرف این روغن‌ها مفید نیز می‌باشد [۱]. در بین روغن‌های گیاهی، برخی همچون روغن زیتون و روغن هسته انگور، علاوه بر مقدار بالای اسیدهای چرب غیراشباع، دارای آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی فراوان نیز می‌باشند که ارزش تغذیه‌ای این روغن‌ها را چندین برابر می‌نماید [۲]. آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی موجود در روغن‌ها باعث افزایش پایداری آن‌ها در برابر اکسیداسیون می‌گردند. علاوه بر آن نقش ضد سرطانی آنتی‌اکسیدان‌ها باعث شده است تمایل به مصرف غذاهای حاوی آنتی‌اکسیدان افزایش یابد [۲]. روغن هسته انگور نیز دارای مقادیر بالایی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مانند توکوفرول‌ها و پلی‌فنول‌ها است. انواع مختلفی از توکوفرول‌ها و توکوترینول‌ها مانند α ، β ، γ و δ در روغن هسته انگور وجود دارند. γ -توکوترینول مهم‌ترین توکوفرول موجود در این روغن بشمار می‌رود [۳]. مقدار α -توکوفرول نیز در روغن هسته انگور بالا است.

هسته انگور را می‌توان از ضایعات کارخانجات آبمیوه‌سازی بدست آورد. در نتیجه از لحاظ هزینه مواد اولیه، روغن هسته انگور مقرون به صرفه است. از طرف دیگر، دفع این ضایعات نیازمند هزینه می‌باشد و نیز به دلیل داشتن مقادیر بالایی از ترکیبات فنولی، خطر جدی برای محیط زیست بشمار می‌روند. وجود ترکیبات فنولی در فاضلاب‌های کارخانجات مواد غذایی از جمله کارخانجات آبمیوه‌سازی، موجب ایجاد اثرات زیان‌آور در گیاهان و جانوران منطقه دفع این فاضلاب‌ها شده است. علاوه بر آن ترکیبات فنولی باعث کاهش حاصلخیزی خاک نیز می‌گردد [۲].

در طی حرارت‌دهی روغن‌های گیاهی، برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها دستخوش تغییر می‌گردند. افزایش عدد اسیدی و پروکسید، کاهش پایداری اکسیداسیونی، تغییر در

۱۰ دقیقه، جذب در طول موج ۳۵۰ نانومتر با محلول موجود در لوله آزمایش دوم صفر و جذب محلول موجود در لوله آزمایش اول اندازه‌گیری شد. با استفاده از رابطه (۱) عدد آنیزیدین محاسبه شد:

$$\text{عدد آنیزیدین} = \frac{25 \times (1.2AS - AB)}{W}$$

در رابطه (۱)، AS میزان جذب محلول حاوی نمونه و p - آنیزیدین، AB میزان جذب محلول حاوی نمونه خالص و W وزن نمونه بر حسب گرم می‌باشد.

۲-۴- پایداری در مقابل اکسیداسیون

زمان پایداری با استفاده از رنسیمت مدل Metrohem، برای ۱۰ گرم نمونه و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد اندازه‌گیری گردید. زمان پایداری روغن بر حسب ساعت در ۱۱۰ درجه سانتی گراد گزارش شد [۶].

۲-۵- اندازه گیری توکوفرول‌ها

۵ میلی‌گرم نمونه توزین شد و ۱ سی‌سی هگزان به آن اضافه گردید. سپس رقت ۰٫۱، تهیه و ۲۰ میکرولیتر به دستگاه کروماتوگرافی تزریق شد. اندازه‌گیری میزان توکوفرول در نمونه‌های روغن، با استفاده از دستگاه HPLC ساخت شرکت KNAUER آلمان انجام شد. به این منظور ستون ۵- LICHROSORB SI ۶۰ با ابعاد ۲۵۰mm × ۴/۶ mm و اندازه ذرات ۵ μm، پمپ ۱۰۰۰ KNAUER و دتکتور فلورسنس RF- KNAUER۵۵۱ مورد استفاده قرار گرفت. فاز متحرک ترکیبی از n- هگزان: ایزوپروپانول (۶:۹۴) انتخاب شد. سرعت جریان فاز متحرک ۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. بر اساس زمان ماند α- توکوفرول ترکیبات توکوفرولی در نمونه مشخص گردید [۷].

۲-۶- اندازه گیری پلی فنول

برای اندازه‌گیری پلی‌فنول‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ابتدا نیاز به استخراج پلی‌فنول‌ها از نمونه می‌باشد. سپس محلول‌های کافئیک اسید، کربنات سدیم و فولین تهیه شده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر میزان پلی‌فنول‌ها اندازه‌گیری گردیدند.

برای استخراج پلی‌فنول‌ها از روغن، ۱۰ گرم روغن در ۵۰ میلی‌لیتر هگزان حل و به داخل دکانتور منتقل شد. ۶۰ میلی‌لیتر متانول آبی ۶۰٪ تهیه و در ۳ نوبت متوالی (در هر نوبت ۲۰

بعد از سرد شدن در دسیکاتور، نمونه‌ها در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد تا زمان آزمایش نگهداری گردیدند.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمایش‌های مربوط به عدد اسیدی، عدد پروکسید، عدد آنیزیدین، پایداری اکسیداسیونی، میزان توکوفرول‌ها، میزان پلی‌فنول‌ها، اندازه‌گیری کلروفیل و در نهایت میزان کاروتنوئید موجود در نمونه‌ها انجام پذیرفت.

۲-۱- اندازه گیری عدد اسیدی

عدد اسیدی نمونه‌ها مطابق روش AOAC (۲۰۰۵) انجام گرفت [۵]. ابتدا ۱۰ گرم نمونه توزین شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط کلروفورم- اتانول به نسبت ۱:۱ به آن اضافه شده و با سود ۰/۱ نرمال تا ظهور رنگ صورتی روشن تیترا شد. سپس عدد اسیدی بر حسب درصد اسید اولئیک محاسبه شد.

۲-۲- اندازه گیری عدد پروکسید

عدد پروکسید بر اساس روش AOCS شماره ۹۶۵/۳۳ اندازه‌گیری شد [۵]. ابتدا ۳۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک-کلروفورم به نسبت ۲:۳ به همراه ۰/۵ میلی‌لیتر محلول یدید پتاسیم اشباع به ۵ گرم نمونه اضافه شده و به مدت یک دقیقه در تاریکی نگهداری شد. بعد از گذشت یک دقیقه ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر به همراه ۰/۵ میلی‌لیتر شناساگر نشاسته ۱٪ به نمونه فوق اضافه شد تا رنگ آبی در صورت وجود پروکسید در نمونه ظاهر شود. تیتراسیون توسط تیوسولفات سدیم ۰/۰۱ نرمال تا زمان ناپدید شدن رنگ آبی انجام گرفت و سپس عدد پروکسید محاسبه شد.

۲-۳- عدد p-آنیزیدین

عدد p-آنیزیدین یا آنیسیدین عبارت از جذب محلول ۱ گرم روغن یا چربی حل شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر ایزواکتان حاوی p-آنیزیدین می‌باشد. ابتدا برای تهیه محلول p-آنیزیدین ۲۵ درصد، ۲۵ گرم از p-آنیزیدین در ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید استیک گلاسیال حل شد. سپس ۱ گرم نمونه داخل بالون ژوژه توزین و با ایزواکتان حل شده و به حجم رسانیده شد. از ایزواکتان به عنوان شاهد برای صفر کردن جذب استفاده شد. جذب محلول حاوی نمونه بوسیله اسپکتروفتومتر در طول موج ۳۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس به میزان ۵ میلی‌لیتر از محلول آماده شده حاوی نمونه به یک لوله آزمایش منتقل و ۱ میلی‌لیتر از p-آنیزیدین آماده شده، به آن اضافه شد. به لوله آزمایش دوم ۵ میلی‌لیتر ایزواکتان و ۱ میلی‌لیتر p-آنیزیدین ریخته شد. بعد از

در رابطه (۳)، ۲۰۰۰ ضریب خاموشی برای لوتئین (ترکیب عمده از گروه کاروتنوئید) و d ضخامت سل می‌باشد.

۲-۹- طرح آماری

آزمایش‌ها در سه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت و داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS تجزیه و تحلیل شدند. مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن با سطح احتمال خطای ۵٪ انجام گرفت. رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

در بررسی پروفیل اسیدهای چرب روغن هسته انگور خریداری شده مشخص شد که بیشترین اسید چرب موجود در این روغن مربوط به اسید لینولئیک با ۷۱/۵٪ می‌باشد. سپس به ترتیب اسید اولئیک به مقدار ۱۹/۲٪، اسید پالمیتیک ۸/۴٪، اسید استئاریک (۴/۷٪) و اسید لینولنیک به مقدار ۰/۵٪ وجود داشته است که این نتایج مطابق با پروفیل اسید چرب روغن هسته انگور خالص می‌باشد [۵].

۳-۱- عدد اسیدی

با افزایش مدت زمان حرارت‌دهی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، عدد اسیدی روغن هسته انگور به طور معنی‌داری ($P < ۰/۰۵$) افزایش یافت (شکل ۱)، که با نتایج بدست آمده در مورد حرارت‌دهی ۵ نوع مختلف روغن زیتون توسط کاسال و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت دارد [۴]. افزایش در اسیدیته نشانگر هیدرولیز و آزاد شدن اسیدهای چرب است. دما و فشار بالا هیدرولیز آبی را تسریع می‌نماید. بنابراین افزایش تدریجی عدد اسیدی طی اعمال حرارت دور از انتظار نیست. طبق استاندارد ۲۱۰ کدکس (۱۹۹۹) [۹]، حداکثر عدد اسیدی روغن‌های بکر قبل از حرارت‌دهی ۰/۳٪ و روغن‌های گیاهی تصفیه شده، قبل از اعمال حرارت، حداکثر ۰/۱٪ است. همچنین بر طبق استاندارد ملی شماره ۴۱۵۲، حداکثر عدد اسیدی برای روغن‌های گیاهی مخصوص سرخ کردن ۰/۲ می‌باشد [۱۰].

میلی‌لیتر) به داخل دکانتور اضافه گردید. در هر نوبت، محتویات داخل دکانتور به مدت ۲ دقیقه بطور کامل هم زده شد. بعد از ساکن شدن دکانتور، فاز متانولی حاوی پلی‌فنول در قسمت پائین دکانتور و فاز هگزان حاوی روغن در قسمت بالای دکانتور جمع گردید. سه استخراج متوالی با هم مخلوط و با تبخیر کننده دوار در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به حالت کاملاً خشک تبخیر شد. باقیمانده در یک میلی‌لیتر متانول حل و در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد تا زمان آزمایش نگهداری شد.

سپس غلظت پلی‌فنول‌های کل توسط معرف فولین تعیین شد. از هر یک از نمونه‌های عصاره الکلی استخراجی مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری ریخته، مقدار ۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰/۵ میلی‌لیتر معرف فولین اضافه شد. پس از ۳ دقیقه مقدار یک میلی‌لیتر محلول کربنات سدیم اشباع به هر یک از بالن‌ها اضافه و پس از مخلوط شدن، با آب مقطر به حجم رسیده و رقیق شد. میزان جذب نمونه‌ها پس از یک ساعت در طول موج ۷۲۵ نانومتر در مقابل شاهد خوانده شد [۸].

۲-۷- اندازه گیری کلروفیل

برای اندازه‌گیری کلروفیل ۷/۵ گرم روغن در یک بالن حجمی توزین و با سیکلوهگزان به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد. جذب بوسیله اسپکتروفوتومتر در ۶۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. مقدار کلروفیل طبق رابطه (۲) محاسبه می‌گردد.

(میلی گرم در کیلوگرم روغن) = مقدار کلروفیل

$$\frac{A_{670} \times 10^6}{613 \times 100 \times d}$$

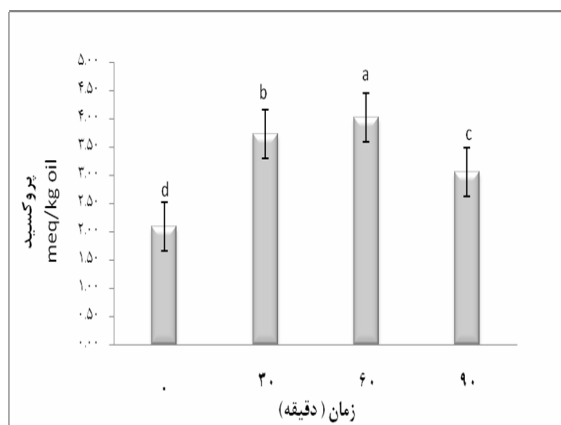
در رابطه (۲)، ۶۱۳ ضریب خاموشی برای فتوفیتین (ترکیب عمده از گروه کلروفیلی) و d ضخامت سل می‌باشد.

۲-۸- اندازه گیری کاروتنوئید

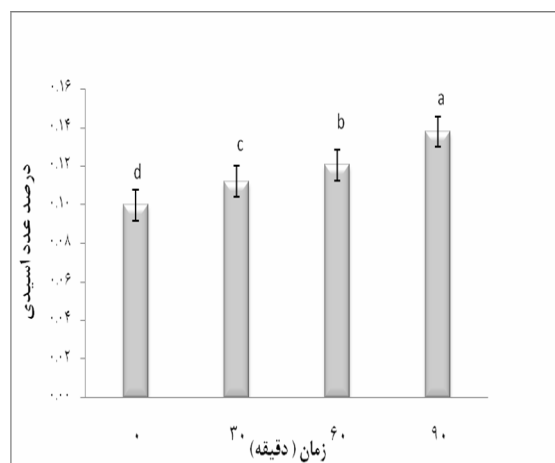
۷/۵ گرم روغن در یک بالن حجمی توزین و با سیکلوهگزان به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد. جذب بوسیله اسپکتروفوتومتر در ۴۷۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید. مقدار کاروتنوئید طبق رابطه (۳) بدست می‌آید.

= مقدار کاروتنوئید (میلی گرم بر کیلوگرم روغن)

$$\frac{A_{470} \times 10^6}{2000 \times 100 \times d}$$



شکل ۲ تغییرات عدد پروکسید در روغن هسته انگور نسبت به زمان حرارت‌دهی



شکل ۱ تغییرات عدد اسیدی روغن هسته انگور نسبت به زمان حرارت‌دهی

در شکل (۳) تغییرات عدد آنیزیدین نمونه‌های خالص نسبت به زمان حرارت‌دهی نشان داده شده است. عدد آنیزیدین نمایانگر محصولات ثانویه اکسیداسیون است. مشاهده شد که با کاهش عدد پروکسید، عدد آنیزیدین بطور معنی‌دار ($P < 0/05$) افزایش یافت. این مطلب حاکی از این است که به تدریج با افزایش مدت زمان حرارت‌دهی، محصولات اولیه اکسیداسیون به محصولات ثانویه اکسیداسیون تبدیل شدند. عدد آنیزیدین برای نمونه کنترل ۶/۴۱ بود که مقدار آن بعد از ۶۰ دقیقه حرارت‌دهی به ۱۰/۸۵ و بعد از ۹۰ دقیقه به ۱۸/۰۹ افزایش یافت. یعنی دقیقاً زمانی که عدد پروکسید کاهش می‌یابد (شکل ۳). کاسال و همکاران (۲۰۱۰) تغییرات عدد آنیزیدین را طی حرارت سرخ‌کردن (۱۷۰ درجه سانتی‌گراد) در روغن زیتون بکر مورد مطالعه قرار دادند [۴]. مقدار این عدد قبل از حرارت‌دهی، ۶ و بعد از ۲ ساعت حرارت‌دهی عدد ۳۲ بدست آمد درحالی‌که عدد آنیزیدین در روغن هسته انگور قبل از حرارت‌دهی ۶/۴۱ و بعد از ۹۰ دقیقه اعمال حرارت، ۱۸/۰۹ بدست آمد. بنابراین افزایش عدد آنیزیدین روغن هسته انگور در طی حرارت‌دهی نسبت به روغن زیتون کمتر می‌باشد.

۳-۲- عدد پروکسید و آنیزیدین

در شکل ۲، تغییرات عدد پروکسید نسبت به زمان حرارت‌دهی نشان داده شده است. در طی سرخ کردن مشاهده شد که با گذشت زمان ابتدا عدد پروکسید به تدریج افزایش یافته و پس از سپری شدن ۶۰ دقیقه، کاهش یافت که تمامی این تغییرات در سطح احتمال $P < 0/05$ معنی‌دار بود. از آنجایی‌که عدد پروکسید نشان دهنده محصولات اولیه اکسیداسیون می‌باشد در مراحل اولیه حرارت‌دهی بر مقدار آن افزوده شد ولی با گذشت زمان و تبدیل شدن محصولات اولیه به ثانویه اکسیداسیون، عدد پروکسید کاهش یافت. پروکسیدهای تولیدی ناپایدار بوده و به محصولات ثانویه اکسیداسیونی تبدیل می‌شوند. نتایج سایر محققان نشان می‌دهد که تجزیه پروکسیدها با افزایش دما بیشتر می‌شود و در نتیجه عدد پروکسید روغن در اثر حرارت بالا، کاهش می‌یابد [۱۱].

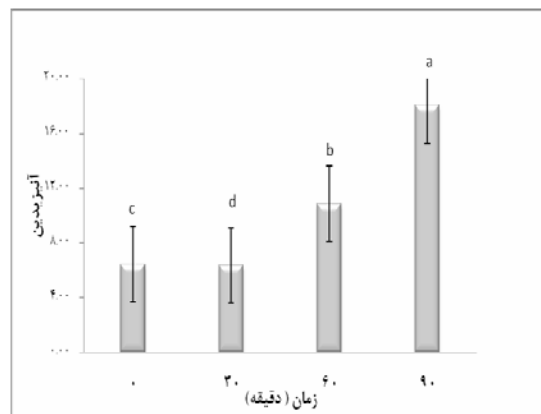
بالاترین میزان عدد پروکسید در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و برابر با ۴ meq/kg oil بدست آمد (شکل ۲). بر اساس استاندارد ملی شماره ۴۱۵۲ حداکثر میزان پروکسید قابل قبول برای روغن‌های گیاهی سرخ‌کردنی ۵ meq/kg oil است [۱۰]. بنابراین عدد پروکسید مربوط به روغن هسته انگور بعد از حرارت‌دهی در محدوده تعیین شده توسط استاندارد ملی بود.

۳-۴- توکوفرولها

بیشترین مقدار توکول در روغن هسته انگور بترتیب مربوط به گاما توکوتری انول، آلفا توکوتری انول و آلفا توکوفرول بود (جدول ۱) که این مطلب با یافته‌های کیم و همکاران (۲۰۰۸)،

حسین و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد [۳ و ۱۲].

با توجه به جدول (۱)، مقدار گاما توکوتری انول در طی اعمال حرارت بطور معنی دار ($P < 0/05$) کاهش یافت که این یافته با نتایج کالوجروپلوس و همکاران (۲۰۰۷)، کاسال و همکاران (۲۰۱۰) و کیم و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت دارد [۳ و ۴ و ۱۳]. با اعمال حرارت تا زمان ۶۰ دقیقه میزان آلفا توکوتری انول در سطح احتمال $P < 0/05$ بطور معنی داری کاهش یافت که این یافته با نتایج کیم و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت داشت [۳]. مقدار آلفا توکوترینول بین زمان‌های ۶۰ و ۹۰ دقیقه تفاوت معنی دار ($P < 0/05$)، نشان نداد. مقدار آلفا توکوفرول نسبت به زمان حرارت‌دهی در روغن خالص بطور معنی دار ($P < 0/05$) کاهش یافت. توکوفرولها در طی حرارت‌دهی اکسید شده و با افزایش زمان حرارت دهی مقدار آنها کاهش می‌یابد. این یافته با نتایج کالوجروپلوس و همکاران (۲۰۰۷)، کاسال و همکاران (۲۰۱۰) و کیم و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت دارد [۳ و ۴ و ۱۳].



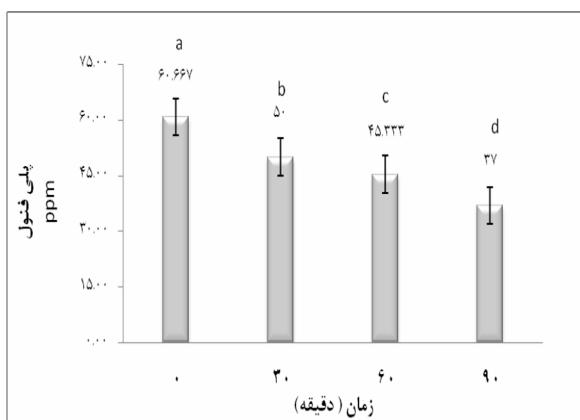
شکل ۳ تغییرات عدد آنتی‌اکسیدان نمونه‌های خالص نسبت به زمان حرارت‌دهی

۳-۳- پایداری در مقابل اکسیداسیون

پایداری اکسیداسیونی روغن هسته انگور در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، ۷/۵ ساعت بدست آمد. مطابق استاندارد ملی شماره ۴۱۵۲، حداقل پایداری اکسیداسیونی برای روغن‌های سرخ‌کردنی صنعتی ۱۴ ساعت و برای روغن‌های سرخ‌کردنی خانگی ۱۰ ساعت می‌باشد [۱۰]. پایداری اکسیداسیونی به دست آمده برای روغن هسته انگور در محدوده استاندارد تعیین شده قرار نگرفت.

جدول ۱ تغییر مقدار توکول‌های مختلف روغن هسته انگور در طی حرارت‌دهی (ppm).

زمان	گاما توکوترینول	آلفا توکوترینول	آلفا توکوفرول
۰ دقیقه (کنترل)	۲۸۶/۳۳±۲/۶ ^a	۱۷۴/۶±۳/۶۷ ^a	۹۰±۱/۷۳ ^a
۳۰ دقیقه	۲۲۶/۱۶±۴/۰۱ ^b	۱۱۹/۶۳±۰/۸۹ ^b	۴۴/۳۹±۱/۱۰ ^b
۶۰ دقیقه	۲۰۷/۸۶±۱/۴۳ ^c	۹۶/۹۱±۱/۴۵ ^c	۲۶/۱۸۵±۰/۱۰ ^c
۹۰ دقیقه	۱۶۲/۶۴±۲/۱۶ ^d	۹۷/۹۳±۲/۶۰ ^c	۲۳/۷۴±۰/۳۶ ^d

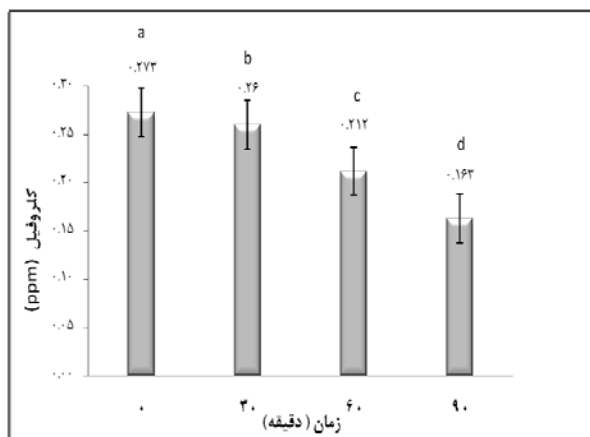


شکل ۴ تغییر مقدار پلی‌فنولها در روغن هسته انگور نسبت به زمان حرارت‌دهی.

۳-۵- پلی‌فنولها

مقدار پلی‌فنول روغن هسته انگور قبل و بعد از حرارت‌دهی اندازه‌گیری شد. در زمان صفر دقیقه (نمونه کنترل)، میزان پلی‌فنولها ۶۰/۶۶۷ ppm بدست آمد که این مقدار، با میزان اندازه‌گیری شده این ترکیبات در روغن هسته انگور توسط بیل و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت داشت [۱۴]. بعد از اعمال حرارت با گذشت زمان میزان پلی‌فنولها بطور معنی دار ($P < 0/05$) کاهش یافت (شکل ۴). پلی‌فنولها نیز مانند توکوفرولها در طی حرارت‌دهی می‌توانند اکسید شوند و به همین دلیل با افزایش زمان حرارت‌دهی مقدار آنها کاهش می‌یابد [۱۵]. این نتیجه نیز با یافته‌های کالوجروپلوس و همکاران (۲۰۰۷)، کاسال و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت داشت [۴ و ۱۳].

کاهش می‌یابد به طوری که در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد خاصیت آنتی‌اکسیدانی فنوفیتین کمتر از کلروفیل می‌باشد [۱۶].



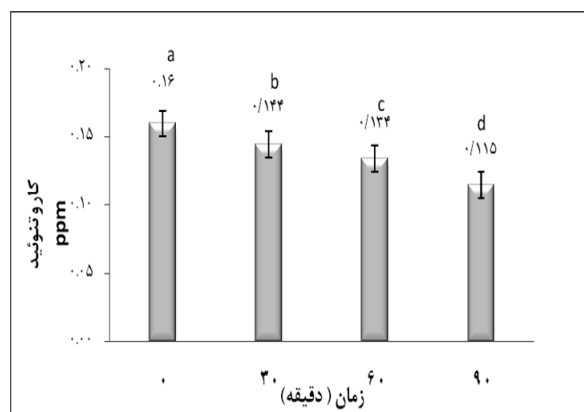
شکل ۶ تغییر مقدار کلروفیل در روغن هسته انگور نسبت به زمان حرارت‌دهی.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از ارزیابی تاثیر حرارت ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روغن هسته انگور را می‌توان به این صورت خلاصه نمود که عدد اسیدی روغن هسته انگور در طی حرارت‌دهی بطور معنی‌داری افزایش یافت که در نتیجه هیدرولیز و آزاد شدن اسیدهای چرب است. در طی حرارت‌دهی، عدد پروکسید نمونه‌ها تا ۶۰ دقیقه بطور معنی‌دار افزایش یافت که در نتیجه اکسیداسیون و افزایش پروکسیدها (محصولات اولیه اکسیداسیون) بود هرچند محصولات اولیه اکسیداسیون ناپایدار بوده و در ادامه حرارت دهی تجزیه شده و موجب کاهش عدد پروکسید شدند. عدد آنیزیدین که نمایانگر محصولات ثانویه اکسیداسیون (محصولات حاصل از تجزیه پروکسیدها) است با تجزیه و کاهش پروکسیدها بطور معنی‌داری افزایش یافت. البته روغن هسته انگور به علت مقدار بالای غیراشباعیت خصوصاً اسید چرب لینولئیک، پایداری اکسیداسیونی بالایی در رنسیمت نشان نداد. بیشترین مقدار توکول در روغن هسته انگور به ترتیب مربوط به گاما توکوترینول، آلفا توکوترینول و آلفا توکوفرول بود. توکوفرول‌ها و پلی‌فنل‌ها در طی حرارت دهی می‌توانند اکسید شوند [۱۵] و به همین دلیل با افزایش زمان حرارت دهی مقدار آنها کاهش یافت. مقدار کاروتنوئیدها و کلروفیل نیز با اعمال حرارت با گذشت زمان بطور معنی‌داری کاهش یافت.

۳-۶- کاروتنوئیدها

میزان کاروتنوئید موجود در روغن هسته انگور قبل و بعد از فرایند حرارت‌دهی اندازه‌گیری شد. مقدار این ترکیبات در صورت اعمال حرارت با گذشت زمان بطور معنی‌داری کاهش یافت ($P < 0.05$) این نتایج با یافته‌های کاسال و همکاران (۲۰۱۰)، سانچزگیمنو و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت دارد [۶۴].



شکل ۵ تغییر مقدار کاروتنوئیدها در روغن هسته انگور نسبت به زمان حرارت‌دهی

رنگ کاروتنوئیدها ناشی از حضور یک سیستم از پیوندهای مضاعف کژوگه می‌باشد. هرچه تعداد این نوع پیوند در مولکول بیشتر باشد، باندهای جذب اصلی به ناحیه با طول موج بیشتر انتقال یافته و در نتیجه رنگ قرمزتر می‌شود. پیوندهای دوگانه معمولاً در کاروتنوئیدهای غذایی از نوع ترانس هستند. هرچه بر تعداد پیوندهای سیس اضافه شود، رنگ روشن‌تر می‌گردد. حرارت یکی از عواملی است که سبب تبدیل پیوندهای ترانس به سیس و کاهش رنگ کاروتنوئیدها می‌شود [۱۱]. بنابراین با اندازه‌گیری میزان کاروتنوئیدها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر، کاهش در مقدار این ترکیبات مشاهده می‌شود.

۳-۷- کلروفیل‌ها

اعمال حرارت ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) در میزان کلروفیل روغن هسته انگور شد (شکل ۶). این نتیجه با یافته‌های سانچزگیمنو و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت داشت. این محققان براین باورند که حرارت باعث می‌گردد کلروفیل اتم منیزیم خود را از دست دهد و تبدیل به فنوفیتین گردد [۶]. در شرایط عادی، فنوفیتین دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری نسبت به کلروفیل می‌باشد ولی در دمای بالای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خاصیت آنتی‌اکسیدانی فنوفیتین

grape seed oil from different grape varieties (*Vitis vinifera* L). *Journal of Lipid Science and Technology* 111: 188-193.

[6] Sanchez-Gimeno A, Negueruela A, Benito M, Vercet A, Oria R. (2008). Some physical changes in Bajo Aragon extra virgin olive oil during the frying process. *Food Chemistry* 110: 654- 658.

[7] Fathi-achachlouei, B. and Azadmard damirchi, S. (2009). Milk thistle seed oil constituents from different varieties in Iran. *Journal of the American oil chemists society*. 86: 643-649.

[8] Gutfinger, T. (1981). Polyphenols in virgin olive oils. *American oil chemistry*. 58: 966-968.

[9] Anonymous. (1999). Food and Agriculture Organization. http://www.fao.org/DOCREP/004/Y2774E/y2774_e04.htm.

[10] Anonymous. (1379). International standard No. 4152. (1379). Frying oils. Institution of standard and industrial researches of Iran.

[11] Deman, J. M. (1990). Principles of Food Chemistry. 2nd edn. Van Nostrand Reinhold. New York.

[12] Hassanein M, Abedel Razeq A. (2009). Chromatographic quantitation of some bioactive minor components in oils of wheat germ and grape seeds produced as by-product. *Journal of Oleo Science* 58: 227-233.

[13] Kalogeropoulos N, Chiou A, Mylona A, Ioannou S, Andrikopoulos N. (2007). Recovery and distribution of natural antioxidants (a-tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after pan-frying of Mediterranean finfish in virgin olive oil. 2007. *Food Chemistry* 100: 509-517.

[14] Bail S, Stuebiger G, Krist S, Unterweger H, Buchbauer G. (2008). Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. *Food Chemistry* 108: 1122-1132.

[15] Gomez-Alonso S, Fregapane G, Salvador M.D, Gordon M. (2003). Changes in phenolic composition and antioxidant activity of virgin olive oil during frying. *Agriculture and food chemistry* 51: 667- 672

[16] Lanfer-Marquez., U, Barros. R., Sinnecker. P. (2005). Antioxidant activity of chlorophylls and their derivatives. *Food Research International*. 38: 885-891.

در مجموع با توجه به نتایج به دست آمده می توان بیان نمود که عدد اسیدی، عدد پروکسید و آنیزیدین روغن هسته انگور بعد از سرخ کردن در ۱۸۰ درجه سانتی گراد، مطابق با استاندارد تعیین شده برای روغن های سرخ کردنی بود [۱۰]. عدد به دست آمده در آزمون پایداری اکسیداسیونی روغن هسته انگور، ۷/۵ ساعت بدست آمد. مطابق استاندارد ملی شماره ۴۱۵۲، حداقل پایداری اکسیداسیونی برای روغن های سرخ کردنی صنعتی ۱۴ ساعت و برای روغن های سرخ کردنی خانگی ۱۰ ساعت می باشد [۱۰] لذا پایداری اکسیداسیونی به دست آمده برای روغن هسته انگور در محدوده استاندارد تعیین شده قرار نگرفت. اگرچه اعداد به دست آمده برای سه فاکتور عدد اسیدی، پراکسید و آنیزیدین روغن هسته انگور بعد از سرخ کردن در محدوده تعیین شده استاندارد ملی قرار گرفت ولی به دلیل ناکافی بودن پایداری اکسیداسیونی، این روغن برای سرخ کردن مناسب شناخته نشد.

ترکیبات آنتی اکسیدانی موجود در روغن هسته انگور از جمله توکوفرول ها، پلی فنول ها، کاروتنوئیدها و کلروفیل ها نیز در طی حرارت سرخ کردن کاهش یافتند و قادر به افزایش پایداری اکسیداسیونی این روغن نشدند. به همین دلیل این روغن برای حرارت دهی کوتاه مدت و برای پخت و پز مناسب بوده ولی روغن مناسبی برای حرارت دهی طولانی مدت و سرخ کردن نمی باشد.

۵- منابع

- [1] Baydar NGk, Ozkan G, Sagdiç O. (2004). Total phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts. *Food Control* 15: 335-339.
- [2] Negro C, Tommasi L, Miceli A. (2003). Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. *Bioresource Technology* 87: 41-44.
- [3] Kim H, Kim S.G, Choi Y, Jeong H, Lee J. (2008). Changes in tocopherols, tocotrienols and fatty acid contents in grape seed oils during oxidation. *American oil chemistry* 85: 487-489.
- [4] Casal S, Malheiro R, Sendas A, Oliveira B, Pereira J. (2010). Olive oil stability under deep-frying conditions. *Food and chemical toxicology* 48: 2972-2979.
- [5] Parado J, Fernandez E, Rubio M, Alvarruiz A, Luis Alonso G. (2009). Characterization of

The effect of frying on some qualitative characteristics of grape seed oil

Rahnemoon, P. ¹, Azadmard-Damirchi, S. ^{2*}, Peygambardust, S. A. ², Hesari, J. ²,
Nemati, M. ³, Zenouzi, A. ⁴

1. M.Sc student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz

2. Associate professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz

3. Associate professor, Department of Pharmaceutical and Food Control, Faculty of Pharmacy, Tabriz University of Medical Sciences

4. Ph.D student, Department of Mechanics of Agricultural Machinery. Agricultural Faculty, Tarbiat Modares University.

(Received: 89/2/23 Accepted: 89/8/8)

Grape seed oil is the vegetable oil which has essential fatty acids such as linoleic acid and antioxidant compounds such as tocopherols and polyphenols. Production and consumption of this oil has gained attention in recent years. Using this oil in diet due to its nutritional properties can have a significant role in health. Therefore, in this research, the effect of frying on some qualitative properties of grape seed oil has been investigated. For this purpose, grape seed oil was heated at 180 °C for 0 (control), 30, 60 and 90 minutes. Then chemical analysis such as acidic value, peroxide, anizidin value, the amount of tocopherol, polyphenols, carotenoides, chlorophyll and oxidation stability were carried out on the oil. The results showed that the acidic value was increased significantly by heating. The peroxide value first was increased and then was decreased significantly by heating. The anizidin value increased significantly as the peroxide value was decreased. The amount of tocopherols, polyphenols, carotenoids and chlorophyll were decreased significantly during the heating process. The results of oxidation stability showed that the grape seed oil has not high oxidation stability against heating.

Keywords: Grape Seed Oil, Frying, Tocopherols, Polyphenols, Oxidative stability

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