تأثیر عصاره میوه بلوط بر پایداری اکسایشی روغن سویا طی فرآیند حرارتی

علی محمدی[۱]، رضا فرهمندفر[۲*]

۱- دانش آموخته گروه علوم و صنایع غذایی، موسسه آموزش عالی خزر محمود آباد، ایران
۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران
(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۲۹)

چکیده

میوه درخت بلوط یکی از فراوانترین میوه‌های جنگلی در ایران است که دارای خواص دارویی و غذایی مهمی می‌باشد. در این پژوهش، عصاره میوه بلوط با استفاده از روش فراصوت و سه حلال شامل آب، آب-اتانول (۱:۱) و اتانول استخراج شد و در سه غلظت (۲۰۰، ۷۰۰ و ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام) با آزمون‌های توانایی مهار رایکال‌های آزاد (DPPH) و پایداری اکسایشی مورد آزمون قرار گرفت. نتایج نشان داد که عصاره استخراجی با حلال آب-اتانول (۱:۱) در غلظت ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام قدرت ضداکسایشی بالاتری را در مقایسه با عصاره حاصل از حلال‌های دیگر و آنتی‌اکسیدان سنتزی BHA داشته است. سپس پایداری اکسایشی روغن سویا حاوی عصاره آب-اتانولی در سه غلظت ۲۰۰، ۷۰۰ و ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام تحت شرایط حرارتی (۱۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد) به مدت ۳۰ ساعت در مقایسه با BHA مورد بررسی قرار گرفت. روغن سویا در بازه‌های زمانی مشخص با آزمون‌های عدد دی‌ان مزدوج، عدد پراکسید، ترکیبات قطبی و کربونیلی مورد پایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که روغن سویا حاوی ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره آبی-اتانولی میوه بلوط نسبت به ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHA طی زمان حرارت دهی، به صورت معنی‌داری از تشکیل ترکیبات پراکسیدی، قطبی، دی‌ان‌مزدوج و کربونیلی در روغن سویا جلوگیری کرده است. بنابراین، عصاره میوه بلوط در روغن‌ها، چربی‌ها و محصولات غذایی دیگر می‌تواند به عنوان ضداکساینده طبیعی در جلوگیری از اکسیداسیون چربی‌ها به کار رود.

کلید واژگان: ضداکساینده، پایداری اکسایشی، روغن سویا، عصاره بلوط

*مسئول مکاتبات: r.farahmandfar@sanru.ac.ir

۱- مقدمه

لیپیدها و روغن‌ها یکی از مهم‌ترین اجزاء تشکیل دهنده مواد غذایی می‌باشند. در این میان اکسایش لیپیدها در مواد غذایی، می‌تواند یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب مواد غذایی در طول فرآوری و انبارمانی از طریق اثرات نامطلوب بر عطر، رنگ، ارزش غذایی و همچنین تولید ترکیبات سمی به شمار آید. یکی از موثرترین راه‌های جلوگیری از اثرات نامطلوب اکسیداسیون در مواد غذایی استفاده از ترکیبات ضداکسایشی است. آنتی‌اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که گسترش بد طعمی و اکسایش را با توسعه زمان پایداری به تأخیر می‌اندازند. آنتی‌اکسیدان‌ها با مکانیسم‌های مختلفی مانند کنترل سوبستراهای اکسایش، کنترل پرواکسیدان و همچنین غیر فعال نمودن رادیکال‌های آزاد سبب به تأخیر انداختن اکسایش لیپیدها می‌شوند [۱]. از طرفی استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی نظیر بوتیل هیدروکسی تولوئن[1]، بوتیل هیدروکسی آنیزول[2] و ترسیو بوتیل هیدروکینون[3] در مواد غذایی به دلیل اثرات مخرب آنها بر سلامت انسان‌ها به مخاطره افتاده است. در سال‌های اخیر، تلاش برای یافتن منابع جدید ضداکسایشی طبیعی بدلیل اثرات سوء ناشی از مصرف آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی گسترش یافته است [۲].

در پژوهشی رامالهو و جورج (۲۰۰۸) تأثیر عصاره رزماری را در پایدارسازی روغن سویا تحت شرایط حرارتی با روغن سویا تصفیه نشده و تصفیه شده بدون ضداکسایندە مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که پایداری اکسایشی در روغن سویا تصفیه شده حاوی عصاره رزماری بیشتر از روغن تصفیه نشده بوده است [۳]. همچنین خصوصیات ضداکسایشی عصاره برگ ریحان در پایدارسازی حرارتی روغن سویا در مطالعه چیرینوس و همکاران (۲۰۱۱) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت ۶۰۰ پی‌پی‌ام از عصاره بیشترین تأثیر را در روند اکسایش روغن سویا نسبت به روغن بدون اکسیداسیون و روغن حاوی TBHQ داشته است [٤]. در تحقیقی دیگر، الاددیونه و ماتیوس (۲۰۱٤) تأثیر سماق کوهی و سیب کوهی را در پایداری اکسایشی روغن کلزا در دماهای ٦٥، ۱۲۰ و ۱۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد با آزمون های پایداری اکسایشی، عدد پراکسید، عدد اسیدی و میزان ترکیبات قطبی کل مورد بررسی قرار دادند. تأثیر عصاره‌ها بر کاهش میزان اکسایش نمونه‌های روغن در دمای ٦٥ درجهٔ سانتی-گراد از روغن بدون ضداکسایندە بهتر بود اما عملکردی ضعیف‌تر از بوتیل هیدروکسی تولوئن داشتند در حالی که در دماهای ۱۲۰ و ۱۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد نسبت به بوتیل هیدروکسی تولوئن موثرتر بودند [٥].

روغن سویا عدد یدی بالا و مقدار اسیدهای چرب اشباع آن کم می‌باشد و حتی در درجه حرارت‌های پائین، کاملاً مایع است. مشکل اصلی در مورد این روغن اسید لینولنیک بالای آن است که روغن را به اکسایش حساس می‌کند و باعث ایجاد طعم و بوی نامطبوع می‌شود. باید متذکر شد که در سرخ کردن صنعتی نباید فقط به اکسایش در هنگام فرآیند توجه شود، بلکه اکسایش روغن در هنگام نگهداری غذای سرخ شده نیز موضوع مهمی است [٦].

بلوط درخت بومی در مناطق معتدله است و در ایران در جنگل‌های مازندران، کردستان، لرستان و کهگیلویه و بویراحمد می‌روید. ارتفاع این درخت در بعضی نواحی تا ۵۰ متر و قطر تنه آن به ۳ متر نیز می‌رسد. برگ‌های درخت بلوط پنجه‌ای و مانند انگشتان دست می‌باشد [۷و۸]. میوه درخت بلوط که به نام بلوط معروف است. در راستای بررسی پتانسیل ضداکسایشی مواد موثره موجود در گیاهان، این مطالعه به ارزیابی خواص ضداکسایشی عصاره‌های مختلف (آبی، اتانولی و اتانولی/آبی حاصل از روش فراصوت) میوه بلوط در مقایسه با ضداکسایندە سنتزی BHA

1. Butylated hydroxytoluene (BHT)
2. Butylated hydroxyanisole (BHA)
3. tert-Butylhydroquinone (TBHQ)

پرداخت و سپس پایداری اکسایشی بهترین عصاره حاصل را بر روغن سویا مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش، میوه بلوط از جنگل‌های بلوط زاگرس جنوبی واقع در استان کهگیلویه و بویراحمد، شهرستان یاسوج تهیه شد. بعد از تمیز نمودن، میوه‌های بلوط (همراه پوسته) در زیر سایه (به مدت ۷۲ ساعت تا رطوبت ۱۰٪) خشک شدند. سپس میوه‌های خشک شده با استفاده از آسیاب پودر شده و از الک با مش ٤٠ عبور داده شدند. در نهایت پودر تولید شده در بسته‌های مقاوم به هوا و رطوبت بسته‌بندی شده و تا انجام آزمایشات بعدی در فریزر ۱۸- درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. روغن سویا تصفیه شده بدون ضداکساینده از مجتمع کشت و صنعت شمال تهیه شده و تا زمان انجام آزمایش در سردخانه و دمای ٤ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

۲-۱- استخراج به روش فراصوت

در این روش از دستگاه فراصوت (مدل Dr.Hielscher ساخت کشور آلمان) برای استخراج استفاده شد. ۲۰ گرم از نمونه بلوط در ارلن کوچکی ریخته شد و پس از افزودن ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال (آب، آب-اتانول (۱:۱) و اتانول) در حمام دستگاه قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز قرار داده شدند. سپس سطح بشر حاوی نمونه و حلال با پارافیلم پوشانده شد تا در حین فرآیند فراصوت، تبخیر حلال آن از بشر تا حد امکان کاهش یابد و پس از پایان عمل استخراج عصاره به دست آمده، توسط کاغذ صافی واتمن یک در یک ارلن دارای وزن ثابت صاف گردید و سپس حلال در دستگاه تبخیرکننده چرخان تحت خلاء کاملا تبخیر گردید [۹].

۲-۲- ارزیابی قدرت ضداکسایشی عصاره میوه بلوط

۲-۲-۱- آزمون مهار رایکال‌های آزاد

در این روش به عنوان ترکیب رادیکالی پایدار از ماده ۲،۲- دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل[1] (DPHH) (سیگما- آلدریچ، آمریکا) به عنوان معرف استفاده شد. اثر مهارکنندگی رادیکال‌های آزاد در طول موج ۵۱۷ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (HACH، آلمان) انجام گرفت. میزان مهار رادیکال‌های آزاد (I%) با استفاده از فرمول زیر گزارش شد [۱۰]:

$$I\% = \frac{(A_{blank} - A_{sample})}{A_{blank}} \times 100 \qquad \text{معادله (۱)}$$

A_{blank} جذب نوری نمونه شاهد فاقد عصاره و A_{sample} میزان جذب نوری نمونه حاوی غلظت‌های مختلف عصاره را بیان می‌کند.

۲-۲-۲- شاخص پایداری اکسایشی

برای تعیین پایداری اکسایشی از دستگاه رنسیمت مدل ۷٤۳ (Metrohm، سوئیس) استفاده شد. برای این منظور، ۳ گرم نمونه روغن در دما ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مورد آزمایش قرار گرفت و سرعت جریان هوا ۱۵ لیتر بر ساعت بود [۱۱].

۲-۳- ارزیابی فعالیت ضداکسایشی عصاره در به تأخیر انداختن اکسیداسیون روغن سویا طی شرایط حرارتی

۲-۳-۱- میزان ترکیبات قطبی کل

ابتدا سلیکاژل ٦۰ به مقدار مورد نیاز در دمای ۱٦۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲٤ ساعت خشک و در همان حالت داغ با آب مقطر به نسبت ۹۵ به ۵ مخلوط و به شدت تکان داده شد و ۲٤ ساعت در دسیکاتور قرار گرفت. جهت انجام این آزمون یک گرم

1. 2,2- Diphenyl-1-picrylhydrazyl

سلیکاژل آماده سازی شده درون ستون کروماتوگرافی ریخته و سپس دو طرف آن با پشم شیشه استریل فشرده شد. مقدار ۰/۵ گرم نمونه روغن در ۵ میلی لیتر تولوئن حل گردید و سپس یک میلی لیتر از آن توسط پیپت بالای ستون ریخته شد. نمونه در ستون طی سه مرحله با حلال شوینده شسته شد. پس از گذشت ۱۵ دقیقه انتهای ستون با ۵۰۰ میکرولیتر تولوئن شسته و پس از تبخیر حلال با آون تحت خلاء در دمای ٤٠ درجه سانتی‌گراد میزان ترکیبات غیر قطبی توزین شد و سپس درصد ترکیبات قطبی کل از رابطه زیر محاسبه گردید [۱۲]:

$$CP = 100 \times \frac{(W_s - W_n)}{W_s}$$ معادله (۲)

CP، W_s و W_n به ترتیب درصد کل ترکیبات قطبی، وزن نمونه و وزن ترکیبات غیرقطبی است.

۲-۳-۲- عدد دی‌ان مزدوج

نمونه‌های روغن به نسبت ۱ به ٦۰۰ توسط هگزان رقیق شدند و جذب آنها در طول موج ۲٤۳ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر خوانده شد و سپس دی‌ان مزدوج توسط فرمول زیر محاسبه گردید [۱۳]:

$$CDV = \frac{A \times 600 \times 1000}{29000}$$ معادله (۳)

A تفاوت جذب بین نمونه و شاهد (بدون ضداکساینده)، عدد ٦۰۰ بیانگر رقت نمونه در هگزان و عدد ۲۹۰۰۰ ضریب ثابتی است.

۲-۳-۳- عدد پراکسید

۰/۱ تا ۰/۲ گرم نمونه روغن، بسته به میزان پراکسایش آن، در لوله‌های آزمایش ۱۵ میلی‌لیتری وزن شد و با ۹/۸ میلی‌لیتر حلال کلروفرم:متانول (به نسبت ۳:۷) مخلوط و به مدت ۲ تا ٤ ثانیه هم زده شد. سپس به ترتیب ۵۰ میکرولیتر محلول تیوسیونات آمونیوم و محلول آهن II اضافه و بعد از اضافه کردن هر کدام به مدت ۲ تا ٤ ثانیه محلول هم زده شد. پس از ۵ دقیقه گرمخانه گذاری در دمای اتاق، جذب نمونه در طول موج ۵۰۰ نانومتر در برابر شاهد تعیین شد. تمامی مراحل این روش زیر نور ملایم و به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت. عدد پراکسید از فرمول زیر محاسبه شد [۱٤]:

$$PV = \frac{(As - Ab) \times m}{55/84 \times W \times 2}$$ معادله (٤)

که A_s، جذب نمونه و A_b جذب شاهد در طول موج ۵۰۰ نانومتر است. m شیب به دست آمده از منحنی کالیبراسیون (٤۰/۸٦ با ضریب تبیین ۰/۹۹) و W وزن نمونه روغن می‌باشد.

۲-۳-٤- عدد کربونیل

نمونه روغن (۰/۱٦ تا ۰/۱۸ گرم) با حلال عاری از ترکیبات کربونیلی به حجم (۱۰ میلی لیتر) رسانیده شد. محلول آلدئید استاندارد (۲ و ٤ دکا دی انال) در غلظت‌های مختلف تهیه گردید. به یک میلی لیتر محلول استاندارد یا محلول نمونه، یک میلی لیتر معرف ۲ و ٤ دی نیتروفنیل هیدرازین اضافه به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ٤۰ درجه سانتی‌گراد گرمخانه‌گذاری شد. پس از خنک شدن به مدت ۱۰ دقیقه، ۸ میلی لیتر محلول ۲ درصد هیدروکسید پتاسیم به آن اضافه و به مدت ۳۰ ثانیه مخلوط گردید. محلول به دست آمده به مدت ۵ دقیقه با سرعت ٤٦۰۰ دور در دقیقه در دمای اتاق سانتریفوژ شد و سپس میزان جذب آن در طول ٤۲۰ موج نانومتر در مقابل شاهدی که همه مواد شیمیایی مورد نظر به جز استاندارد و نمونه مورد نظر را دارا بود، خوانده شد. مقدار عدد کربونیل از فرمول زیر به دست آمد [۱۵]:

$$CV = \frac{A - 0.306752}{100 \times W \times M}$$ معادله (۵)

که A، W، M و CV به ترتیب نشان دهنده میزان جذب نمونه روغن در طول موج ٤۲۰ نانومتر، وزن نمونه به گرم، شیب منحنی استاندارد و عدد کربونیل بر اساس میکروگرم بر مول می‌باشد.

٤-۲- تجزیه و تحلیل آماری

نتایج به دست آمده با استفاده از روش آنالیز واریانس (ANOVA) و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن

(P<۰/۰۵) بر پایه طرح کاملاً تصادفی صورت گرفت. آنالیز آماری با نرم افزار SPSS 21 و کلیه آزمایشات در سه تکرار انجام شد. نمودارهای حاصل در نرم افزار Excel 2013 رسم گردید و مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- قدرت ضداکسایشی عصاره میوه بلوط

۳-۱-۱- آزمون ۲و۲–دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازین

۲و۲–دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازین محلولی بنفش رنگ و سرشار از رادیکال‌های آزاد می‌باشد. در این آزمون با حضور ترکیبات ضداکسایشی در محلول ۲و۲–دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازین، این ترکیبات رادیکال‌های آزاد را جذب کرده و سبب تغییر در رنگ محلول از بنفش به زرد می‌گردد. در نتیجه هرچه قدرت و غلظت این ترکیبات بیشتر باشد، تغییر رنگ بیشتر خواهد بود [۱۶]. نتایج آنالیز واریانس تأثیر عصاره‌های حاصل از حلال های مختلف در غلظت‌های مختلف بر توانایی مهار رادیکال‌های آزاد را معنی‌دار نشان داد (P<۰/۰۵).

در این آزمون از غلظت‌های ۲۰۰، ۷۰۰ و ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام تمامی عصاره‌ها به همراه ضداکسایندهٔ سنتزی BHA (۲۰۰ پی‌پی‌ام) جهت اندازه‌گیری میزان توانایی مهار رادیکال‌های آزاد استفاده شد. نتایج نشان داد که در میان تمامی عصاره‌های موجود، عصاره آب–اتانول در غلظت ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام دارای بالاترین و عصاره آبی دارای کمترین توانایی مهار رادیکال‌های آزاد بود. در کل از بین عصاره‌های مختلف، عصاره آبی عملکرد ضعیف‌تری در ارتباط با توانایی مهار رادیکال‌های آزاد داشت که این امر می‌تواند به دلیل ماهیت قطبی یا غیرقطبی بودن این حلال‌ها برای استخراج ترکیبات باشد. افزایش غلظت ترکیبات فنولی به طور مستقیم میزان توانائی عصاره‌های مختلف را در مهار رادیکال‌های آزاد افزایش می‌دهد. در غلظت‌های بالاتر ترکیبات فنولی به دلیل افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل موجود در محیط واکنش، احتمال اهداء هیدروژن به رادیکال‌های آزاد و به دنبال آن قدرت مهارکنندگی عصاره افزایش می‌یابد. قدرت مهارکنندگی عصاره‌های مختلف به میزان زیادی به تعداد و موقعیت گروه‌های هیدروکسیل و وزن مولکولی ترکیبات فنولی بستگی دارد [۱۷]. در ترکیبات فنولی با وزن مولکولی پائین‌تر، گروه‌های هیدروکسیل راحت‌تر در دسترس قرار می‌گیرند. محققین دیگری نیز توانائی عصاره‌های مختلف گیاهی را در مهار رادیکال‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند. در بررسی انجام شده توسط راکیک و همکاران (۲۰۰۷) دو گونه بلوط کوئرکوس کریس[1] و کوئرکوس روبور[2] از نظر توانایی مهار رادیکال‌های آزاد (DPPH) در غلظت‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت عصاره متانولی از ۱۲/۵ الی ۱۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر درصد مهار رادیکال‌های آزاد به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. همچنین در غلظت‌های بالا، فعالیت مهار رادیکال‌های آزاد عصاره به طور معنی‌دار افزایش نیافت. آنها دلیل این موضوع را وجود ترکیبات آلفا توکوفرولی در عصاره دو واریته بلوط گزارش کردند که سبب می‌شود در غلظت‌های بالاتر خاصیت پروکسیدانی پیدا کند [۱۸]. نتایج این مطالعه با نتایج لیو و یائو (۲۰۰۷)، شوکلا و همکاران (۲۰۰۹) و سان و همکاران (۲۰۱۱) همخوانی داشت. این محققین گزارش نمودند که توانایی مهار رادیکال‌های آزاد DPPH عصاره‌ها، وابسته به غلظت بوده و با افزایش غلظت اثر مهارکنندگی شدت می‌یابد [۱۹–۲۱].

1. Quercus cerris
2. Quercus robur

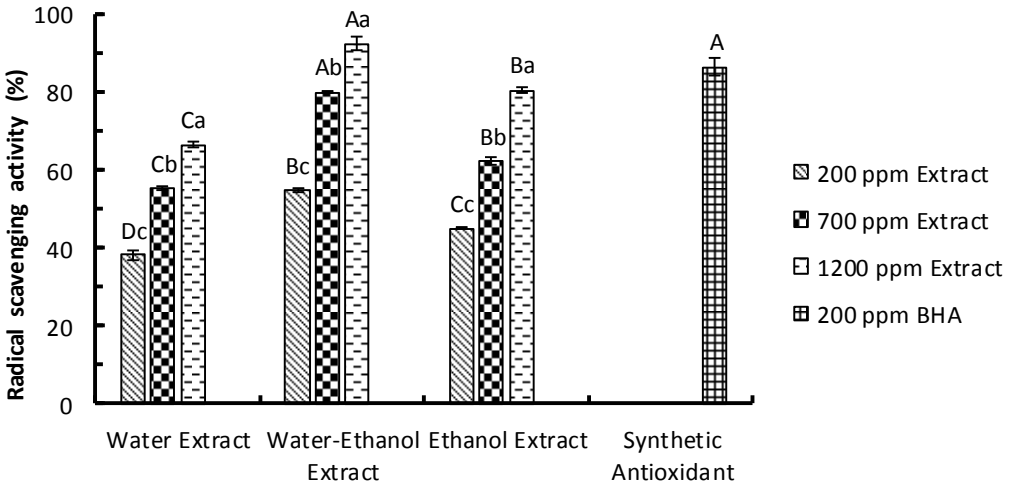

Fig 1 The effect of different solvents on free radical scavenging (DPPH) capacity (Means followed by the same capital letter are different extraction methods and the same lower case letter in different concentrations, do not differ statistically at P>0.05)

۳-۱-۲- آزمون پایداری اکسایشی

آزمون پایداری اکسایشی روش دستگاهی سریع و تکرارپذیری است که پایداری سیستم‌های لیپیدی را تحت شرایط تسریع شده (دماهای بالا و هوادهی) بر حسب اندازه‌گیری میزان اسیدهای آلی فرار ناشی از اکسایش لیپیدها (عمدتا اسید فرمیک) و معرفی کمیتی تحت عنوان شاخص پایداری اکسایشی تعیین می‌نماید. نتایج آنالیز واریانس، تأثیر نوع عصاره با غلظت‌های مختلف را بر میزان شاخص پایداری به طور معنی‌دار نشان داد (P<۰/۰۵) به طوری که عصاره آب- اتانول (۱:۱) در میان تمامی عصاره‌های حاصل در غلظت ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام بیشترین پایداری اکسایشی را دارد و عصاره آبی کمترین میزان پایداری اکسایشی را نشان داده است. به طور کلی با استفاده از این نتایج می‌توان گفت که با افزایش غلظت، میزان دوره القاء روند صعودی به خود گرفت.

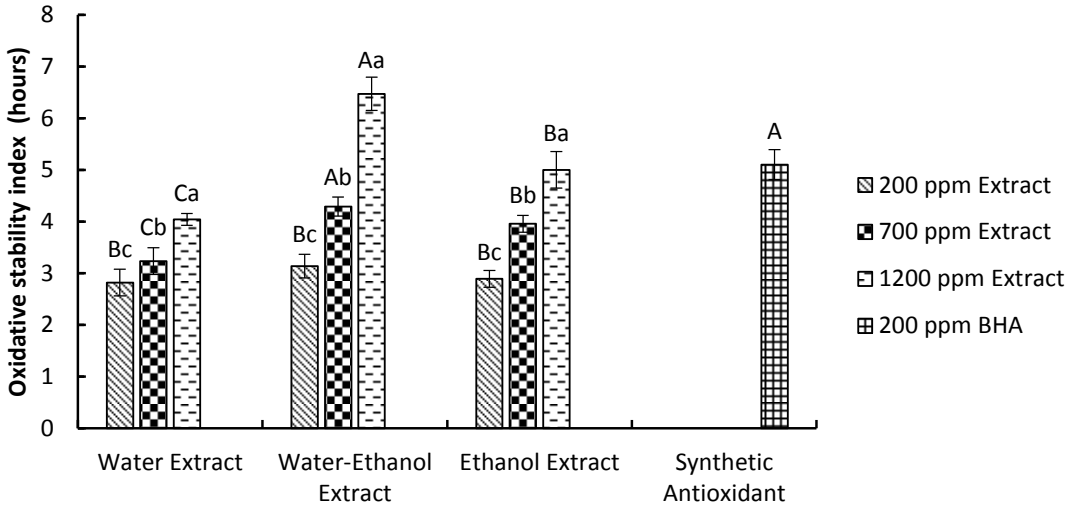

Fig 2 The effect of different solvents on Oil Stability Index (OSI) (Means followed by the same capital letter are different extraction methods and the same lower case letter in different concentrations, do not differ statistically at P>0.05)

شاخص پایداری اکسایشی عصاره‌ها ارتباط مستقیمی به میزان ترکیبات فنولی و توکوفرولی موجود در عصاره‌ها دارد و هر چه میزان این ترکیبات زیست فعال بالاتر باشند، میزان دوره القاء افزایش می‌یابد [۲۱]. مقادیر شاخص پایداری اکسایشی عصاره آب–اتانول با روش فراصوت به طور معنی‌داری بیشتر از سایر عصاره‌ها بود. علت بالا بودن شاخص پایداری اکسایشی در این روش استخراج را می‌توان به علت قطبی بودن حلال و همچنین بالا بودن ترکیبات فنولی دانست که مانند سایر روش‌های ارزیابی فعالیت ضداکسایشی در ارتباط با میزان ترکیبات فنولی می‌باشد. همچنین شاخص پایداری اکسایشی در عصاره استخراجی با حلال آب به طور معنی‌داری کمتر از سایرین بود. علت این امر را می‌توان به ایجاد یک محیط کاملاً قطبی توسط آب و در نتیجه پایین آمدن میزان و نوع ترکیبات فنولی (که با شاخص پایداری در ارتباط مستقیم می‌باشد) نسبت داد [۲۲]. در مطالعه‌ای خصوصیات ضداکسایشی عصاره‌های مختلف گندم سیاه مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج حاکی از آن بود که عصاره متانولی در آزمون پایداری اکسایشی دارای بالاترین شاخص پایداری اکسایشی بوده است [۲۳]. در مطالعه دیگری در سال (۲۰۱٤) توسط الاددیونه و ماتیوس، خصوصیات ضداکسایشی میوه‌های گیاهان تیس و سیب خرچنگی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در آزمون پایداری اکسایشی عصاره گیاه تیس شاخص پایداری اکسایشی بیشتری می‌باشد [۲٤]. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های قدرت ضداکسایشی، عصاره آب– اتانول (۱:۱) به عنوان بهترین عصاره شناخته شد لذا سه غلظت از این عصاره تهیه و به روغن سویا تحت شرایط حرارتی اضافه شد.

۲-۳- آزمون‌های شیمیایی روغن سویا

۳-۲-۱- ترکیبات قطبی

نتایج حاصل از آنالیز واریانس، تغییرات ترکیبات قطبی را در سطح ۵ درصد معنی‌دار نشان داد ($P<۰/۰۵$). ترکیبات قطبی مواد حاصل از تجزیه ترکیبات پراکسیدی یعنی محصولات اولیه و ثانویه اکسیداسیون می‌باشند لذا با اندازه‌گیری این شاخص تا حد زیادی می‌توان به اکسایش روغن‌ها پی برد. در این مطالعه در طول انجام واکنش میزان ترکیبات قطبی روندی صعودی را نشان داد و در میان تمامی تیمارها، روغن حاوی ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره آب–اتانول (۱:۱) میوه بلوط کمترین و نمونهٔ شاهد دارای بالاترین ترکیبات قطبی بوده‌اند. به طور کلی، نتایج حاکی از آن بود که با افزایش میزان غلظت عصاره میزان ترکیبات قطبی موجود در روغن کاهش یافته است. علت این اتفاق آن است که با افزایش غلظت عصاره، میزان ترکیبات ضداکسایشی افزایش یافته و در نتیجه میزان ترکیبات قطبی روغن کاهش بیشتری را نسبت به سایر تیمارهای نشان داده است [۲۵].

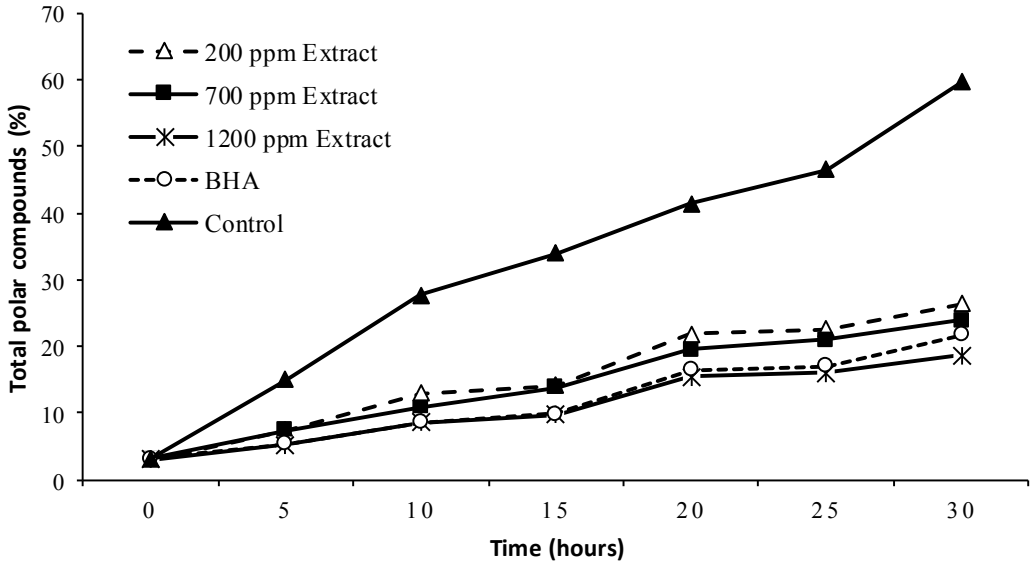

Fig 3 The effect of different concentrations of Oak fruit extract on total polar compounds of soybean oil at 180 °C within 30 hours of thermal process

تصور می‌شود که ترکیبات قطبی موجود در روغن، بیشترین مواد سمی را تشکیل می‌دهند، بنابراین اندازه‌گیری میزان ترکیبات قطبی می‌تواند شاخص مناسبی برای ارزیابی کیفیت روغن‌های سرخ کردنی باشد. بر اساس استانداردهای بین‌المللی چنانچه درصد ترکیبات قطبی در روغن حرارت دیده به بیش از ۲۵ درصد برسد، روغن غیر قابل مصرف تلقی می‌گردد و مدت زمانی که میزان ترکیبات قطبی کل روغن سرخ کردنی به این مقدار برسد تحت عنوان زمان بحرانی خوانده می‌شود [۲۶]. در تحقیقی (۲۰۱٤) عصاره اتانولی رزماری در پایدارسازی حرارتی روغن سویا در مقایسه با ضداکساینده TBHQ مورد بررسی قرار گرفت و با افزایش زمان حرارت‌دهی میزان ترکیبات قطبی افزایش یافت به طوری که این ترکیبات در نمونه حاوی عصاره بسیار کمتر از روغن شاهد بود [۲٦]. در مطالعه‌ای توسط چیرینوس و همکاران در سال ۲۰۱۱، تأثیر عصاره گیاه اینکامونا در غلظت‌های متفاوت بر پایدارسازی روغن سویا مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که با افزایش زمان حرارت‌دهی سیر صعودی در ترکیبات قطبی مشاهده شد. همچنین با افزایش غلظت عصاره میزان ترکیبات قطبی کاهش یافت [۲۷] لذا نتایج این مطالعات با یافته‌های این تحقیق مطابقت دارد.

۳-۲-۲- عدد دی‌ان‌مزدوج

نتایج آنالیز واریانس نشان داد که در میان میانگین عدد دی‌ان‌مزدوج در سطح ۵ درصد، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P<۰/۰۵$). ترکیبات مزدوج حاصل از اکسیداسیون روغن در طی انجام مطالعه روندی صعودی را نشان دادند، اما با افزایش غلظت عصاره آب-اتانول (۱:۱) ترکیبات دی‌ان‌مزدوج روندی کاهشی را نسبت به BHA و نمونه شاهد نشان داد، به طوری که در میان تمامی تیمارهای موجود پس از ۳۰ ساعت حرارت‌دهی، تیمار ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره دارای کمترین میزان و تیمار شاهد دارای بالاترین میزان ترکیبات دی‌ان‌مزدوج بودند. این نتایج با یافته‌های به دست آمده توسط شرایعی و همکاران (۲۰۱۱) در خصوص تأثیر عصاره مغز بنه بر پایداری حرارتی روغن کانولا مطابقت دارد [۲۸].

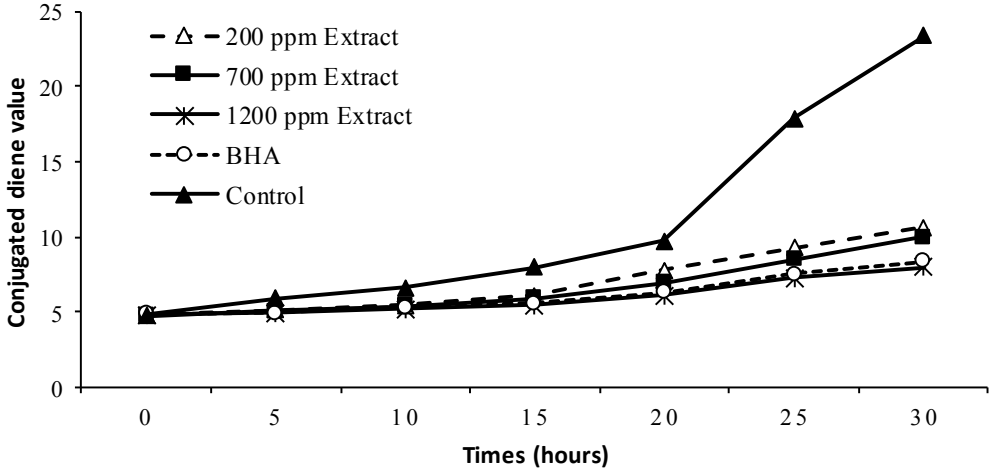

Fig 4 The effect of different concentrations of Oak fruit extract on conjugated diene value of soybean oil at 180 °C within 30 hours of thermal process

وقتی اسیدهای چرب غیراشباع اکسید شوند، جابجایی اتصالات مضاعف اتفاق می‌افتد به طوری که دی‌ان و تری‌ان مزدوج افزایش می‌یابد. مقدار دی‌ان مزدوج با درجه اکسایش رابطه مستقیمی دارد. عدد دی‌ان مزدوج، شاخص مناسبی برای نشان دادن میزان اکسایش لیپیدی است و میزان آن با جذب اکسیژن و تشکیل پراکسیدهای لیپیدی افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای که در سال ۱۹۹۹ بر تأثیر عصاره برگ چای کهنه روی روغن کلزا انجام شد، روغن در غلظت‌های متفاوت تحت تأثیر عصاره طی فرایند حرارتی قرار گرفت و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت عصاره از ۰/۰۲ تا ۰/۲۵ درصد میزان ترکیبات دی‌ان مزدوج کاهش یافت

[۲۹]. در تحقیقی که تأثیر عصاره گیاه آویشن بر پایدارسازی روغن ذرت (۲۰۱۱) را نشان می‌داد با افزایش زمان حرارت‌دهی میزان ترکیبات دی‌ان و تری‌ان مزدوج به صورت خطی افزایش یافت ولی این روند تغییرات به صورت معنی‌داری کمتر از روغن بدون ضداکسایندە بود [۳۰]. این محققان نیز بالا بودن ترکیبات ضداکسایشی (فنولی و توکوفرولی) را با افزایش غلظت عصاره، دلیل کاهش ترکیبات مزدوج در طی مطالعه گزارش کردند.

۳-۲-۳- اندیس پراکسید

نتایج آنالیز واریانس، تأثیر غلظت‌های مختلف عصاره آب- اتانول (۱:۱) بر تغییرات اندیس پراکسید در طی ۳۰ ساعت حرارت‌دهی و دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد را معنی‌دار نشان داد (P<۰/۰۵). بر اساس شکل ۵ از زمان صفر تا ۳۰ ساعت، ترکیبات پراکسیدی در تمامی نمونه‌ها افزایش یافته و یک روند صعودی داشته است. پایین‌ترین میزان میانگین اندیس پراکسید در روغن سویا حاوی غلظت ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره و پس از آن با BHA به دست آمد. بالاترین میزان میانگین شاخص پراکسید مربوط به نمونه شاهد بود. این نتایج با یافته‌های به دست آمده توسط دانا و همکاران (۲۰۰۳) همخوانی داشت [۳۱].

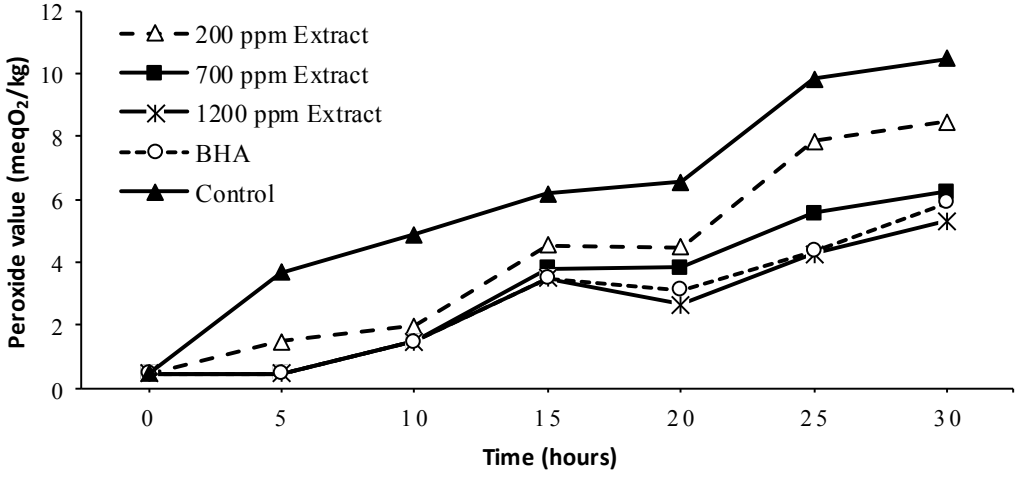

Fig 5 The effect of different concentrations of Oak fruit extract on peroxide value of soybean oil at 180 °C within 30 hours of thermal process

پراکسید به عنوان شاخص اولیه واکنش‌های لیپیدی محسوب می‌شود و با افزایش این ترکیبات، محصولات ثانویه واکنش اکسایش لیپیدی مانند ترکیبات کربونیل، آلدئیدها و دی‌ان مزدوج نیز افزایش می‌یابد بنابراین اندازه‌گیری این شاخص برای اکسایش می‌تواند ضروری باشد [۳۱]. در واقع افزایش در مقدار پراکسید را می‌توان به تشکیل هیدروپراکسید یعنی محصولات اولیه اکسیداسیون نسبت داد. در مطالعه‌ای در سال ۱۹۹۹ تأثیر عصاره برگ چای برای پایدارسازی روغن کلزا در شرایط حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عدد اسیدی در طول انجام واکنش افزایش یافت ولی با افزایش غلظت عصاره، میزان عدد پراکسید روند نزولی به خود گرفت [۲۹]. در مطالعه‌ای (۲۰۰۱) روغن کانولا تحت تأثیر حرارت آون و مایکروویو مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه طی شش روز، روغن کانولا با سه نوع ضداکسایندە BHA، BHT و اسید سیتریک مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که نمونه روغن کانولا حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHA و BHT و نیز ۱۰۰ پی¬پی¬ام اسید سیتریک دارای پایین‌ترین میزان اندیس پراکسید در بین سایر نمونه‌ها بوده‌اند [۳۲].

۳-۲-٤- ترکیبات کربونیل

نتایج آنالیز واریانس، تأثیر غلظت‌های مختلف عصاره آب- اتانول (۱:۱) را بر تغییرات ترکیبات کربونیلی طی ۳۰ ساعت حرارت-دهی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به صورت معنی‌دار نشان داد (P<۰/۰۵). تمامی نمونه‌های روغن مورد بررسی در طی انجام واکنش از لحاظ میزان ترکیبات کربونیلی (آلدئیدها و کتون‌ها)

روندی صعودی را طی نمودند. در میان تیمارهای موجود، نمونه حاوی ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره میوه بلوط کمترین میزان و تیمار شاهد دارای بالاترین میزان ترکیبات کربونیلی بودند (شکل ٦). این نتایج با یافته‌های به دست آمده از تأثیر عصاره تخم کدو تنبل و روغن زیتون بر پایداری حرارتی روغن کانولا توسط گوهری اردبیلی و همکاران (۲۰۱۰) و تأثیر عصاره سبوس برنج و کنجد بر پایداری حرارتی روغن کانولا توسط فرهوش و اسماعیل زاده کناری (۲۰۰۹) مطابقت دارد [۳۳و۳٤].

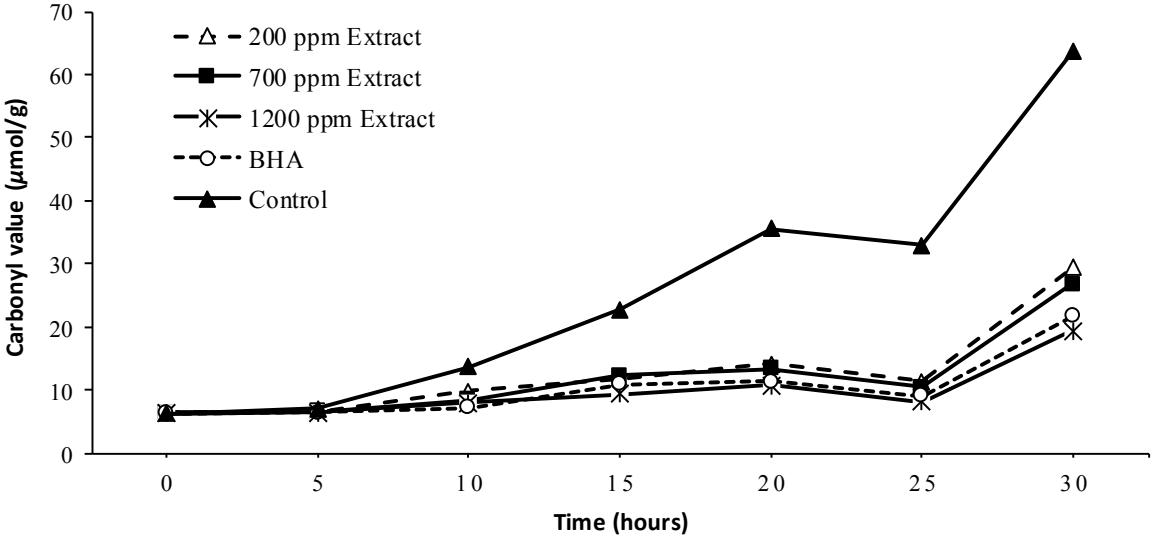

Fig 6 The effect of different concentrations of Oak fruit extract on carbonyl value of soybean oil at 180 °C within 30 hours of thermal process

ارزیابی کیفیت روغن‌های سرخ‌کردنی بر اساس ترکیبات کربونیل حائز اهمیت زیادی است زیرا این ترکیبات غالباً در بروز طعم‌های تند و ناخوشایند شرکت نموده و ارزش تغذیه‌ای مواد غذایی سرخ شده را کاهش می‌دهند. بررسی‌ها نشان داده است عدد کربونیل در طول فرآیند سرخ کردن به صورت خطی با میزان ترکیبات قطبی تغییر می‌کند. از این رو، حد قابل قبول ۲۵ درصد برای ترکیبات قطبی و ۵۰ میکرومول بر گرم برای عدد کربونیل نسبت داده شده است [۳۵و۳٦]. آلدئیدها و کتون‌ها از جمله مهمترین محصولات اکسایش لیپیدها هستند که پایدارتر از ترکیبات پراکسیدی می‌باشند و موجب بروز بدطعمی در روغن-های خوراکی اکسیده می‌شوند [۳٦]. در مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۹ اثر روغن سبوس برنج و کنجد جهت پایدارسازی حرارتی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روغن کانولا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که افزودن ۰۳/ درصد روغن سبوس برنج و ۰۳/ درصد روغن کنجد دارای کمترین میزان عدد کربونیل در بین سایر نمونه‌های تیمار شده بعد از ۲٤ ساعت حرارت‌دهی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و مطابق با نتایج حاضر با افزایش غلظت عصاره‌ها میزان ترکیبات کربونیلی کاهش معنی‌داری را نشان دادند [۳۳].

٤- نتیجه‌گیری

امروزه با توجه به سرطان‌زایی ضداکسایندهای سنتزی و لزوم کاهش مصرف آنها، استفاده از محصولات حاوی ضداکسایندهای طبیعی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در مطالعه حاضر، اثر ضداکسایشی عصاره بلوط جهت جلوگیری از اکسایش روغن سویا مورد مطالعه قرار گفت. عصاره استخراجی با حلال آب-اتانول (۱:۱) در غلظت ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام قدرت ضداکسایشی بالاتری را در مقایسه با عصاره حاصل از حلال‌های دیگر و آنتی‌اکسیدان سنتزی BHA داشت و در نهایت نتایج این مطالعه نشان داد عصاره ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام بهترین عملکرد را در بین سایر نمونه‌ها

جهت پایدارسازی روغن سویا از لحاظ تشکیل ترکیبات پراکسیدی، قطبی، دی‌ان‌مزدوج و کربونیلی تحت شرایط حرارتی (۱۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد) داشته است. به طور کلی می‌توان گفت که می‌توان از عصاره میوه بلوط به عنوان نگهدارنده طبیعی در روغن سویا به جای ضداکسایندههای سنتزی استفاده نمود.

۵- منابع

[1] Wsowicz, E., Gramza, A., Hes, M., Jeleñ, H.H., Korczak, J. and Malecka, M. 2004. Oxidation of lipids in food. Polish Journal of food and nutrition sciences, 13(54), 87-100.

[2] Shahidi, F. and Naczk, M. 2003. Phenolics in food and nutraceuticals. CRC press.

[3] Ramalho, V.C. and Jorge, N. 2008. Antioxidant action of rosemary extract in soybean oil submitted to thermoxidation. Grasas y aceites, 59(2), 128-131.

[4] Chirinos, R., Huamán, M., Betalleluz-Pallardel, I., Pedreschi, R. and Campos, D. 2011. Characterisation of phenolic compounds of Inca muña (Clinopodium bolivianum) leaves and the feasibility of their application to improve the oxidative stability of soybean oil during frying. Food chemistry, 128(3), 711-716.

[5] 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.

[6] Rudnick, L.R. 2006. Synthetic, mineral oils and bio-based lubricants. Chemistry and Technology, CRC Taylor and Francis, Boca Raton New York London.

[7] Mirabolfathy, M. 2013. Outbreak of charcoal disease on Quercus SPP. and Zelkova Carpinifolia trees in forests of Zagros and Alborz mountains in Iran. Iranian Journal of Plant Pathology, 49(2), 77-79.

[8] Nikrooze, L., Jafari Barmak, M., Naghmachi, M. and Dehghani, N. 2013. Study of Jaft aqueous extract and silver sulfadiazine on burn healing in male rat. Armaghane danesh, 18(2), 107-114.

[9] Albu, S., Joyce, E., Paniwnyk, L., Lorimer, J.P. and Mason, T.J. 2004. Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from Rosmarinus officinalis for the food and pharmaceutical industry. Ultrasonics sonochemistry, 11(3), 261-265.

[10] Udayaprakash, N.K., Ranjithkumar, M., Deepa, S., Sripriya, N., Al-Arfaj, A.A. and Bhuvaneswari, S. 2015. Antioxidant, free radical scavenging and GC–MS composition of Cinnamomum iners Reinw. ex Blume. Industrial Crops and Products, 69, 175-179.

[11] Farhoosh, R. 2007. The effect of operational parameters of the Rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf-life prediction of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 84(3), 205-209.

[12] Schulte, E. 2004. Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. European Journal of Lipid Science and Technology, 106(11), 772-776.

[13] Fathi, A., Sahari, M.A., Barzegar, M. and Naghdi Badi, H. 2013. Antioxidant activity of Satureja hortensis L. essential oil and its application in safflower oil. Journal of Medicinal Plants, 1(45), 51-67.

[14] Shantha, N.C. and Decker, E.A. 1994. Rapid, Sensitive, Iron-Based Spectrophotometric Methods for Determination of Perorlride Values of Food Lipids.

[15] Endo, Y., Li, C.M., Tagiri-Endo, M. and Fujimoto, K. 2001. A modified method for the estimation of total carbonyl compounds in heated and frying oils using 2-propanol as a solvent. Journal of the American Oil Chemists' Society, 78(10), 1021-1024.

[16] Singh, S. and Singh, R.P. 2008. In vitro methods of assay of antioxidants: an overview. Food reviews international, 24(4), 392-415.

[17] Sharififar, F., Dehghn-Nudeh, G. and Mirtajaldini, M. 2009. Major flavonoids with antioxidant activity from Teucrium polium L. Food Chemistry, 112(4), 885-888.

[18] Rakić, S., Petrović, S., Kukić, J., Jadranin, M., Tešević, V., Povrenović, D. and Šiler-Marinković, S. 2007. Influence of thermal treatment on phenolic compounds and antioxidant properties of oak acorns from Serbia. Food Chemistry, 104(2), 830-834.

during frying. Food chemistry, 128(3), 711-716.
[28] Sharayei, P., Farhoosh, R., Poorazrang, H. and Khodaparast, M.H.H. 2011. Effect of bene kernel oil on the frying stability of canola oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 88(5), 647-654.
[29] Zandi, P. and Gordon, M.H. 1999. Antioxidant activity of extracts from old tea leaves. Food Chemistry, 64(3), 285-288.
[30] Karoui, I.J., Dhifi, W., Ben Jemia, M. and Marzouk, B. 2011. Thermal stability of corn oil flavoured with Thymus capitatus under heating and deep□frying conditions. Journal of the Science of Food and Agriculture, 91(5), 927-933.
[31] Dana, D., Blumenthal, M.M. and Saguy, I.S. 2003. The protective role of water injection on oil quality in deep fat frying conditions. European Food Research and Technology, 217(2), 104-109.
[32] Vieira, T.M. and Regitano-d'Arce, M.A. 2001. Canola oil thermal oxidation during oven test and microwave heating. LWT-Food Science and Technology, 34(4), 215-221.
[33] Farhoosh, R. and Kenari, R.E. 2009. Anti-rancidity effects of sesame and rice bran oils on canola oil during deep frying. Journal of the American Oil Chemists' Society, 86(6), 539-544.
[34] Ardabili, A.G., Farhoosh, R. and Khodaparast, M.H.H. 2010. Frying stability of canola oil in presence of pumpkin seed and olive oils. European journal of lipid science and technology, 112(8), 871-877.
[35] Kamal□Eldin, A. 2006. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. European Journal of Lipid Science and Technology, 108(12), 1051-1061.
[36] Farhoosh, R. and Moosavi, S.M.R. 2008. Carbonyl value in monitoring of the quality of used frying oils. analytica chimica acta, 617(1), 18-21.
[19] Liu, Q. and Yao, H. 2007. Antioxidant activities of barley seeds extracts. Food Chemistry, 102(3), 732-737.
[20] Shukla, S., Mehta, A., Bajpai, V.K. and Shukla, S. 2009. In vitro antioxidant activity and total phenolic content of ethanolic leaf extract of Stevia rebaudiana Bert. Food and Chemical Toxicology, 47(9), 2338-2343.
[21] Sun, L., Zhang, J., Lu, X., Zhang, L. and Zhang, Y. 2011. Evaluation to the antioxidant activity of total flavonoids extract from persimmon (Diospyros kaki L.) leaves. Food and Chemical Toxicology, 49(10), 2689-2696.
[22] Samaram, S., Mirhosseini, H., Tan, C.P., Ghazali, H.M., Bordbar, S. and Serjouie, A. 2015. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of oil from papaya seed by response surface methodology: Oil recovery, radical scavenging antioxidant activity, and oxidation stability. Food chemistry, 172, 7-17.
[23] Sun, T. and Ho, C.T. 2005. Antioxidant activities of buckwheat extracts. Food chemistry, 90(4), 743-749.
[24] 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.
[25] Casarotti, S.N. and Jorge, N. 2014. Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil under thermoxidation. Journal of Food Processing and Preservation, 38(1), 136-145.
[26] Casarotti, S.N. and Jorge, N. 2014. Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil under thermoxidation. Journal of Food Processing and Preservation, 38(1), 136-145.
[27] Chirinos, R., Huamán, M., Betalleluz-Pallardel, I., Pedreschi, R. and Campos, D. 2011. Characterisation of phenolic compounds of Inca muña (Clinopodium bolivianum) leaves and the feasibility of their application to improve the oxidative stability of soybean oil

Effect of Oak fruit extract on oxidative stability of soybean oil during the thermal process

Mohammadi, A.[1] , Farahmandfar, R. [2*]

1. Graduated Student of Department of Food Science and Technology, Khazar Institute of Higher Education, Iran
2. Assistant Professor of Department of Food Science and Technology, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University (SANRU), Iran

(Received: 2017/04/30 Accepted:2017/06/19)

Oak tree fruit is one of the most plentiful fruits of the Iranian forest, which has important medicinal and nutritional quality. In this study, the oak fruit was extracted by ultrasonic method and three solvents including water, water-ethanol (1:1) and ethanol and examined by free radical scavenging capacity (DPPH) and oxidative stability at three concentrations (200, 700 and 1200 ppm). The results indicated that the water-ethanol (1:1) extract in 1200 ppm had higher antioxidant capacity in comparison with other solvents and synthetic antioxidant, BHA. Hence, oxidative stability of water-ethanol extracts at three concentrations 200, 700 and 1200 ppm was determined under thermal conditions (180 °C) for 30 hours as compared with BHA. Soybean oil in specific interval was monitored with conjugate diene, peroxide value, total polar and carbonyl compounds. The results revealed that soybean oil samples including 1200 ppm of water-ethanol Oak fruit extract prevented significantly from the formation of peroxides, polar, conjugated diene and carbonyl compounds in soybean oil during the heating time as compared with 200 ppm of BHA. Consequently, Oak fruit extract in oils, fats and other food products can be used as natural antioxidant to prevent lipid oxidation.

Keywords: Antioxidant, Oxidative stability, Soybean oil, Oak extract

* Corresponding Author E-Mail Address: r.farahmandfar@sanru.ac.ir