مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران
سال هشتم، شماره 4، زمستان 1392، صفحات 143-135

بررسی اثرات آنتی‌اکسیدانی عصاره رزماری و چویر در مقایسه با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ بر روند اکسیداسیون روغن حین فرآیند سرخ کردن عمیق

لیلا علیزاده[1]، کوشان نایب زاده[2] ، ریحانه شاهین [1]

1- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، کمیته تحقیقات دانشجویان، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

2- نویسنده مسئول: استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران، پست الکترونیکی: Knayebz@sbmu.ac.ir

تاریخ دریافت: 92/9/24 تاریخ پذیرش: 92/10/30

چکیده

سابقه و هدف: در سال‌های اخیر استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی به علت سمی و سرطان‌زا بودن و محصولات تجزیه‌ای حاصل از آنها محدود شده است. بنابراین مطالعات در خصوص استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به عنوان جایگزین آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این پژوهش اثرات آنتی‌اکسیدانی عصاره رزماری و عصاره چویر در مقایسه با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ، بر اکسیداسیون روغن حین فرآیند سرخ کردن عمیق مورد مقایسه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: روغن مورد استفاده ترکیب (1:1w/w) روغن آفتابگردان به روغن پالم اولئین است. تیمارهای آنتی‌اکسیدانی به کار رفته شامل: 1- روغن حاوی عصاره رزماری به میزان ppm 500 (تیمار RE)، 2- روغن حاوی عصاره چویر به میزان ppm1000(تیمار FE)، 3- روغن حاوی TBHQ به میزان ppm100(تیمارTBHQ) بودند. فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها در غلظت‌های مختلف با استفاده از روش مهار رادیکال آزاد 2 و 2 - دی فنیل 1 - پیکریل هیدرازیل(DPPH) اندازه گیری شد. روند اکسیداسیون و تخریب روغن حین فرآیند سرخ کردن توسط اندازه‌گیری مقدار ترکیبات قطبی کل، اندیس آنیزیدین و پراکسید بررسی شد.

یافته‌ها: در بررسی نتایج حاصل از تست مهار رادیکال آزاد (DPPH)، عصاره رزماری دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی بیشتر از عصاره چویر می‌باشد. نتایج بررسی‌های اندیس پراکسید و ترکیبات قطبی کل نیز نشان داد که در بین سه تیمار آنتی‌اکسیدانی عصاره رزماری به طور قابل ملاحظه‌ای دارای کمترین مقدار این اندیس‌ها و بیشترین فعالیت آنتی‌اکسیدانی است ($p<0/05$). با این وجود تیمار TBHQ کمترین مقدار اندیس آنیزیدین را در مقایسه با سایر تیمارها نشان داد.

نتیجه‌گیری: با در نظر گرفتن اثرات منفی آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی و نیز با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق می‌توان عصاره رزماری را به عنوان جانشینی برای TBHQ پیشنهاد نمود. در حالی که کاربرد عصاره چویر به انجام مطالعات گسترده‌تر نیاز دارد.

واژگان کلیدی: سرخ کردن عمیق، آنتی‌اکسیدان طبیعی، عصاره چویر، عصاره رزماری

• مقدمه

سرخ کردن عمیق یکی از روش‌های قدیمی و محبوب تهیه غذاست،که شامل غو طه ور کردن ماده ی غذایی در روغن داغ با دمای 150°C -190°C در تماس با هوا است (1). این فرآیند باعث تولید ترکیبات طعمی مطلوب و نامطلوب و همچنین باعث تغییر کیفیت روغن و پایداری طعم از طریق واکنش‌هایی مثل اکسیداسیون گرمایی، هیدرولیز و پلیمریزاسیون گرمایی می‌شود (2). سرعت این واکنش‌ها و کیفیت فرآورده‌های سرخ شده به فاکتورهایی مثل جایگزین کردن روغن تازه، حضور آنتی‌اکسیدان‌ها، غلظت اکسیژن، نوع ماده غذایی، نوع روغن مورد استفاده

برای سرخ کردن و شرایط سرخ کردن بستگی دارد (3). اکسیداسیون یکی از مهم‌ترین فرآیندهای تولید رادیکال‌های آزاد در ماده غذایی، سیستم‌های شیمیایی و حتی سیستم‌های زیستی است(4). آنتی‌اکسیدان‌ها از عوامل اصلی خنثی کننده رادیکال‌های آزاد می‌باشند. لذا تأمین ذخایر آنتی‌اکسیدان، به منظور کاهش آثار تنش اکسایشی امری مهم تلقی می‌شود. اثرات جانبی آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی نظیر BHA,BHT و TBHQ در مطالعات مختلف بررسی شده و کاربرد آنها به دلیل سمی و سرطان زا بودن مورد سوال قرار گرفته است(5). برای غلبه بر این مشکلات مطالعات گسترده ای به منظور یافتن محصولات طبیعی دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی انجام شده است(6). آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی فراریت کمتر و پایداری حرارتی بالاتری از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی دارند و همچنین قابلیت پذیرش بالایی داشته و برخی مواقع به عنوان نگهدارنده عمل کرده و باعث کاهش مصرف افزودنی‌ها می‌شوند(7). همچنین علاوه بر افزایش عمر نگهداری محصولات، اثرات سلامت بخشی بر انسان دارند (8).

در میان آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی، رزماری گونه‌ای با اثر آنتی‌اکسیدانی بالاست، که به طور گسترده به عنوان یک ادویه پذیرفته شده است(9). اثرات آنتی‌اکسیدانی رزماری به ترکیبات فنولیک آن شامل: کارنوزول، کارنوزیک اسید، رزمارینیک اسیدو رزمانول مربوط می‌شود(10). گزارش شده است کارنوزیک اسید که فراوان‌ترین ترکیب فنولیک دی ترپن موجود در برگ‌های رزماری است، بیشترین اثر آنتی‌اکسیدانی را در میان سایر ترکیبات فنولیک داراست (11). از طرف دیگر خاصیت ضد میکروبی عصاره رزماری به اثبات رسیده است(12). گیاه چویر با نام علمی Ferulago angulata متعلق به خانواده چتریان و دارای حدود سی وپنج گونه در سراسر دنیا است که حدود هفت گونه از آن در ایران رویش دارد (13). این گیاه که بومی ایران و خاص منطقه غرب است از دیرباز به‌صورت سنتی و با افزودن به مواد لبنی به خصوص روغن، با ایجاد طعم بسیار مطبوع، از فاسد شدن آن جلوگیری و با قراردادن در لابلای گوشت برای مدتی آن را نگهداری می‌نموده اند. در سال 2006 خان احمدی و همکارش، اثرات آنتی‌اکسیدانی گیاه چویر را روی روغن گیاهی مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه عصاره چویر در شش سطح مختلف 2، 1، 0/5، 0/1، 0/02 و 0/01% و نیز اسانس در دوسطح 1 و 0/5% به روغن گیاهی اضافه شد و در انکوباتور 63°C نگهداری و اندیس پراکسید و تیوباربیتوریک نمونه‌ها به صورت روزانه بررسی و نتایج با نمونه کنترلی حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ مقایسه شد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهند که حداقل غلظت عصاره چویر با خاصیت آنتی‌اکسیدانی 0/02% است درحالیکه بهترین ویژگی آنتی‌اکسیدانی مربوط به تیمار حاوی 0/5% عصاره چویر بود که اندیس پراکسید و تیوباربیتوریک این نمونه حتی از نمونه کنترلی نیز کم تر بود همین ویژگی علت انتخاب آن در این مطالعه است(14). یکی از اهداف این تحقیق یافتن آنتی‌اکسیدان مناسب برای محصولات دارای فرآیند حرارتی عمیق است. در این مطالعه سعی بر این است که مقایسه ای بین آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ با عصاره رزماری و چویر صورت پذیرد که در نهایت آنتی‌اکسیدان جایگزین مناسب برای ممانعت از اکسیداسیون در طی فرآیند سرخ کردن عمیق به دست آید.

• مواد و روش‌ها

تهیه مواد شیمیایی: کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در انجام آزمایشات، از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. همچنین عصاره رزماری از شرکت Flavex اسپانیا، خریداری شد.

استحصال عصاره چویر از گیاه چویر: عصاره گیری به روش خیساندن در مخلوطی از اتانول و آب با نسبت 80 به 20 انجام شد. به این منظور گیاه چویر از دامنه‌های رشته کوه زاگرس حوالی منطقه صحنه در استان کرمانشاه جمع آوری گردید، بخش‌های هوایی گیاه جدا شد و پس از خشک شدن به مدت چند روز در سایه و در دمای اتاق ، به کمک آسیاب غلات پودر شد. سپس 100 گرم از پودر چویر به ارلن مایر 2000cc منتقل شد و 135cc آب مقطر و 865cc اتانول 96% روی پودر اضافه گردید و درب ارلن مایر با پارافیلم بسته شد. ارلن به مدت 24 ساعت روی شیکر باقی ماند و سپس صاف گردید، و روی تفاله باقی مانده مجددا حلال به نسبت قبل اضافه شد و طبق روش، 24 ساعت عصاره گیری انجام گرفت. تا سه مرتبه حلال اضافه شد که ماحصل کار حدود 2000cc محلول صاف سبز رنگ بود. عصاره حاصل به کمک تبخیر کننده چرخان در دمای 40°C تغلیظ و در نهایت توسط خشک کن انجمادی (مدل FDB5503 کره) در دمای 70°C- به پودر تبدیل شد و تا زمان استفاده در ظروف غیر قابل نفوذ به هوا در فریزر 18°C- نگهداری شد.

فرآیند سرخ کردن: سرخ کردن با استفاده از یک سرخ کن خانگی انجام شد. روغن مورد استفاده ترکیب (w/w)1:1 روغن آفتابگردان به روغن پالم اولئین بود. آنتی‌اکسیدان‌های عصاره رزماری، عصاره چویر و TBHQ در غلظت‌های زیر به روغن سرخ کردنی اضافه شدند که شامل: 1- روغن حاوی عصاره رزماری به میزان ppm 500 (تیمارRE)،2- روغن حاوی عصاره چویر به میزان 1000ppm(تیمارFE)، 3- روغن حاوی TBHQ به میزان 100ppm(تیمارTBHQ) بودند. نحوه‌ی افزودن آنتی‌اکسیدان‌ها به این صورت بود که ابتدا در یک بشر جداگانه در مقدار کمی از روغن حل گردیده و سپس به روغن کل اضافه می‌شدند. غلظت اپتیمم عصاره‌ها با استناد به مطالعات گذشته و انجام آزمون‌های اولیه نظیر ارزیابی حسی اولیه و تست مهار رادیکال‌های آزاد 2 و ' 2 - دی فنیل 1 - پیکریل هیدرازیل(DPPH) تعیین شد و در مطالعه حاضر به کار برده شد. سیب زمینی‌ها در ابعاد 8cm×0/8cm×0/8cm بصورت خلال در آمده و پس از شستشو به مدت 5 دقیقه قبل از سرخ کردن به وسیله پارچه مخصوص آبگیری می‌شدند. 3 کیلوگرم روغن سرخ کردنی وارد سرخ کن شده و پس از رسیدن به دمای 180°C، خلال سیب زمینی به مقدار 0/5 کیلوگرم به آن اضافه گردید. از هر یک از تیمارهای آنتی‌اکسیدانیRE، FE و TBHQ6 نمونه متوالی با فاصله زمانی 1 ساعته تولید شد، مدت زمان سرخ کردن هر نمونه 6 دقیقه بود. نمونه تولید شده در اولین دوره سرخ کردن به عنوان نمونه زمان صفر در نظر گرفته شد و نمونه‌های بعدی با فاصله زمانی یک ساعته تا پایان 5 ساعت فرآیند سرخ کردن تولید شدند. پس از هر نمونه تولیدی خلال‌های سیب زمینی سرخ شده در فویل آلومینیوم قرار گرفته و پس از سرد شدن تا دمای اتاق در کیسه‌های پلاستیکی 300 گرمی کاملاً بسته در دمای 20°C- برای ارزیابی حسی نهایی نگه داشته شدند. از روغن سرخ کردنی نیز به میزان 200 گرم نمونه گرفته شد. قبل از تولید نمونه ساعت بعد دمای سرخ کن تنظیم می‌گردید. نمونه‌های گرفته شده از روغن سرخ کردنی نیز وارد ظروف تیره شده و در دمای 20°C- برای آنالیزهای بعدی نگهداری شدند. آزمون‌ها بلافاصله پس از تولید نمونه‌ها انجام گردید.

ارزیابی خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها: میزان به دام اندازی رادیکال‌های آزاد 2 و ' 2 - دی فنیل 1 - پیکریل هیدرازیل (DPPH) مطابق با روش Brand-Williams و همکاران انجام شد (15). برای این منظور محلول‌هایی با غلظت‌های 10، 1 و 0/1 % وزنی- حجمی از عصاره‌ها در حلال متانول آماده شدند، سپس 100 میکرولیتر از هریک از غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان را در لوله آزمایش ریخته و به آن 3/9 میلی لیتر معرف DPPH اضافه کرده پس از هم زنی به وسیله همزن الکتریکی به مدت یک ساعت در تاریکی قرار گرفتند تا واکنش انجام پذیرد. بعد از این مدت میزان جذب هریک از نمونه‌ها را در طول موج 517 نانومتر توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل CE 7200) قرائت شد. از فرمول زیر درصد بازدارندگی محاسبه گردید.

$$\%RSA=(A_1 - A_2)\times 100/ A_1$$

که در این رابطه A1 وA2 به ترتیب جذب کنترل و جذب نمونه می‌باشند.

بررسی روند اکسیداسیون: عدد پراکسید با روش تیتراسیون و طبق استاندارد AOCS به شماره Ja 8-87 اندازه‌گیری شد(16). همچنین برای بررسی اندیس آنیزیدین از روش اسپکتروفتومتری و بر طبق استاندارد AOCS به شماره Cd18-90 استفاده شد (اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل CE7200 ساخت انگلستان و در طول موج 530 نانومتر(17). ترکیبات قطبی کل به روش کروماتوگرافی ستونی و برطبق استاندارد AOCS به شماره Cd20-91 اندازه‌گیری شد(18).

آنالیزهای آماری: در این مطالعه هفت دوره زمانی طی 6 دوره سرخ کردن (5 ساعت) و 3 نوع تیمار مختلف وجود داشت.

آنالیز آماری با استفاده از نرم افزار SPSS21 انجام شد. برای آزمون‌های شیمیایی جهت تجزیه وتحلیل آماری از روش تحلیل واریانس اندازه‌های تکراری با ANOVA-GLM براساس حداقل تفاوت معناداری یا LSD جهت بررسی وتعیین معنی‌داری تفاوت میانگین‌های هرنمونه درمراحل زمانی مختلف استفاده شد.

• یافته‌ها

استخراج عصاره:راندمان استخراج عصاره چویر 11 درصد وزنی-وزنی بود.

تست DPPH: درصد بازدارندگی غلظت‌های مختلف عصاره‌ها در جدول 1 نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود عصاره رزماری در غلظت‌های مشابه با عصاره چویر دارای قدرت مهارکنندگی بالاتری است.

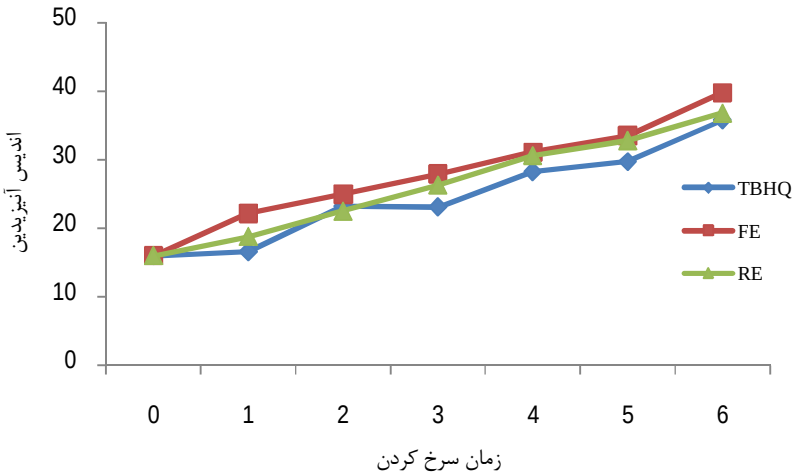
جدول 1. درصد مهار رادیکال‌های آزاد DPPH توسط غلظت‌های مختلف عصاره‌های رزماری و چویر

نوع عصاره	درصد بازدارندگی
عصاره چویر 10%	85[a]
عصاره چویر 1%	43/33[b]
عصاره چویر 0/1%	29/32[c]
عصاره رزماری 10%	99[a]
عصاره رزماری 1%	98/01[a]
عصاره رزماری 0/1%	97/61[a]

*حروف متفاوت کوچک نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بین درصد بازدارندگی غلظت‌های مختلف هر عصاره است (p<0/05).

اندیس پراکسید: انـدیس پراکسـید در تعیـین محصـولات اولیه اکسیداسیون مفید است. در این مطالعه همـان طورکـه در جدول 2 ملاحظه می‌شود، تغییرات اندیس پراکسید برای هر سه تیمـار دارای الگـوی مشخصـی (افـزایش - کـاهش - افزایش) است به طوری که میزان آن پس از اولین دوره سرخ کردن نسبت به روغن زمـان صـفر افـزایش (p<0/05) و در پایان دوره دوم سرخ کردن به صورت ناگهانی کـاهش یافتـه است. روند کاهشی در تیمار عصـاره رزمـاری تـا پایـان دوره چهارم سرخ کردن ادامه مـی‌یابـد و در دوره پـنجم بصـورت معنی‌دار افزایش یافتـه و پـس از آن افـزایش انـدکی نشـان مـی‌دهـد . تیمـار TBHQ بعـد از دوره دوم دارای الگـوی افزایشی ملایمی است که افزایش معنی‌دار آن نیز مربوط بـه دوره پنجم است ولی در تیمار عصاره چویر روند کاهشـی تـا دوره سوم ادامه یافته و در دوره چهارم بـه صـورت معنـی‌دار افزایش یافته و این روند افزایشی ادامه می‌یابد.

اندیس آنیزیدین: تغییـرات انـدیس آنیزیـدین در شـکل 1 نشان داده شده است. به طور کلی اندیس آنیزیدین با افزایش زمان سرخ کردن دارای الگوی افزایشی است. بیشترین میزان افزایش مربوط به تیمار عصاره چویر و کمترین میزان مربوط به تیمار TBHQ بود.



شکل 1. اندیس آنیزیدین تیمارها حین فرآیند سرخ کردن عمیق

جدول 2. اندیس پراکسید (بر حسب میلی اکی والان اکسیژن در کیلوگرم روغن) تیمارها حین فرآیند سرخ کردن عمیق

تیمار	دوره سرخ کردن(ساعت)						
	0	1	2	3	4	5	6
TBHQ	0/32± 0/035^{Aa}	1/55 ± 0/071^{Bd}	0/82 ± 0/035^{Aab}	0/9 ± 0/000^{Ab}	1/12 ± 0/035^{Bbc}	1/2 ± 0/000^{Ac}	1/22 ± 0/035^{Ac}
RE	0/32± 0/035^{Aa}	1/22± 0/035^{Ac}	1/00 ± 0/000^{Bbc}	0/9 ± 0/000^{Ab}	0/87 ± 0/035^{Aab}	1/17 ± 0/035^{Ac}	1/2 ± 0/000^{Ac}
FE	0/32± 0/035^{Aa}	2/95 ± 0/071^{Ce}	1/42 ± 0/035^{Cbc}	1/2 ± 0/000^{Bb}	1/62 ± 0/035^{Cc}	1/95 ± 0/035^{Bcd}	2/00 ± 0/000^{Bd}

* حروف متفاوت بزرگ در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارها است (p<0/05)

** حروف متفاوت کوچک در هر ردیف نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بین دوره‌های سرخ کردن در یک تیمار است (p<0/05)

*** تیمار TBHQ حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ به میزان 100 ppm، تیمار RE حاوی عصاره رزماری به غلظت 500 ppm و تیمار FE حاوی عصاره چویر به غلظت 1000 ppm.

ترکیبات قطبی کل: در این مطالعه همان طور که در جدول 3 نشان داده شده است در تمام تیمارها مقدار ترکیبات قطبی با افزایش زمان سرخ کردن بصورت معنی‌دار افزایش می‌یابد ($p<0/05$). بالاترین مقدار ترکیبات قطبی مربوط به تیمار عصاره چویر است و کمترین میزان مربوط به تیمار عصاره رزماری بود.

ارزیابی حسی: در طی فرآیند سرخ کردن و با افزایش زمان، رتبه ارزیابی حسی برای همه تیمارها به غیر از تیمار عصاره چویر به مرور کاهش می‌یابد (جدول 4). تیمار عصاره رزماری و TBHQ در تمام دوره‌های سرخ کردن این روند مشابه را ادامه می‌دهند و به طور معنی‌داری دارای بالاترین رتبه در همه دوره‌های هستند ($p<0/05$). الگوی تغییرات ارزیابی حسی تیمار عصاره چویر متفاوت بوده به طوری که ابتدا دارای روند افزایشی بوده و سپس روند کاهشی در آن مشاهده شده است.

جدول 3. ترکیبات قطبی کل (بر حسب درصد وزنی) تیمارها حین فرآیند سرخ کردن عمیق

تیمار	دوره سرخ کردن(ساعت)						
	0	1	2	3	4	5	6
TBHQ	$3/55 \pm 0/07^{Aa}$	$4/15 \pm 0/07^{Ba}$	$5/08 \pm 0/028^{Ab}$	$7/27 \pm 0/035^{Bc}$	$9/2 \pm 0/000^{Bd}$	$12/2 \pm 0/141^{Be}$	$13/17 \pm 0/042^{Be}$
RE	$3/55 \pm 0/07^{Aa}$	$3/95 \pm 0/07^{Aab}$	$5/05 \pm 0/07^{Ab}$	$7/15 \pm 0/07^{ABc}$	$8/95 \pm 0/07^{Ad}$	$11/3 \pm 0/141^{Ae}$	$12/62 \pm 0/085^{Af}$
FE	$3/55 \pm 0/07^{Aa}$	$4/2 \pm 0/000^{BCb}$	$5/625 \pm 0/035^{Bc}$	$7/95 \pm 0/07^{Cd}$	$10/95 \pm 0/07^{Ce}$	$13/75 \pm 0/07^{Cf}$	$15/25 \pm 0/07^{Cg}$

* حروف متفاوت بزرگ در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارها است ($p<0/05$)

** حروف متفاوت کوچک در هر ردیف نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بین دوره‌های سرخ کردن در یک تیمار است ($p<0/05$)

*** تیمار TBHQ حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ به میزان 100 ppm، تیمار RE حاوی عصاره رزماری به غلظت 500 ppm و تیمار FE حاوی عصاره چویر به غلظت 1000 ppm.

جدول 4. میانگین تغییرات ارزیابی حسی نمونه‌های سیب زمینی سرخ شده طی شش دوره سرخ کردن

تیمار	دوره سرخ کردن (ساعت)					
	1	2	3	4	5	6
TBHQ	$5/00+0/00^{Bd}$	$5/00+0/00^{Bd}$	$4/67+0/09^{Bcd}$	$4/33+0/21^{Bc}$	$3/50+0/22^{Bb}$	$2/50+0/12^{Ba}$
RE	$5/00+0/00^{Bd}$	$5/00+0/00^{Bd}$	$4/72+0/11^{Bcd}$	$4/33+0/21^{Bc}$	$3/50+0/22^{Bb}$	$2/33+0/21^{Ba}$
FE	$1/00+0/00^{Aa}$	$2/22+0/15^{Ac}$	$3/17+0/17^{Ad}$	$3/39+0/12^{Ad}$	$2/33+0/21^{Ac}$	$1/33+0/00^{Ab}$

* حروف متفاوت بزرگ در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارها در سطح $\alpha=0.05$ توسط آزمون فریدمن Friedman test است.

** حروف متفاوت کوچک در هر ردیف نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بین دوره‌های سرخ کردن در یک تیماردر سطح $\alpha=0.05$ توسط آزمون توسط آزمون من ویتنی و ویلکاکسون می‌باشد

*** تیمار TBHQ حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ به میزان 100 ppm، تیمار RE حاوی عصاره رزماری به غلظت 500 ppm و تیمار FE حاوی عصاره چویر به غلظت 1000 ppm.

• بحث

روند کاهشی اولیه پراکسید در تمام تیمارها به دلیل تجزیه ترکیبات اولیه ناپایدار اکسیداسیون به ترکیبات ثانویه شامل آلدهیدها، کتون‌ها، الکل‌ها و اسیدهای چرب است (19). افزایش عدد پراکسید بعد از روند کاهشی آن در طول زمان سرخ کردن ناشی از شدت یافتن اکسیداسیون با افزایش مدت زمان فرآیند است. در تیمار عصاره رزماری روند افزایشی هیدروپراکسیدها بسیار کند است و حداقل تغییرات پراکسید مربوط به این تیمار بوده که نشان دهنده این است؛ عصاره رزماری به طور مؤثری تشکیل هیدروپراکسیدها را مهار کرده است. Damechki و همکاران (20) و Aksu و همکاران (21) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند. این بررسی‌ها نشان داد که قدرت مهار هیدروپراکسیدها توسط عصاره رزماری بیشتر از TBHQ و قدرت مهار TBHQ نیز بیشتر از عصاره چویر می‌باشد. عدد پراکسید به تنهایی مشخص کننده اکسیداسیون روغن نمی باشد زیرا این عدد شاخصی از وجود محصولات اولیه اکسیداسیون است و تولید محصولات ثانویه را مشخص نمی‌کند. به دلیل تجزیه هیدروپراکسیدها در دمای بالا و تشکیل ترکیبات ثانویه مثل آلدهیدها وجود آزمونی نظیر تعیین اندیس آنیزیدین که شاخصی از توسعه اکسیداسیون می‌باشد ضروری به نظر می‌رسد. این اندیس برای اندازه گیری مقدار ترکیبات ثانویه اکسیداسیون کربونیلی اشباع و غیر اشباع با وزن مولکولی بالا شامل آلفا و بتا – آلکنال‌ها (به طور کلی 2 آلکنال‌ها و 2و 4 آلکا دی ان‌ها) در چربی‌های حیوانی و روغن‌های نباتی به کار می‌رود؛ به طوری که این ترکیبات کربونیلی در روغن با معرف p آنیزیدین تحت شرایط اسیدی واکنش می‌دهند(22). تیمار TBHQ اندیس آنیزیدین کمتری نسبت به دو تیمار دیگر داشت که نشان دهنده تأثیر بیشتر آنتی‌اکسیدان TBHQ در جلوگیری از اکسیداسیون است. همان طور که در شکل 1 نشان داده شده است در مراحل ابتدایی و انتهایی سرخ کردن اختلاف بین مقادیر اندیس آنیزیدین تیمار TBHQ با تیمار عصاره رزماری به صورت قابل ملاحظه کم بوده و هر دو تیمار تفاوت آشکاری با تیمار عصاره چویر دارند. با توجه به پایین بودن اندیس پراکسید تیمار عصاره رزماری نسبت به تیمار TBHQ ، بالاتر بودن اندک اندیس آنیزیدین آن قابل توجیه است.

ترکیبات فرار با این که مهم‌ترین نقش را در کیفیت طعمی روغن‌های سرخ کردنی و غذاهای سرخ شده دارند، ولی در غلظت‌های بسیار کم در این فرآورده‌ها حضور دارند. محصولات تجزیه ای اصلی روغن سرخ کردنی ترکیبات قطبی غیر فرار و دی مرها و پلی مرهای تری آسیل گلیسرول‌ها هستند(23). دی مرها و پلی مرها مولکولهای بزرگ با وزن مولکولی بین 692 تا 1600 دالتون هستند و از گروهای هیدروکسی، اپوکسی، هیدروپراکسی و کربونیل با پیوندهای –C–C–، –C–O–C– و –C–O–O–C– تشکیل می‌شوند (24). تخریب روغن طی سرخ کردن معمولاً با افزایش قطبیت روغن همراه است. به عبارت دیگر میزان ترکیبات قطبی می‌تواند شاخص خوبی برای کیفیت روغن سرخ کردنی باشد (25). ترکیبات قطبی مجموع ترکیبات غیر تری گلیسریدی موجود در روغن است و اسیدهای چرب، آلودگی‌های قلیایی، استرول ها، توکوفرول ها، مونو و دی گلیسریدها، الکل‌ها، آلدهیدها، کتون‌ها و سایر ترکیبات محلول در چربی قطبی‌تر از تری گلیسریدها را در بر می‌گیرد(26). ترکیبات قطبی در سطح ظرف سرخ کن و ماده غذایی در حال سرخ شدن تجمع می‌یابند. تصور می‌شود بیشترین مواد سمی در ترکیبات قطبی روغن قرار دارند(27).

رایج‌ترین روش برای اندازه‌گیری ترکیبات قطبی، شستشوی نمونه مورد نظر در امتداد ستون سیلیسی (کروماتوگرافی ستونی) و جمع‌آوری اولین خروجی ستون و کسر میزان آن از وزن نمونه اولیه است (18). براساس این روش چنانچه روغن سرخ کردنی حاوی بیش از 25 درصد ترکیبات قطبی باشد، غیر قابل مصرف قلمداد می‌گردد . این میزان ترکیبات قطبی به وضوح نشان دهنده فساد روغن سرخ کردنی است. در بسیاری از کشورهای اروپایی تعیین میزان مواد قطبی به عنوان روش استاندارد مرجع برای آزمایش روغن‌های سرخ کردنی که بیش از حد مورد استفاده قرار گرفته‌اند پذیرفته شده است.

در بررسی نتایج حاصل از ارزیابی مقدار ترکیبات قطبی مشخص شد کمترین مقدار آن مربوط به عصاره رزماری است که نشان دهنده تأثیر آنتی‌اکسیدانی بالای آن است. این یافته در سال 2012 نیز توسط Casarott و Jorge نیز بیان شده است(28). به طور کل مقادیر اندیس آنیزیدین و ترکیبات قطبی با افزایش زمان سرخ کردن افزایش می‌یابد، این نتیجه مطابق با مطالعات گذشته بود(29).

در طی فرآیند سرخ کردن و با افزایش زمان، رتبه ارزیابی حسی برای دو تیمار به عصاره رزماری و TBHQ کاهش می‌یابد. علت این امر پیشروی اکسیداسیون و تشکیل مواد مولد طعم و بوی نامطلوب با گذشت زمان است که روی ویژگی‌های حسی محصول اثر منفی دارد. عدم تفاوت معنی‌دار در رتبه حسی بین این دو تیمار نشان می‌دهد که عصاره رزماری مصرفی در این مطالعه خود به تنهایی فاقد بو و طعم نامطلوب بود و این آنتی‌اکسیدان مشابه TBHQ تداخلات طعم با سایر اجزا ندارد و اثر منفی بر ویژگی‌های حسی نمی‌گذارد. همان طور که در جدول 4 ملاحظه شد الگوی تغییرات رتبه ارزیابی حسی در تیمار عصاره چویر نسبت به دیگر تیمارها متفاوت بود. رتبه حسی این تیمار در ابتدا پایین بوده و سپس تا پایان دوره چهارم سرخ کردن افزایش یافته و پس از آن دوباره روند کاهشی داشت. با توجه به پایین بودن غلظت ترکیبات فرار و اندیس آنیزیدین در مراحل اولیه سرخ کردن کم بودن رتبه حسی نمی تواند مربوط به تخریب اکسیداتیو روغن باشد بلکه این بوی تند، طعم نسبتاً تلخ و رنگ تیره تر متعلق به اثر ترکیبات خود عصاره بر ویژگی‌های حسی بود چراکه پس از هر دوره سرخ کردن و جذب این ترکیبات به سیب زمینی‌های سرخ در دوره‌های قبلی شدت اثر آنها کاهش یافته است. دوره کاهشی مرحله دوم نیز همان طور که در سایر تیمارها نیز مشاهده شد به علت پیشروی اکسیداسیون و تشکیل مواد مولد طعم و بوی نامطلوب با گذشت زمان است که روی ویژگی‌های حسی محصول اثر منفی دارد.

در این مطالعه تیمار عصاره چویر (بیشترین مقدار اندیس آنیزیدین) پراکسید و ترکیبات قطبی را نشان داد که این موضوع بیانگر این است که در فرآیند سرخ کردن عمیق عصاره چویر در جلوگیری از اکسیداسیون دارای تأثیر کمتری نسبت به عصاره رزماری و آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ می‌باشد. این نتیجه با یافته‌های حاصل از مطالعات گذشته که در دمای پایین‌تری نسبت به سرخ کردن انجام شده بودند و عصاره این گیاه خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری از TBHQ داشت، مغایر بود (14). در توجیه این مطلب می‌توان اظهار کرد که دمای بالا باعث کاهش فعالیت آنتی‌اکسیدانی این عصاره می‌شود.

نتایج حاصل از این تحقیق مشخص نمود که بعضی از مخلوط‌های آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مانند رزماری را می‌توان به عنوان جانشین آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در روغن به کار برد و علاوه بر حذف آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی، که می‌توانند با تجمع در بافت‌ها و اندام‌ها باعث ایجاد سرطان و تومور شوند، پایداری حرارتی روغن را بدون ایجاد تغییرات نامطلوب افزایش دهد. در حالی که کاربرد عصاره چویر به انجام مطالعات گسترده‌تر نیاز دارد.

• References

1. Saguy IS, Dana D.Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. J Food Eng 2003; 56:143–152.
2. Choe E, Min D. Chemistry of Deep Fat Frying Oils. J Food Sci 2007;72(5):R77-R86.
3. Sa´nchez-Gimeno AC, Negueruela AI, Benito M, Vercet A, Oria R.Some physical changes in Bajo Arago´n extra virgin olive oil during the frying process. Food Chem 2008; 110:654–658.
4. Bubonja-Sonje M, Giacometti J, Abram M. Antioxidant and antilisterial activity of olive oil, cocoa and rosemary extract polyphenols. Food Chem 2011;127(4):1821-7.
5. Wang W, Wu N, Zu Y.G. and Fu Y.J. Antioxidative activity of Rosmarinus officinalis L. essential oil compared to its main components. Food Chem 2008; 108:1019–1022.
6. Proestos C, Boziaris I.S, Kapsokefalou M and Komaitis M. Natural antioxidant constituents from selected aromatic plants and their antimicrobial activity against selected pathogenic microorganisms. Food Technol Biotechnol 2010; 48: 524–529.
7. Pokorný J. Are natural antioxidants better–and safer–than synthetic antioxidants? Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2007;109(6):629-42.
8. Herrero M, Arráez-Román D, Segura A, Kenndler E, Gius B, Raggi MA, et al. Pressurized liquid extraction-capillary electrophoresis-mass spectrometry for the analysis of polar antioxidants in rosemary extracts. J Chromatogr A. 2005;1084(1-2):54-62.
9. Zhang Y, Yang L, Zu Y, ChenX,Wang F and Liu F. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. Food Chem 2010; 118:656–662.
10. Erkan N, Ayranci G and Ayranci E. Antioxidant activities of rosemary (Rosmarinus officinalis L.) extract, blackseed (Nigella sativa L.) essential oil,

carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. Food Chem 2008; 110:76–82.

11. Lee J.H, Shin J.A, Lee J.H, Lee K.T. Production of lipase-catalyzed structured lipids from safflower oil with conjugated linoleic acid and oxidation studies with rosemary extracts. Food Res Int 2004;37(10):967-74.
12. Cadun A, Kisla D, ÇaklI S. Marination of deep-water pink shrimp with rosemary extract and the determination of its shelf-life. Food Chem 2008;109(1):81-7.
13. Sedaghat S, Khossravi M, Masoudi S, Larijani K, Rustaiyan A. Composition of the essential oil of Ferulago angulata (Schlecht.) Boiss. From Iran J Essent Oil Res 2002;14:447-8.
14. Khanahmadi M, Janfeshan K. Study on antioxidation property of Ferulago angulata plant. Asian J Plant Sci 2006;5(3):521-6.
15. Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. Food Sci Technol 1995; 28: 25-30.
16. AOCS (Official Methods and Recommended Practices of the AOCS). Peroxide Value (Ja 8-87). 5 thed2005.
17. AOCS (Official Methods and Recommended Practices of the AOCS). p-Anisidine Value (Cd 18-90). 5th ed2005.
18. AOCS (Official Methods and Recommended Practices of the AOCS). Determination of polar compound in frying fats (Cd 20-91). 5 thed2005.
19. Karakaya S, Şimşek Ş. Changes in Total Polar Compounds, Peroxide Value, Total Phenols and Antioxidant Activity of Various Oils Used in Deep Fat Frying. JAOCS. 2011:1-6.
20. Damechki M, SotiropoulouS and Tsimidou M. Antioxidant and proantioxidant factors in oregano and rosemary gourmet olive oil. Grasas Y Aceites 2001; 52: 207-213.
21. Aksu P and Hishil Y. Investigation of the capacity of supercritical carbon dioxide extract of rosemary antioxidant. Food Congress Ankara, Turkey. 2005.
22. Akoh CC, Min DB. Food lipids : chemistry, nutrition, and biotechnology. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group; 2008.
23. Dobarganes C, Marquez-Ruiz G, Velasco J.Interactions between fat and food during deep frying. Eur J Lipid Sci Technol 2000;102:521–8.
24. Kim IH, Kim CJ, Kim DH. Physicochemical properties of methyl linoleate oxidized at various temperatures. Korean J Food Sci Technol 1999;31:600–5.
25. Innawong B, Mallikarjunan P and Marcy E. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. Lebensm.-Wiss. Technol 2004; 37(1): 35-41.
26 . Melten S , Jafar S , Skyes D and Trigiano M K. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. J AOCS .1994;71(12): 1301-8.
27. Frankel E N and Huang S W. Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with higholeic sunflower oil. J AOCS .1994; 71(3): 255-259.
28. Sabrina Neves C, Neuza J. Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil under thermoxidation. J Food Process Pres 2012; 136-45.
29. Houhoula D, Oreopoulou Vand Tzia C. A Kinetic Study of Oil Deterioration During Frying and a Comparison with Heating. JAOCS.2002; 79(2) 133-7.

Antioxidant effect of rosemary and ferulago extracts and synthetic TBHQ on oil oxidation during deep-frying

Alizadeh L[1], Nayebzadeh K[2], Shahin R[1]*

1- M.*Sc, Students' Research Committee, Graguated in Food Sciences and Food Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran*

2- **Corresponding author: Assistant Prof, Dept. of Food Sciences and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran, E-mail: Knayebz@sbmu.ac.ir*

Received 15 Dec, 2013 **Accepted 20 Jan, 2014**

Background and Objectives: The application of synthetic antioxidants is restricted because of their potentially toxic and carcinogenic decomposition products. Studies on natural antioxidant alternatives to synthetic antioxidants are of immediate importance. The present study compared the antioxidant effects of two natural antioxidants: rosemary extract (RE) and ferulago extract (FE) to synthetic TBHQ antioxidant on oil oxidation during deep frying.

Materials and Methods: A mixture (1:1; w/w) of sunflower and palm olein oil was used in this study. Antioxidant treatments added to the frying oil were 500 ppm RE, 1000 ppm FE, or 100 ppm TBHQ. The antioxidant activity of the treatments was examined using the DPPH radical-scavenging assay. Oil degradation and oxidation during deep frying were monitored by measuring the total polar compounds (TPC), peroxide and anisidine values.

Results: The DPPH radical-scavenging assay showed that RE had higher antioxidant activity than FE. Of the 3 antioxidants, RE exhibited significantly better antioxidant activity as determined by the peroxide and TPC measurements ($p < 0.05$). The anisidine value for TBHQ treatment was the lowest.

Conclusions: In recognition of the negative effects of synthetic antioxidants, the results of the present research suggest that rosemary extract can be recommended as a substitute for TBHQ. The properties of ferulago extract require more investigations.

Keywords: Deep fat frying, Natural antioxidant, Ferulago extract, Rosemary extract