

(Original Research Paper)

Investigating the Effect of Utilizing Bioactive Compounds Extracted from Pumpkin Peel Using Supercritical Fluid and Subcritical Water Extraction Methods on Canola Oil Stability

Azadeh Salami¹, Narmela Asefi^{2*}, Reza Esmailzadeh Kanari³, Mehdi Gharah Khani⁴

1-Ph.D Graduated of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

2- Associate Professor, Department of Food Science and Engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

3- Professor, Department of Food Science and Industry, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran.

4- Assistant Professor, Department of Food Science and Engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

Received:28/10/2022

Accepted:14/02/2023

Abstract

Oxidation of oils and fats is one of the major problems facing the food industry, leading to a reduction in nutritional value and shelf life. Pumpkin peel has been considered for its antioxidant properties due to phenolic and carotenoid compounds. In this research, phenolic and carotenoid extracts of pumpkin peel were obtained using sub-critical water extraction and supercritical fluid extraction methods. Extracts were added separately and in combination to canola oil with 400 ppm concentration. The changes in the physicochemical properties of the samples (peroxide index, carbonyl number, acy number, polar compounds, conjugate di-en number, color index, and oxidative stability) were evaluated during two situations: stored at 30° C for 60 days and frying heat treatment conditions at 180°C for 24 hours. Furthermore, the obtained results were compared with canola oil containing 100 ppm of TBHQ as a synthetic antioxidant. According to the results, the lowest level of oil oxidation stability was observed in the control samples (1 hour after 60 days of storage), then in the samples containing TBHQ for 3 hours, then in the oil containing the combined extract obtained by the supercritical method, and finally in the sub-critical water. The most resistant sample in terms of oxidative stability is related to the sample containing phenolic and carotenoid extract obtained with sub-critical water (after 60 days for 5.5 hours). The results of this study suggest that phenolic-carotenoid extract of pumpkin peel in canola oil can be utilized as a natural antioxidant and as an alternative to synthetic antioxidants.

Keywords: Antioxidant, Canola Oil, Pumpkin, Subcritical water, Supercritical Fluid.

*Corresponding Author: n.asefi@iaut.ac.ir

(مقاله پژوهشی)

تأثیر ترکیبات زیست فعال پوست کدو حلوائی با روش استخراج سیال فوق بحرانی و آب زیر بحرانی در پایداری روغن کانولا

آزاده سلامی^۱، نارملا آصفی^{۲*}، رضا اسماعیل زاده کناری^۳، مهدی قره‌خانی^۴

۱- دانش آموخته دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۲- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۳- استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

۴- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۰۶

چکیده

اکسایش روغن‌ها و چربی‌ها مهم‌ترین مشکل پیشرو در صنعت غذا می‌باشد که منجر به کاهش ارزش تغذیه‌ای و عمر ماندگاری روغن می‌شود. پوست کدو حلوائی به دلیل دارا بودن ترکیبات فنولی و کاروتنوئیدی با خاصیت آنتی‌اکسیدانی مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش عصاره‌های فنولیک و کاروتنوئیدی پوست کدو حلوائی با استفاده از دو روش آبریز بحرانی و سیال فوق بحرانی استخراج شده و به صورت جدا و ترکیبی به روغن کانولا در غلظت ۴۰۰ppm اضافه گردید. میزان تغییرات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های روغن کانولا (عدد پراکسید، عدد کربونیل، عدد اسیدی، عدد قطبی، عدد دی ان مزدوج، شاخص رنگ و پایداری اکسایشی) در دو شرایط متفاوت (۱) ۶۰ روز در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد (۲) تحت فرآیند سرخ کردن در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت بررسی شد. با نمونه روغن حاوی ۱۰۰ppm آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ مقایسه گردید. مطابق نتایج به دست آمده، کمترین میزان پایداری اکسایش روغن در نمونه‌های شاهد به میزان (۱ ساعت بعد از ۶۰ روز نگهداری) و سپس نمونه‌های حاوی TBHQ به مدت ۳ ساعت و سپس روغن حاوی عصاره ترکیبی استخراج شده به روش فوق بحرانی و سپس آبریز بحرانی مشاهده شد و مقاوم‌ترین نمونه از نظر پایداری اکسایشی مربوط به نمونه حاوی عصاره فنولیک و کاروتنوئید استخراج شده با آب زیر بحرانی (بعد از ۶۰ روز به مدت ۵/۵ ساعت می‌باشد). عصاره ترکیبی فنولیک- کاروتنوئیدی پوست کدو حلوائی در روغن کانولا می‌تواند به عنوان یک آنتی‌اکسیدان طبیعی جایگزین مناسبی با آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی باشد.

واژه های کلیدی: آبریز بحرانی، ترکیبات زیست فعال روغن کانولا، سیال فوق بحرانی، کدو حلوائی.

۱- مقدمه

امروزه روغن‌های گیاهی به دلیل آثار مفیدی چون کاهش کلسترول بیشتر مورد توجه قرار گرفته و به صورت‌های مختلفی نظیر روغن‌های سالادی، پخت و پز و سرخ کردنی به رژیم غذایی افراد راه پیدا کرده‌اند (۲). اکسیداسیون روغن‌ها علاوه بر تغییر ویژگی‌های ارگانولپتیکی ماده غذایی، با افزایش پراکسید و کاهش عمر نگهداری روغن‌ها و به دلیل از بین رفتن ترکیبات گوگردی با خواص آنتی‌اکسیدانی طبیعی منجر به افزایش رادیکال‌های آزاد و نهایتاً ایجاد بیماری‌های قلبی و عروقی، جهش‌زایی و سرطان می‌شوند. از این رو پایدارسازی روغن‌ها تحت شرایط حرارتی و ذخیره سازی اجتناب‌ناپذیر است (۱۰). روش‌های مختلفی برای پایدارسازی روغن وجود دارد که یکی از مهم‌ترین روش‌ها استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها می‌باشد. علیرغم اینکه آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی طی فرآیندهای حرارتی و شرایط ذخیره‌سازی موثر عمل می‌کنند اما استفاده نمودن از این آنتی‌اکسیدان‌ها از نظر سمی بودن و امنیت ماده غذایی بحث برانگیز است. به طوری که، قویترین آنتی‌اکسیدان سنتتیک (TBHQ)^۱ در ژاپن، کانادا و اروپا اجازه مصرف ندارد و BHA^۲ نیز از لیست ترکیبات GRAS حذف شده است (۱). ترکیبات فنولیک گروه متابولیت‌های ثانویه آروماتیک گیاهی بوده که بطور گسترده‌ای در سراسر گیاه پخش شده‌اند و دارای اثرات بیولوژیکی متعدد مانند فعالیت آنتی‌اکسیدانی و فعالیت ضد باکتریایی می‌باشند. امروزه ضایعات مواد غذایی خوراکی دارای اهمیت و جایگاه ارزشمندی می‌باشند و می‌توانند به عنوان منبع سرشار از پلی‌فنول‌ها یا آنتی‌اکسیدانی در نظر گرفته شوند. استفاده از این ضایعات به عنوان منبعی از پلی‌فنول‌ها می‌تواند برای تولیدکنندگان مواد غذایی از نظر اقتصادی داری فواید قابل ملاحظه باشد (۷). کدو حلوائی با نام علمی (*Cucurbita pepo*) متعلق به خانواده

(*Cucurbitaceae*) می‌باشد. ارزش غذایی کدو حلوائی بالا بوده و دارای ۱۰-۲ میلی‌گرم ویتامین C و ۱۰-۹ میلی‌گرم ویتامین E در هر ۱۰۰ گرم کدو حلوائی می‌باشد. این میوه هم‌چنین حاوی مقادیر بالایی از ویتامین B₆، K، تیامین، ریوفلاوین و مواد معدنی مانند پتاسیم، فسفر، منیزیم، آهن و سلنیوم بوده و به عنوان منبع عالی کاروتنوئیدها و ترکیبات فنولی برای مصرف انسان است (۶، ۱۶). این میوه علاوه بر لیکوپن، بتاکاروتن و آلفا کاروتن دارای لوتین نیز می‌باشد که در پوست این میوه به وفور یافت شده و دارای ویژگی‌های بینظیر فعالیت پیش‌ویتامینی، آنتی‌اکسیدانی و بهبود سلامتی انسان می‌باشند (۴، ۵). استخراج یک فرآیند حساس در دستیابی به ترکیبات ارزشمند مانند ترکیبات فنولی و کاروتنوئیدی از بافت‌های گیاهی است. از روش‌های نوین استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها در حال حاضر استفاده از سیال فوق بحرانی (SFE^۳) و آبریزدماي بحرانی (SWE^۴) می‌باشد. استخراج با سیال فوق بحرانی مزیت‌های بسیاری دارد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به کاهش زمان استخراج و عدم آلودگی محیط زیست اشاره کرد. SFE خصوصیات مابین یک گاز و یک مایع را دارا بوده و حلالیت بالای آن باعث افزایش انتقال جرم می‌شود. سیال فوق بحرانی نفوذپذیری زیاد داشته و از ویسکوزیته کمتری نسبت به حلال‌های مایع برخوردار است. بهترین حلال برای استخراج ترکیبات طبیعی گیاهان دی‌اکسید کربن است. زیرا دی‌اکسید کربن ترکیب ارزان، خنثی، در دسترس، بی‌مزه و مورد تأیید در لیست GRAS می‌باشد (۱۵). مطابق بررسی‌های انجام شده، تاکنون هیچ پژوهشی در زمینه استخراج ترکیبات زیست فعال از پوست کدو حلوائی با روش‌های نوین و افزودن این ترکیبات به عنوان یک آنتی‌اکسیدان طبیعی جهت پایدارسازی به روغن کانولا گزارش نشده است. در تحقیق حاضر استفاده از سیال فوق بحرانی و آبریز دمای بحرانی به عنوان دو

دما، زمان و فشار مورد استفاده به ترتیب ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ۳ ساعت و ۵ مگاپاسکال بود (۲۳).

۲-۳- استفاده از عصاره‌ها در روغن

روغن کانولا تازه تصفیه شده، بدون آنتی‌اکسیدان جهت انجام آزمون‌های روغن استفاده شد. غلظت عصاره‌های فنولیک و کاروتنوئیدی بین ۴۰۰-۱۰۰ ppm انتخاب شد. مطابق نتایج آزمون‌های اولیه غلظت بهینه عصاره ۴۰۰ ppm تعیین گردید و مخلوط این دو ترکیب به نسبت مساوی به روغن کانولای بدون آنتی‌اکسیدان اضافه شد و پایداری روغن کانولا طی شرایط نگهداری در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در فواصل زمانی ۶۰ روز (زمان‌های ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰) نگهداری و طی شرایط حرارت‌دهی در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در فاصله زمانی ۰، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۲۴ ساعت سنجیده شد و با نمونه روغن کانولا حاوی ۱۰۰ ppm آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ مورد مقایسه قرار گرفت.

۲-۴- اندازه‌گیری عدد پراکسید

برای اندازه‌گیری عدد پراکسید از روش AOCS به شماره Cd 8-53) استفاده شد. عدد پراکسید با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد و بر حسب میلی‌اکی‌والان پراکسید در ۱۰۰۰ گرم روغن بیان گردید (۴).

$$PV = \frac{(V \times N \times 1000)}{W}$$

جذب نمونه‌ها در طول موج ۴۲۰ نانومتر در مقابل نمونه شاهد قرائت شد و بر اساس منحنی استاندارد کربونیل به معادله‌گیری عدد کربونیل به دست آمد (۱۳).

$$Y = 1262.36x - 14.37$$

۲-۵- اندازه‌گیری عدد اسیدی

به منظور اندازه‌گیری عدد اسیدی ۱۰ گرم نمونه روغن در داخل ارلن مایر توزین شد و ۵۰ میلی‌لیتر حلال کلروفرم: اتانول با نسبت (۵۰:۵۰) حل گردید. سپس چند قطره فنول

روش استخراج ترکیبات زیست فعال (فنولی و کاروتنوئیدها) از پوست کدو حلوایی بدون آسیب حرارتی انجام شد و طی مقایسه هر دو روش بهترین بازده عصاره استخراج شده در افزایش زمان ماندگاری روغن کانولا مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

کدو حلوایی گونه *Cucurbitapepo* واریته *Styrica* که دارای رنگ نارنجی‌تری نسبت به سایر هستند تهیه و پس از شستشوی کامل، پوست آن‌ها جدا شد و با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک و با آسیاب به پودر با اندازه ذرات ۲ میلی‌متر تبدیل شد (۸). روغن کانولا مورد استفاده در این تحقیق از مجتمع کشت و صنعت بهشهر (مازنداران، ایران) و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز با درجه خلوص تجزیه‌ای (مرک آلمان) خریداری شدند.

۲-۲- استخراج عصاره

۲-۲-۱- استخراج با استفاده از سیال فوق بحرانی

۱۲ گرم پوست کدو به همراه مهره‌های شیشه‌ای درون اکستراکتور (مدل ES080، کیمیا تجهیز- ایران) قرار داده شد. سیال کربن دی‌اکسید به عنوان حلال با نرخ جریان ۱۵ میلی‌لیتر بر دقیقه با استفاده از پمپ HPLC (مدل 1100Agilent Technologies) برای رسیدن به فشار مورد نظر پمپ شد. مخلوط دما، زمان و فشار مورد استفاده به ترتیب ۶۰ درجه سانتی‌گراد، ۳ ساعت و ۲۵ مگاپاسکال بود (۲۳).

۲-۲-۲- استخراج با استفاده از سیال آب زیر بحرانی

۱۲ گرم پوست کدو به همراه مهره‌های شیشه‌ای درون اکستراکتور (مدل ES080، کیمیا تجهیز- ایران) قرار داده شد. آب به عنوان حلال با نرخ جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه با استفاده از پمپ HPLC (مدل 1100 Agilent Technologies) برای رسیدن به فشار مورد نظر پمپ شد.

سانتی گراد خشک گردید و با نسبت (۵/۵ : ۵/۹) با آب مخلوط و به ستون مورد نظر انتقال داده شد و به روش وزن سنجی مقدار ترکیبات قطبی اندازه گیری و بر حسب فرمول زیر محاسبه شد

$$C_p = \frac{W_s - W_n}{W_s} \times 100$$

که در آن W_n و W_s ، C_p به ترتیب درصد ترکیبات قطبی، وزن نمونه و وزن ترکیبات غیر قطبی است (۹).

۲-۹- آزمون شاخص رنگ

شاخص رنگی نمونه های روغن بر طبق روش اسپکتروفوتومتری (مدل Jenova-2100) با اندازه گیری جذب نمونه های روغن در طول موج ۴۲۰ نانومتر در مقابل آب مقطر به عنوان نمونه شاهد تعیین گردید (۲۱).

۲-۱۰- تجزیه و تحلیل آماری

به منظور تجزیه و تحلیل آماری داده های به دست آمده از آزمون های روغن، از طرح کاملاً تصادفی و مقایسه میانگین از ANOVA دوطرفه استفاده شد. اختلاف معنی دار آماری بین میانگین ها در سطح احتمال ۹۵٪ با استفاده از آزمون چند دامنه ای دانکن تعیین شد. نرم افزار مورد استفاده SPSS نسخه ۲۰ بود. به منظور کاهش خطا، کلیه آزمایشات در ۳ تکرار انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- عدد پراکسید

عدد پراکسید شاخص بسیار مهم برای ارزیابی تولید پراکسید در مراحل آغازین فرآیند اکسیداسیون بوده است (۲، ۱۷، ۲۴). همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است با گذشت زمان نگهداری، عدد پراکسید در تمام تیمارهای مورد بررسی افزایش یافته که نشان دهنده تشکیل هیدروپراکسیدها در طی دوره نگهداری اس (۱۷). در نمونه شاهد عدد پراکسید از روز صفر تا ۴۵ دوره نگهداری از ۸۸/۰ meq O₂/kg oil تا ۱۷/۵

فتالین به عنوان معرف به آن اضافه شد و با پتاسیم هیدروکسید ۱/۰ نرمال تیترا شد. عدد اسیدی طبق رابطه زیر بدست آمد.

$$\text{عدد اسیدی} = \frac{V \times C \times 56.11}{m}$$

در این رابطه m وزن روغن بر حسب گرم، V حجم پتاسیم هیدروکسید مصرفی بر حسب میلی لیتر و C غلظت پتاسیم هیدروکسید بر حسب مول بر لیتر است (۴).

۲-۶- اندازه گیری شاخص پایداری اکسایشی (OSI)

برای تعیین کارایی آنتی اکسیدانی اضافه شده به روغن، از دستگاه رنسیمت (مدل ۷۴۳ متروهم سوئیس) استفاده شد. در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد ۵/۲ گرم نمونه روغن به همراه غلظت های مختلف ppm ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ از عصاره و ppm ۱۰۰ آنتی اکسیدانی سنتزی TBHQ مورد آزمایش قرار گرفت. آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ به عنوان شاهد در نظر گرفته شد (۱).

۲-۷- اندازه گیری دی ان مزدوج

به این منظور نمونه های روغن با نسبت ۱:۶۰۰ در هگزان درجه تجزیه ای حل شدند و جذب در طول موج ۲۳۴ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر (Jenova-2100 انگلستان) خوانده و مقدار دی ان های مزدوج با استفاده از فرمول مربوطه محاسبه شد. ضریب خاموشی ۲۹۰۰۰ مول بر لیتر بوده و نتایج بر حسب میلی مول بر لیتر عنوان گردید (۲۱).

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

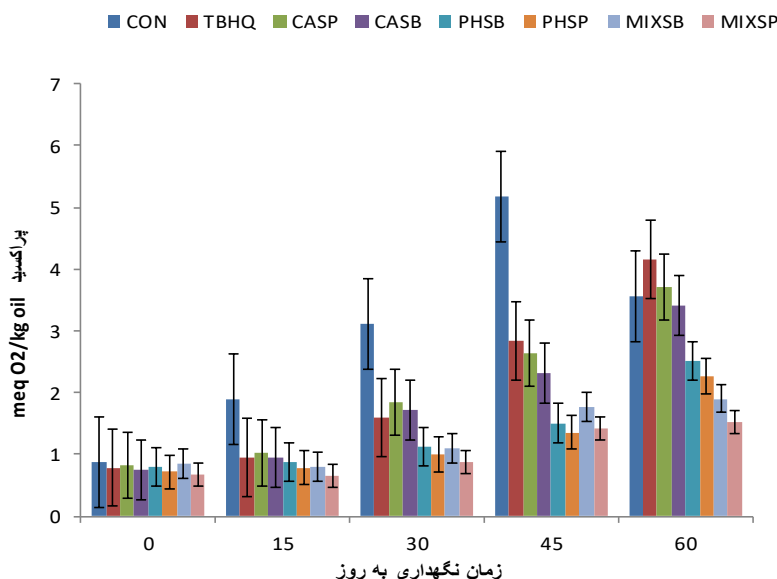
A = جذب نمونه - جذب شاهد هگزان

۲-۸- مقدار کل ترکیبات قطبی

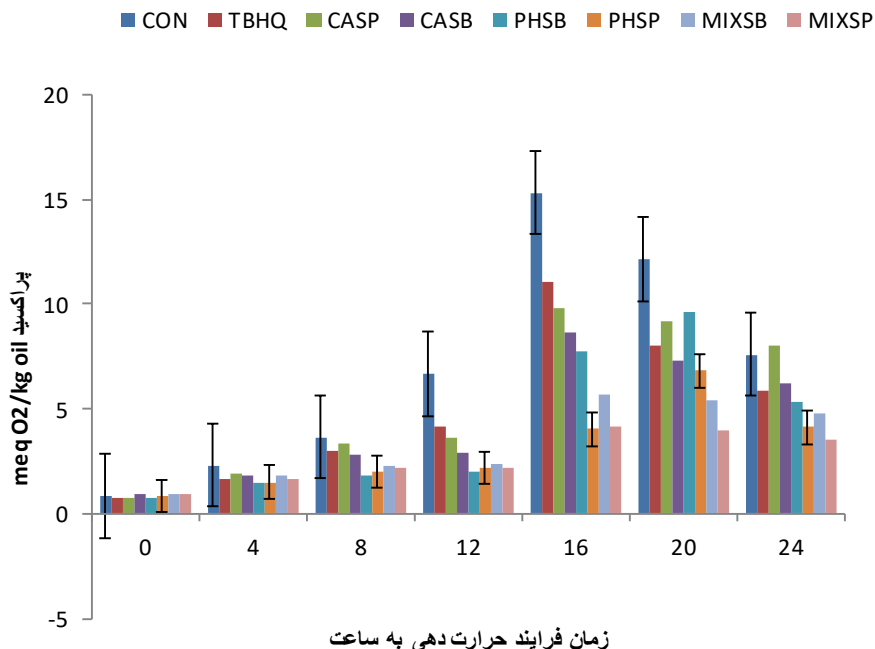
اندازه گیری ترکیبات قطبی کل به روش کروماتوگرافی (مدل AP1165 پرکینالمر آمریکا) لایه نازک انجام پذیرفت بدین ترتیب که سیلیکاژل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه

فرآیند حرارتی در شکل ۲ نشان داده شده است. با گذشت زمان فرآیند حرارتی عدد پراکسید در تمام نمونه‌های مورد بررسی افزایش یافته است و اختلاف معنی‌دار آماری ایجاد شده است. هیدروپراکسیدها مولکول‌های ناپایداری هستند که طی فرآیند حرارتی و اکسیداسیون تجزیه می‌شوند که دلیل کاهش در عدد پراکسید در واقع تجزیه هیدروپراکسیدها است (۱۸، ۲۵). در نمونه شاهد تجزیه هیدروپراکسیدهای ناپایدار و کاهش در عدد پراکسید در ساعت ۱۲ فرآیند حرارتی اتفاق افتاد در حالیکه برای نمونه‌های روغن حاوی TBHQ، CASB و PHSP در ساعت ۱۶ فرآیند حرارتی و برای سایر نمونه‌ها در ساعت ۲۰ فرآیند حرارتی اتفاق افتاد. به طور کلی هر چه سرعت اکسایش روغن بیشتر باشد سرعت تجزیه هیدروپراکسیدها نیز بیشتر است. لذا در نمونه‌های روغن حاوی MIXSB و MIXSP به دلیل اکسایش کمتر روغن، کاهش در عدد پراکسید در زمان طولانی‌تر اتفاق افتاد.

افزایش یافت. نتایج به دست آمده نشانگر آن بود که در نمونه روغن حاوی TBHQ در انتهای دوره نگهداری عدد پراکسید $14/4 \text{ meq O}_2/\text{kg oil}$ بود که بیشتر از عدد پراکسید نمونه‌های روغن حاوی عصاره بود. مطابق نتایج به دست آمده، اضافه کردن عصاره‌های فنولی و کاروتنوئیدی پوست کدو به روغن کانونا مانع از افزایش عدد پراکسید روغن می‌شود. در تحقیق مشابه، اسلام و همکاران (۲۰۱۸) نشان دادند که استفاده از عصاره‌های پوست انار و پرتقال در روغن سویا و آفتابگردان منجر به کاهش اکسیداسیون روغن می‌گردد. نتایج به دست آمده با یافته‌های اگبال و همکاران (۲۰۰۸)، در زمینه استفاده از عصاره پوست انار در روغن آفتابگردان مطابقت داشت (۲۰). این نتایج نشان می‌دهد که عصاره‌ها توانایی جلوگیری از اکسیداسیون روغن در مراحل اولیه اکسیداسیون با اهدا الکترون و مهار رادیکال‌های آزاد دارند (۳، ۱۴). نتایج مربوط به تغییرات عدد پراکسید نمونه‌های مختلف روغن طی



شکل ۱- تغییرات عدد پراکسید نمونه‌های مختلف روغن طی دوره نگهداری (CON: روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربحرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ، PHSP: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB: روغن حاوی عصاره PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP)



شکل ۲- تغییرات عدد پراکسید نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی در طی ۲۴ ساعت فرآیند حرارت دهی

۳-۲- عدد کربونیل

نتایج مربوط به تغییرات عدد کربونیل نمونه‌های مختلف روغن در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است. با گذشت زمان نگهداری عدد کربونیل در تمام تیمارهای مورد بررسی افزایش یافته است و اختلاف معنی‌دار آماری ایجاد شده است ($p \leq 0.05$). در تمامی نمونه‌ها در انتهای ۲۴ ساعت حرارت دهی بین ۲ تا ۳ برابر افزایش مشاهده شد. علاوه بر این، کمترین افزایش عدد کربونیل در نمونه‌های روغن حاوی عصاره ترکیبی مشاهده شد. مطابق نتایج به دست آمده، نمونه شاهد بعد از ۱۶ ساعت فرآیند حرارتی بالاترین میزان اندیس کربونیل ($1/30 \mu\text{mol/g}$) را داشته است و همین مقدار در ۲۰ ساعت فرآیند حرارتی در نمونه روغن حاوی TBHQ مشاهده شد. آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ در کاهش اکسیداسیون و

اکسیداسیون و عدد کربونیل نمونه‌های روغن ضعیف‌تر از نمونه‌های حاوی عصاره عمل نمود. در بین نمونه‌های حاوی عصاره، نمونه‌های روغن حاوی عصاره ترکیبی حاصل از سیال فوق بحرانی پایین‌ترین عدد کربونیل ($0.4/18 \mu\text{mol/g}$) بعد از ۶۰ روز نگهداری داشتند. همچنین در هر ۳ گروه عصاره استفاده شده همواره عصاره‌های استخراج شده با استفاده از سیال فوق بحرانی عدد کربونیل کمتری داشتند. این نتایج، با نتایج فرهمندفر و همکاران (۲۰۱۵)، در زمینه تأثیر عصاره سبوس برنج بر عدد پراکسید روغن کانولا طی فرآیند حرارتی و افزایش عدد کربونیل با گذشت زمان فرآیند حرارتی در تمام نمونه‌های روغن و اختصاص بالاترین عدد کربونیل به نمونه شاهد در بین نمونه‌های روغن مطابقت داشت (۱۲).

جدول ۱- تغییرات عدد کربونیل نمونه‌های مختلف طی فرآیند حرارتی ($\mu\text{mol/g}$)

نوع روغن	۰	۴	۸	۱۲	۱۶	۲۰	۲۴
CON	۹/۳۶±۱/۲Fa	۱۸/۱۲±۱/۳Da	۲۵/۰۲±۱/۳Ba	۲۸/۹۲±۱/۴Aa	۳۰/۸۲±۱/۴Aa	۲۲/۴۳±۱/۲Cc	۲۷/۷۲±۱/۳Ed
TBHQ	۸/۴۳±۱/۰ ^{Da}	۱۶/۳۱±۱/۵Ca	۱۸/۳۹±۱/۶Cb	۲۴/۳۲±۱/۱Bb	۲۶/۵۰±۱/۵Bb	۳۰/۰۴±۱/۱Aa	۱۷/۶۷±۱/۵Ccd
CASP	۸/۴۹±۱/۷Ea	۱۱/۴۰±۱/۲Db	۱۴/۷۲±۱/۳Ccd	۱۶/۹۷±۱/۰Cc	۲۴/۹۴±۱/۰Bb	۲۲/۹۹±۱/۳Bc	۲۵/۲۶±۱/۱Aa
CASB	۸/۷۷±۱/۳Fa	۱۶/۵۸±۱/۱Da	۱۶/۷۵±۱/۶Dbc	۱۲/۲۱±۱/۲Ed	۲۴/۴۰±۱/۴ABb	۲۷/۴۶±۱/۲Ab	۱۹/۰۵±۱/۰Cbc
PHSB	۸/۲۰±۱/۱Da	۱۱/۱۳±۱/۶Cb	۱۲/۴۶±۱/۴Cde	۱۲/۷۳±۱/۲Cd	۱۷/۶۳±۱/۵Bc	۱۹/۲۱±۱/۱ABd	۲۱/۰۴±۱/۱Ab
PHSP	۹/۱۲±۱/۲Ca	۱۱/۶۵±۱/۴BCb	۱۱/۶۰±۱/۲Bce	۱۲/۵۸±۱/۵Bd	۱۶/۴۳±۱/۳Ac	۱۷/۴۲±۱/۰Ade	۱۸/۰۰±۱/۱Ac
MIXSB	۹/۰۴±۱/۰Ca	۱۱/۱۵±۱/۴BCb	۱۱/۵۱±۱/۱Bde	۱۲/۰۲±۱/۷BCd	۱۲/۳۴±۱/۰Bd	۱۵/۷۸±۱/۱Ae	۱۷/۴۵±۱/۲Accd
MIXSP	۷/۲۴±۱/۱Da	۸/۹۲±۱/۹Dc	۱۰/۲۹±۱/۰CDe	۱۰/۶۱±۱/۳BCd	۱۱/۵۴±۱/۱Cd	۱۴/۸۳±۱/۰ABe	۱۶/۰۸±۱/۰Accd

حروف کوچک غیرمشابه در هر ستون نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری در سطح ۵٪ است. حروف بزرگ غیرمشابه در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری در سطح ۵٪ است. (CON: روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربحرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ، PHSP: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB: روغن حاوی عصاره PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP)

جدول ۲- تغییرات عدد کربونیل نمونه‌های مختلف طی دوره نگهداری ($\mu\text{mol/g}$)

نوع روغن	۰	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰
CON	۱۰/۵۱±۰/۹۸Ca	۱۱/۳۶±۱/۵۳Ca	۱۸/۷۹±۱/۳۶Ba	۳۳/۸۰±۱/۴۲Aa	۳۵/۶۴±۱/۲Bd
TBHQ	۹/۴۶±۰/۹۴Db	۱۰/۲۲±۱/۵۳Db	۱۶/۹۱±۱/۱۶Cb	۳۰/۴۲±۱/۵۱Bb	۳۳/۷۲±۱/۸Aa
CASP	۱۰/۰۵±۱/۳۷Da	۱۰/۳۸±۱/۴۲Db	۱۳/۲۹±۱/۳۵Cc	۲۵/۵۴±۱/۰۷Bc	۲۸/۸۱±۱/۷۵Ab
CASB	۸/۴۳±۱/۲۰Db	۹/۸۸±۱/۱۲Db	۱۲/۶۶±۱/۰۶Cd	۲۱/۸۴±۰/۹۳Bc	۲۸/۴۱±۱/۱۱Ab
PHSB	۹/۵۷±۱/۲۱Db	۹/۲۰±۰/۹۶Db	۱۲/۵۲±۰/۹۸Ccd	۱۷/۹۰±۱/۳۴Bd	۲۲/۷۳±۱/۰۳Ac
PHSP	۸/۶۲±۱/۰۳Db	۹/۰۷±۱/۰۵Db	۱۲/۳۵±۱/۲۴Ccd	۱۷/۲۳±۰/۹۵Bd	۲۱/۰۵±۱/۱۶Acd
MIXSB	۸/۹۸±۱/۱۵Db	۸/۸۹±۰/۹۴Dbc	۱۱/۳۹±۱/۰Cd	۱۷/۰۵±۱/۱۷Bd	۲۰/۰۴±۱/۰۴Ad
MIXSP	۷/۱۸±۱/۰۹Db	۷/۲۵±۰/۹۴Db	۹/۸۸±۱/۱۸Ccd	۱۵/۳۴±۱/۳۶Bd	۱۸/۰۴±۱/۴۶Acd

حروف کوچک غیرمشابه در هر ستون نشان دهنده اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۵٪ است. حروف بزرگ غیرمشابه در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۵٪ است. (CON: روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربحرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ، PHSP: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB: روغن حاوی عصاره PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP)

۳-۳- عدد اسیدی

جدول ۳ و ۴ به ترتیب نتایج مربوط به عدد اسیدی نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی و دوره نگهداری را نشان می‌دهد. مطابق نتایج به دست آمده، نمونه شاهد با مقدار (۴ mg KOH/g oil) بیشترین عدد اسیدی بعد از ۲۴ ساعت حرارت دهی را داشت. عدد اسیدی در نمونه‌های روغن حاوی TBHQ بیشتر از نمونه‌های روغن حاوی عصاره بود. همچنین عدد اسیدی در نمونه‌های روغن حاوی عصاره ترکیبی کمتر از نمونه‌های روغن حاوی عصاره فنولی و کاروتنوئیدی به صورت جداگانه بود. علاوه بر موارد عنوان شده، عصاره استخراج شده با روش سیال فوق بحرانی با مقدار معنی‌دار آماری ایجاد شده است. ($p \leq 0.05$)

جدول ۳ و ۴ به ترتیب نتایج مربوط به عدد اسیدی نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی و دوره نگهداری را نشان می‌دهد. مطابق نتایج به دست آمده، نمونه شاهد با مقدار (۴ mg KOH/g oil) بیشترین عدد اسیدی بعد از ۲۴ ساعت حرارت دهی را داشت. عدد اسیدی در نمونه‌های روغن حاوی TBHQ بیشتر از نمونه‌های روغن حاوی عصاره بود. همچنین عدد اسیدی در نمونه‌های روغن حاوی عصاره ترکیبی کمتر از نمونه‌های روغن حاوی عصاره فنولی و کاروتنوئیدی به صورت جداگانه بود. علاوه بر موارد عنوان شده، عصاره استخراج شده با روش سیال فوق بحرانی با مقدار

جدول ۳- تغییرات عدد اسیدی نمونه‌های مختلف طی فرآیند حرارتی در طی ۲۴ ساعت (mg KOH/g oil)

نوع روغن	مدت زمان فرآیند حرارتی (ساعت)						
	۰	۴	۸	۱۲	۱۶	۲۰	۲۴
CON	۰/۱۵±۰/۰۴Fa	۰/۷۰±۰/۱۲Ea	۱/۶۷±۰/۲۷Da	۲/۴۰±۰/۰۶Ca	۲/۷۱±۰/۳۱Ca	۳/۴۷±۰/۲۵Ba	۴/۴۰±۰/۲۲Aa
TBHQ	۰/۱۳±۰/۰۷Fa	۰/۶۳±۰/۰۸Eab	۱/۵۰±۰/۱۴Da	۲/۱۶±۰/۰۲Ca	۲/۴۴±۰/۱۲Ca	۳/۱۲±۰/۲۱Ba	۳/۹۶±۰/۱۴Ab
CASP	۰/۱۵±۰/۰۴Ea	۰/۷۲±۰/۰۸Da	۱/۰۵±۰/۱۲CDb	۱/۲۲±۰/۰۶Cb	۱/۶۵±۰/۲۱BCb	۱/۹۵±۰/۱۱Bb	۲/۳۶±۰/۱۱Ac
CASB	۰/۱۵±۰/۰۷Da	۰/۳۳±۰/۰۲CDbc	۰/۶۷±۰/۰۵BCbc	۰/۸۳±۰/۰۹Bc	۰/۹۷±۰/۰۶ABc	۱/۱۳±۰/۱۶ACd	۱/۴۷±۰/۱۶Ad
PHSB	۰/۱۳±۰/۰۶Da	۰/۳۰±۰/۰۵CDbc	۰/۶۰±۰/۰۳BCbc	۰/۷۵±۰/۰۷BCcd	۰/۸۷±۰/۰۹ABc	۱/۰۲±۰/۰۹ACd	۱/۳۲±۰/۱۵Ad
PHSP	۰/۱۴±۰/۰۸Ea	۰/۷۴±۰/۰۱CDa	۰/۸۱±۰/۰۷BCbc	۱/۰۵±۰/۰۹Bbc	۱/۲۳±۰/۱۳Bbc	۱/۵۱±۰/۲۴ABbc	۱/۷۶±۰/۲۵Ad
MIXSB	۰/۱۱±۰/۰۹Ca	۰/۳۳±۰/۱۲Cbc	۰/۵۷±۰/۱۰BCc	۰/۷۷±۰/۰۵ABcd	۰/۹۷±۰/۰۴Ac	۱/۳۳±۰/۰۸Ac	۱/۰۳±۰/۰۵Ae
MIXSP	۰/۰۹±۰/۰۸Ba	۰/۲۷±۰/۰۸Bc	۰/۴۵±۰/۰۶ABc	۰/۶۱±۰/۰۱Ad	۰/۷۷±۰/۰۸Ac	۰/۸۸±۰/۰۹Ad	۰/۸۱±۰/۰۳Ae

حروف کوچک غیرمشابه در هر ستون نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری در سطح ۵٪ است. حروف بزرگ غیرمشابه در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری در سطح ۵٪ است. (CON: روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربحرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ، PHSP: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB: روغن حاوی عصاره PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP)

جدول ۴- تغییرات عدد اسیدی نمونه‌های مختلف طی دوره نگهداری (mg KOH/g oil)

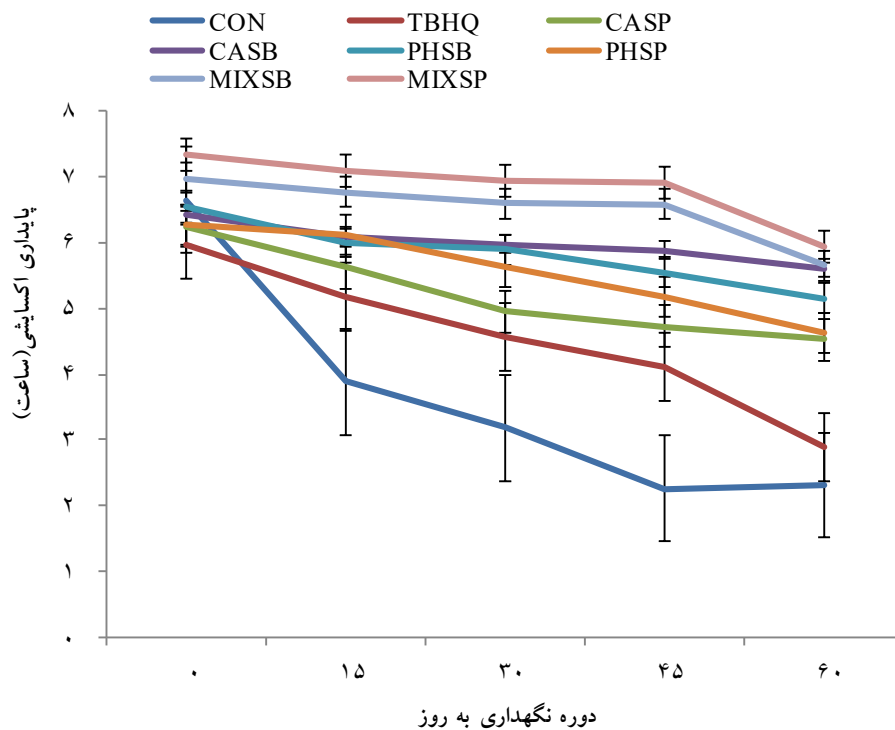
نوع روغن	۰	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰
CON	۰/۱۵±۰/۰۳ ^{Ea}	۰/۳۶±۰/۰۲ ^{Da}	۰/۵۳±۰/۰۷ ^{Ca}	۱/۰۸±۰/۰۶ ^{Ba}	۱/۶۳±۰/۰۹ ^{Aa}
TBHQ	۰/۱۴±۰/۰۶ ^{Da}	۰/۲۳±۰/۰۸ ^{Db}	۰/۳۹±۰/۰۱ ^{Cb}	۰/۷۰±۰/۰۲ ^{Bb}	۱/۱۷±۰/۰۴ ^{Ab}
CASP	۰/۱۵±۰/۰۵ ^{Da}	۰/۲۱±۰/۰۱ ^{Db}	۰/۳۴±۰/۰۹ ^{Cd}	۰/۴۸±۰/۰۷ ^{Bc}	۰/۶۰±۰/۰۵ ^{Ac}
CASB	۰/۱۴±۰/۰۱ ^{Da}	۰/۲۰±۰/۰۸ ^{Db}	۰/۲۷±۰/۰۸ ^{Cd}	۰/۳۹±۰/۰۹ ^{Bd}	۰/۵۶±۰/۰۱ ^{Acd}
PHSB	۰/۱۵±۰/۰۴ ^{Da}	۰/۲۰±۰/۰۵ ^{Db}	۰/۲۷±۰/۰۴ ^{Cd}	۰/۳۸±۰/۰۶ ^{Bde}	۰/۵۰±۰/۰۱ ^{Ade}
PHSP	۰/۱۵±۰/۰۳ ^{Da}	۰/۲۰±۰/۰۲ ^{Db}	۰/۲۵±۰/۰۵ ^{Cde}	۰/۳۴±۰/۰۷ ^{Be}	۰/۴۳±۰/۰۶ ^{Aef}
MIXSB	۰/۱۴±۰/۰۵ ^{Da}	۰/۱۸±۰/۰۴ ^{Dbc}	۰/۲۳±۰/۰۶ ^{Ce}	۰/۳۱±۰/۰۹ ^{Be}	۰/۴۰±۰/۰۷ ^{Af}
MIXSP	۰/۱۴±۰/۰۴ ^{Da}	۰/۱۷±۰/۰۳ ^{Dc}	۰/۲۲±۰/۰۴ ^{Ce}	۰/۳۰±۰/۰۱ ^{Be}	۰/۳۶±۰/۰۵ ^{Af}

حروف کوچک غیرمشابه در هر ستون نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری در سطح ۰/۰۵ است. حروف بزرگ غیرمشابه در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی دار آماری در سطح ۰/۰۵ است. (CON: روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربهرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ، PHSP: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB: روغن حاوی عصاره PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP)

۳-۴- پایداری اکسایشی

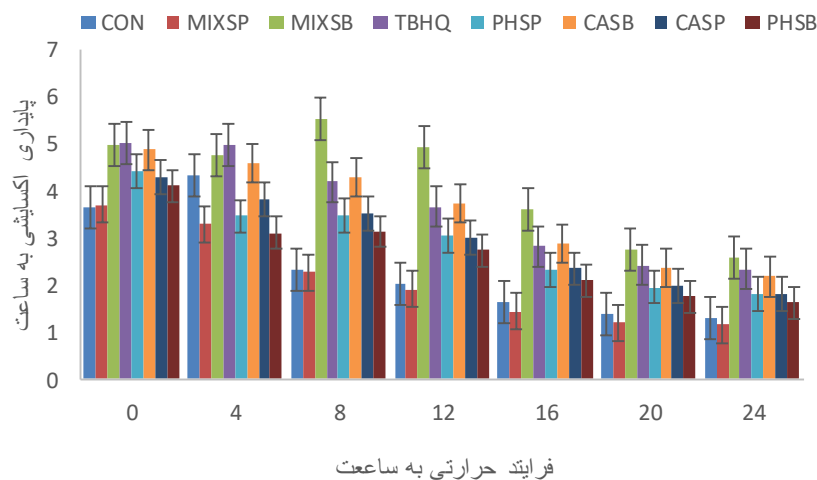
نمونه‌های حاوی آنتی اکسیدان داشتند. نمونه‌های روغن حاوی عصاره ترکیبی استخراج شده به روش سیال فوق بحرانی و آب زیر بحرانی بالاترین پایداری اکسایشی را طی دوره نگهداری تقریباً به مدت ۵ ساعت نشان دادند. مطابق با نتایج به دست آمده، آگرگان و همکاران (۲۰۱۷)، به بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره گیاه شقایق در غلظت‌های مختلف در افزایش پایداری اکسایشی روغن کانولا طی فرآیند تسریع شده پرداختند و نشان دادند که عصاره، پایداری اکسایشی نمونه روغن را نسبت به نمونه شاهد فاقد آنتی اکسیدان افزایش داده است (۳).

نتایج مربوط به پایداری اکسایشی نمونه‌های مختلف روغن کانولا طی فرآیند حرارتی و دوره نگهداری در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان نگهداری و فرآیند حرارتی پایداری اکسایشی نمونه‌های مختلف کاهش یافته است و اختلاف معنی دار آماری ایجاد شده است ($p \leq 0.05$). نمونه شاهد فاقد آنتی اکسیدان کمترین پایداری اکسایشی بعد از ۲۴ ساعت حرارت دهی را به مقدار ۱ ساعت داشت. نمونه‌های حاوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ کمترین پایداری اکسایشی را در بین نمونه‌های



شکل ۳- تغییرات شاخص پایداری اکسایشی نمونه‌های مختلف روغن طی دوره نگهداری

(CON: روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربحرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی اکسیدان سنتزی، PHSP، PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB، CASB، روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP)



شکل ۴- تغییرات شاخص پایداری اکسایشی نمونه‌های مختلف روغن طی فرایند حرارتی

۳-۵-دی ان مزدوج

نتایج مربوط به تغییرات عدد دی ان مزدوج نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی در جدول ۵ نشان داده شده است. با گذشت زمان فرآیند حرارتی روند تغییرات در تمام نمونه‌ها افزایشی بود و اختلاف معنی‌دار آماری بین عدد دی ان در زمان‌های مختلف فرآیند حرارتی ایجاد شده است ($p \leq 0.05$). هر چه درجه غیر اشباعیت روغن بالاتر باشد مقدار دی ان‌های مزدوج افزایش می‌یابد (۲۲). با توجه به اینکه در این پژوهش از یک نوع روغن استفاده شده است دلیل اختلاف در مقادیر عدد دی ان مزدوج در نوع آنتی اکسیدان مورد استفاده است. بیشترین عدد دی ان مزدوج مربوط به نمونه شاهد با مقدار

(۲۴ mmol/L) و در نمونه‌های حاوی آنتی اکسیدان سنتزی بود ۱۹ mmol/L که بجز روز صفر در سایر زمان‌های فرآیند حرارتی دارای اختلاف معنی‌دار آماری با سایر نمونه‌های روغن ($p \leq 0.05$) داشت و نمونه‌های حاوی عصاره در پایان فرآیند حرارتی پس از ۲۴ ساعت نصف نمونه‌های شاهد دارای عدد دی ان مزدوج می‌باشند. نتایج مشابهی را پیرامون افزایش عدد دی ان مزدوج در نمونه‌های روغن کانولا حاوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ و عصاره پوست انجیر سیاه طی فرآیند حرارتی اعلام نمودند و دلیل آن را وقوع واکنش‌های دیلز-آلدر و پلیمره شدن ترکیبات مزدوج دانستند (۱۹).

جدول ۵- تغییرات عدد دی ان مزدوج نمونه‌های مختلف طی فرآیند حرارتی در طی ۲۴ ساعت (mmol/L)

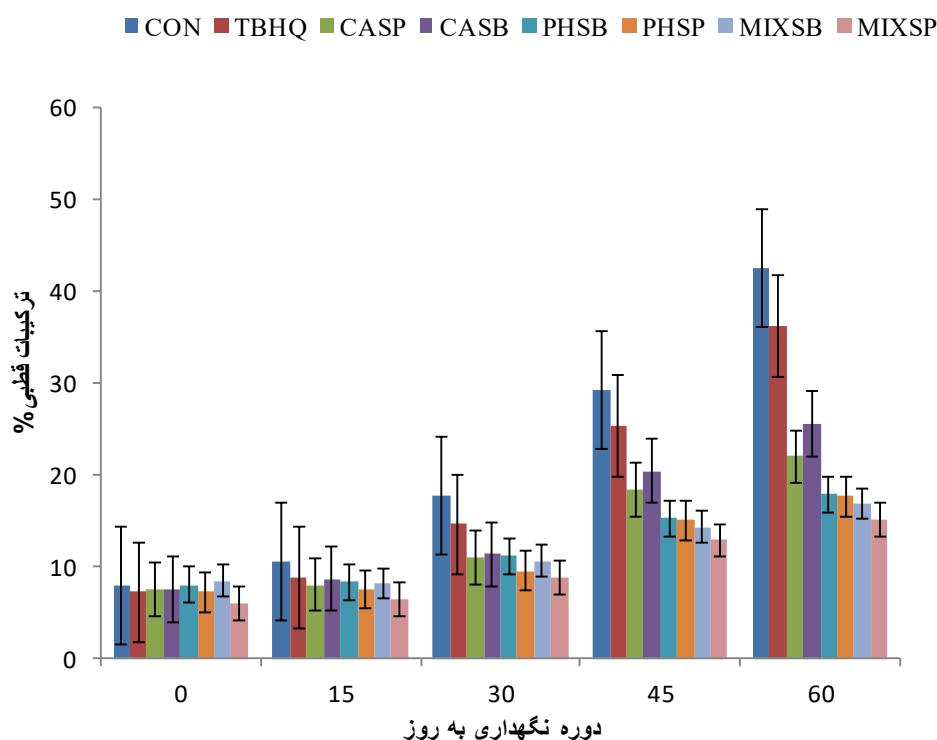
نوع روغن	۰	۴	۸	۱۲	۱۶	۲۰	۲۴
CON	۳/۲±۰/۱Fa	۱۰/۲±۰/۲Ea	۱۲/۶±۰/۲Da	۱۵/۱±۰/۱Ca	۲۲/۴±۰/۳Ba	۳۴/۳±۰/۲Aa	۲۴/۶±۰/۲Ba
TBHQ	۳/۸±۰/۲Ga	۹/۷±۰/۱Fab	۱۰/۳±۰/۱Ea	۱۲/۵±۰/۲Db	۱۵/۷±۰/۱Cb	۱۹/۵±۰/۲Bb	۱۹/۰±۰/۱Ab
CASP	۳/۱±۰/۲Fa	۷/۵±۰/۱Ebc	۸/۵±۰/۱Eb	۱۰/۱±۰/۲Dcd	۱۳/۵±۰/۱Cc	۱۴/۷±۰/۱Bc	۱۷/۶±۰/۱Ab
CASB	۳/۴±۰/۱Ga	۶/۱±۰/۱Fa	۷/۴±۰/۱Eb	۸/۷±۰/۱Dd	۱۱/۳±۰/۱Cd	۱۲/۲±۰/۱Bd	۱۲/۶±۰/۱Ad
PHSB	۲/۸±۰/۱Fa	۷/۳±۰/۱Ecd	۷/۵±۰/۱Ebc	۸/۹±۰/۱Dd	۱۱/۸±۰/۱Cd	۱۳/۴±۰/۱Bd	۱۴/۸±۰/۱Ac
PHSP	۳/۲±۰/۲Fa	۸/۶±۰/۱Ebc	۸/۸±۰/۱Eb	۱۱/۱±۰/۱Dc	۱۳/۸±۰/۲Cc	۱۴/۹±۰/۲Bc	۱۷/۱±۰/۲Ab
MIXSB	۳/۷±۰/۲Fa	۶/۵±۰/۱Ed	۶/۷±۰/۱Ecd	۸/۱±۰/۱Dd	۱۰/۱±۰/۱Cd	۱۲/۳±۰/۱Bd	۱۲/۳±۰/۱Ad
MIXSP	۳/۲±۰/۲Fa	۳/۴±۰/۲Fe	۵/۷±۰/۱Ed	۷/۱±۰/۱Dd	۸/۷±۰/۱Ce	۹/۵±۰/۱Be	۱۰/۴±۰/۱Ae

حروف کوچک غیرمشابه در هر ستون نشان دهنده اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۵٪ است. حروف بزرگ غیرمشابه در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۵٪ است. (CON): روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربحرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ، PHSP: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB: روغن حاوی عصاره PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP.

۳-۶- ترکیبات قطبی

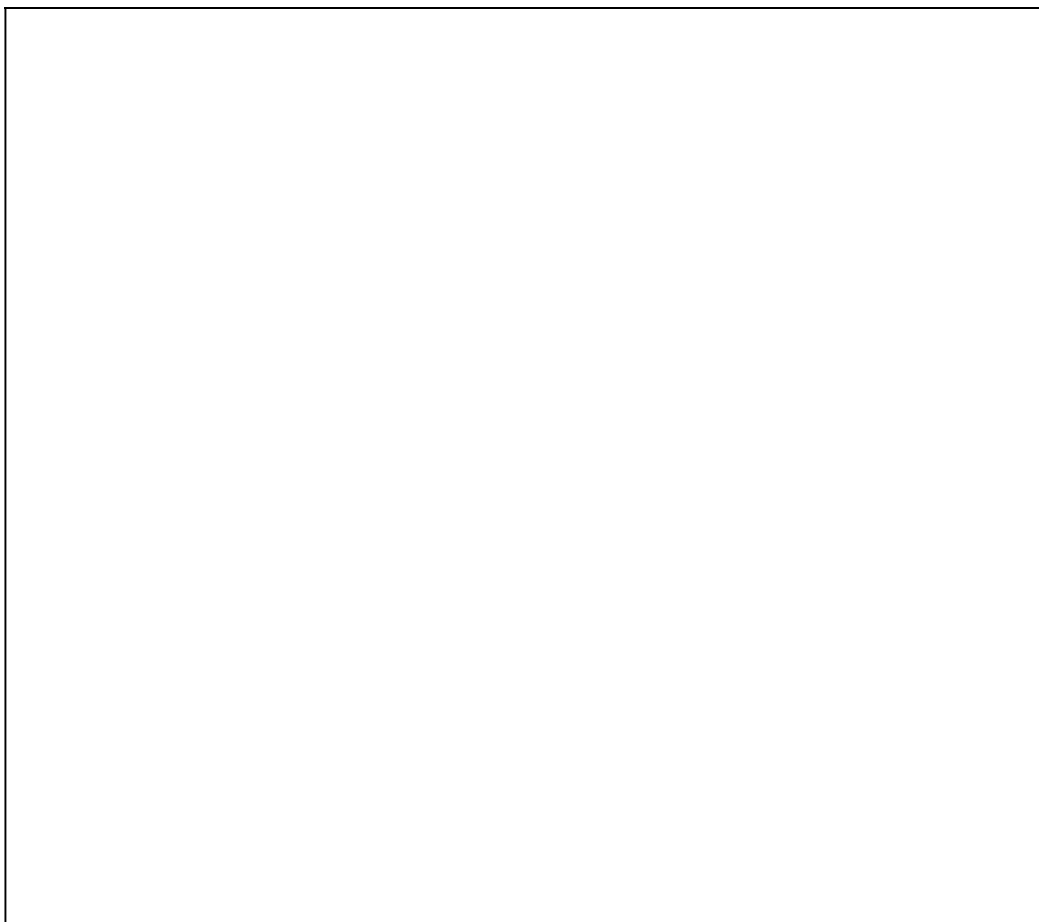
نتایج مربوط به تغییرات ترکیبات قطبی نمونه‌های روغن طی فرآیند حرارتی و دوره نگهداری به ترتیب در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان نگهداری و فرآیند حرارتی میزان ترکیبات قطبی در نمونه‌های مورد بررسی افزایش یافته است و اختلاف معنی‌دار آماری در زمان‌های مختلف ایجاد شده است ($p \leq 0.05$). همچنین طی دوره نگهداری همواره نمونه شاهد بیشترین میزان ترکیبات قطبی را داشت. از بین نمونه‌های روغن حاوی آنتی‌اکسیدان، نمونه‌های روغن حاوی TBHQ بیشترین میزان ترکیبات قطبی و نمونه‌های روغن حاوی عصاره ترکیبی

استخراج شده با روش سیال فوق بحرانی کمترین ترکیبات قطبی را داشتند. نتایج مربوط به اندازه‌گیری ترکیبات قطبی نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی نشان می‌دهد که روند تغییرات ترکیبات قطبی در تمام نمونه‌های مورد بررسی افزایشی بوده و اختلاف در زمان‌های مختلف فرآیند حرارتی از نظر آماری معنی‌دار بوده است. اسیدهای چرب غیراشباع پارامتر بسیار مهمی هستند که بر مقدار ترکیبات قطبی تشکیل شده در روغن تأثیر دارند. در مطالعات فرهمندفر و همکاران (۲۰۱۵) افزایش ترکیبات قطبی در نمونه‌های روغن آفتابگردان طی فرآیند حرارتی بیان شد که مطابق با نتایج بدست آمده از پژوهش حاضر است (۱۲، ۲۲).



شکل ۵- تغییرات درصد ترکیبات قطبی نمونه‌های مختلف روغن طی دوره نگهداری

(CON: روغن شاهد، MIXSB: روغن حاوی عصاره زیربحرانی ترکیبی، MIXSP: روغن حاوی عصاره فوق بحرانی ترکیبی، TBHQ: روغن حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی، PHSP: روغن حاوی عصاره PHSP، PHSB: روغن حاوی عصاره PHSB، CASB: روغن حاوی عصاره CASB، CASP: روغن حاوی عصاره CASP)

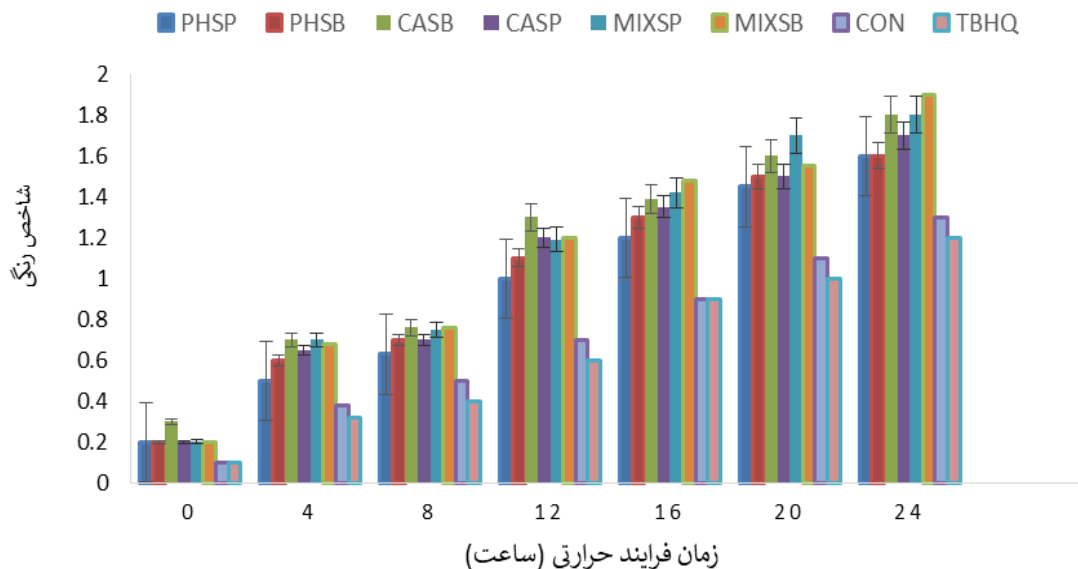


شکل ۶- تغییرات درصد ترکیبات قطبی نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی

۳-۷- شاخص رنگ

مطابق نتایج به دست آمده، کمترین شاخص رنگ مربوط به نمونه روغن حاوی عصاره ترکیبی استخراج شده با استفاده از سیال فوق بحرانی بود و پس از آن بهترین نمونه‌های روغن حاوی عصاره ترکیبی استخراج شده با استفاده از آبریز بحرانی، نمونه شاهد فاقد عصاره و نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی قرار داشتند. نمونه روغن تیمار شده با آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ کمترین شاخص رنگی را طی فرآیند حرارتی داشت (۱۹).

رنگ یک فاکتور مهم در کیفیت روغن‌های خوراکی است. تیره شدن رنگ روغن مرتبط با برهمکنش‌های پیچیده بین اسیدهای چرب، دیمرها و سایر پلیمرها و در صورت وجود ترکیبات فنولی و کاروتنوئیدی است (۱۹). نتایج مربوط به تغییرات شاخص رنگ نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی در شکل ۷ نشان داده است. با گذشت زمان فرآیند حرارتی، شاخص رنگ در تمام نمونه‌های مورد بررسی افزایش یافته است و اختلاف معنی‌دار آماری ایجاد شده است.



شکل ۷- تغییرات شاخص رنگ نمونه‌های مختلف روغن طی فرآیند حرارتی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش عصاره فنولی و کاروتنوئیدی پوست کدو حلوایی با استفاده از روش‌های استخراج با سیال فوق بحرانی و استخراج با آبریز بحرانی جمع‌آوری شد. نتایج بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها در روغن نشان داد که استفاده از عصاره حاصل از روش سیال فوق بحرانی، اثرات محافظتی قوی علیه اکسیداسیون روغن کانولا طی دوره نگهداری و فرآیند حرارتی داشت. همچنین عصاره ترکیبی نسبت به عصاره جداگانه باعث پایداری بیشتر روغن کانولا طی دوره نگهداری و فرآیند حرارتی شد. پوست کدو فرآورده جانبی کارخانجات فرآوری کدو حلوایی بوده و منبع غنی از ترکیبات فنولی و کاروتنوئیدی و سایر ترکیبات زیست فعال است. یافته‌های این پژوهش نشان می‌دهد که آنتی‌اکسیدان طبیعی عصاره ترکیب پوست کدو به دلیل دارا بودن ترکیبات فنولی و کاروتنوئیدی می‌تواند به عنوان یک جایگزین برای آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در کارخانجات روغن‌های خوراکی مورد استفاده قرار گیرند.

۵- منابع

- اسماعیل زاده کناری ر، مهدی پور س. ز، رضوی ر. بررسی تغییرات اسیدهای چرب و خصوصیات آنتی‌اکسیدانی عصاره پوست کیوی در پایدار سازی روغن آفتابگردان طی شرایط حرارتی. فصلنامه علوم و صنایع غذایی. ۱۳۹۶؛ ۱۴(۶۸): ۱۳۵-۱۲۵.
- مشیری روشن آ، ساری ع، آفاجانی ن. بهینه سازی شرایط استخراج عصاره استونی دانه زنیان (Ajowan seed) و تاثیر آن بر پایدار سازی روغن سویای خام. فصلنامه فناوری های نوین غذایی. ۱۳۹۷؛ ۵(۳): ۴۸۳-۴۶۹.
- Agregán R, Lorenzo J. M, Munekata P. E, Dominguez R, Carballo J, Franco D. Assessment of the antioxidant activity of bifurcaria bifurcata aqueous extract on canola oil. Effect of extract concentration on the oxidation stability and volatile compound generation during oil storage. *Food Research International*. 99:1095-1102.

- humans *Oléagineux Corps Gras Lipides*. 2002; 9(4): 237-244.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1013635>
11. Abd El-aal H. A, Halaweish F.T, Food preservative activity of phenolic compounds in orange peel extracts (*Citrus sinensis* L.). *Lucrări Științifice-Seria Zootehnie*. 2010; 53(15): 233-240.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1013635>
 12. Farahmandfar R, Asnaashari M, Sayyad R. Comparison antioxidant activity of Tarom Mahali rice bran extracted from different extraction methods and its effect on canola oil stabilization. *Journal of food science and technology*. 2015; 52: 6385-6394.
<https://doi.org/10.1007/s13197-014-1702-2>.
 13. Farhoosh R, Moosavi S. M. R. Determination of carbonyl value in rancid oils: a critical reconsideration. *Journal of Food Lipids*. 2006; 13(3): 298-305. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4522.2006.00053.x>
 14. Farvin K. S, Jacobsen C. Phenolic compounds and antioxidant activities of selected species of seaweeds from Danish coast. *Food chemistry*. 2013; 138(2-3): 1670-1681.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.078>
 15. Gelmez N, Kınca N. S, Yener M. E. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of antioxidants from roasted wheat germ based on yield, total phenolic and tocopherol contents, and antioxidant activities of the extracts. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2009; 48(3): 217-224.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.002>
 16. Ghaboos S. H. H, Ardabili S. M. S, Kashaninejad M, Asadi G, Aalami M. Combined infrared-vacuum drying of pumpkin slices. *Journal of food science and technology*. 2016; 53: 2380-2388.
<https://doi.org/10.1007/s13197-016-2212-1>
 4. AOCS. 2004. Official methods and recommended practices of the AMOS: AMOS press champaign.
<https://doi.org/10.1007/s11130-006-0016-6>
 5. Sopan B. A, Vasantrao D. N, Ajit S. B. Total phenolic content and antioxidant potential of cucurbita maxima (pumpkin) powder. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2014; 5:1903-1907.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.08.002>
 6. Bhat M. A, Bhat A. Study on physico-chemical characteristics of pumpkin blended cake. *Journal of Food Processing & Technology*. 2013; 4(9): 4-9. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000262>.
 7. Caili F.U, Huan S, Quanhong L. I. A review on pharmacological activities and utilization technologies of pumpkin. *Plant foods for human nutrition*. 2006; 61: 70-77.
<https://doi.org/10.1007/s11130-006-0016-6>
 8. Cuco R. P, Cardozo-Filho L, da Silva C. Simultaneous extraction of seed oil and active compounds from peel of pumpkin (*Cucurbita maxima*) using pressurized carbon dioxide as solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019; 143: 8-15.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.08.002>
 9. Delfanian M, Kenari R. E, Sahari M. A. Antioxidant activity of loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) fruit peel and pulp extracts in stabilization of soybean oil during storage conditions. *International Journal of Food Properties*. 2015; 18(12): 2813-2824.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1013635>
 10. Delplanque B, Le Roy B, Mendy F, Fenart E, Thaminy-Dekar A, Syeda F, .alel. Oleic, linoleic, and alphinoleic acids from vegetable oils: where are the limits for beneficial effects on lipemia and atherothrombotic parameters in <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.10.029>

- Conferences*. 2018;156: 03051. EDP Sciences.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/201815603051>
24. Shitu A, Izhar S, Tahir T. M. Sub-critical water as a green solvent for production of valuable materials from agricultural waste biomass: A review of recent work. 2015.
<https://doi.org/10.1007/s13197-017-2657-x>.
25. Zhang Y, Yang L, Zu Y, Chen X, Wang F, Liu F. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. *Food chemistry*. 2010; 118(3):656-662.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.038>
17. Iqbal S, Haleem S, Akhtar M, Zia-ul-Haq M, Akbar J. Efficiency of pomegranate peel extracts in stabilization of sunflower oil under accelerated conditions. *Food Research International*. 2008; 41(2): 194-200.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.11.005>
18. Islam A. A, Mohamed R, Abdelrahman S, Dalia M, Ahmed E. B. Oxidative stability of edible oils via addition of pomegranate and orange peel extracts. *Foods and Raw materials*. 2018; 6(2):413-420.
<http://doi.org/10.21603/2308-4057-2018-2-413-420>
19. Maghsoudlou E, Esmaeilzadeh Kenari R, Raftani Amiri Z. Evaluation of antioxidant activity of fig (*Ficus carica*) pulp and skin extract and its application in enhancing oxidative stability of canola oil. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2017; 41(4): e13077.
<https://doi.org/10.1111/jfpp.13077>
20. Nyam K. L, Wong M. M, Long K, Tan C. P. Oxidative stability of sunflower oils supplemented with kenaf seeds extract, roselle seeds extract and roselle extract, respectively under accelerated storage. *International Food Research Journal*. 2013; 20(2).
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.11.005>
21. Saguy I. S, Shani A, Weinberg P, Garti N. Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. *LWT-Food Science and Technology*. 1996; 29(5-6): 573-577.
<https://doi.org/10.1006/fstl.1996.0088>
22. Sayyad R. 2017. Effects of deep-fat frying process on the oil quality during French fries preparation. *Journal of food science and technology*. 2017; 54(8): 2224-2229.
<https://doi.org/10.1007/s13197-017-2657-x>
23. Setyorini D, Aanisah R, Machmudah S, Winardi S, Kanda H, Goto M. Extraction of phytochemical compounds from *Eucheuma cottonii* and *Gracilaria* sp using supercritical CO₂ followed by subcritical water. In *MATEC Web of*