

بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره برگ تمشک سیاه در روغن آفتابگردان طی شرایط حرارتی

راحله تاجیک^{1*}، محمد حسین حداد خداپرست²، اورنگ عیوض زاده³

¹دانش آموخته ی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، واحد ورامین، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

²استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

³گروه علوم و صنایع غذایی، واحد ورامین، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

تاریخ دریافت: 1392/6/9

تاریخ پذیرش: 1393/1/17

چکیده

با توجه به مصرف گسترده محصولات غذایی سرخ شده در سطح جهان تحقیقات زیادی مبنی بر به کارگیری آنتی اکسیدان های طبیعی در روغن ها انجام شده است که اغلب آن ها تاثیرات چشمگیر این ترکیبات را بر افزایش ماندگاری و بهبود پایداری روغن ها نشان داده اند. بر همین اساس در این پژوهش، ابتدا عصاره متانولی برگ تمشک سیاه تهیه شد. سپس میزان کل ترکیبات فنولی موجود در عصاره با روش فولین سیو کالچو و ترکیبات توکوفرولی با روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری شدند. نتایج، بیانگر این مطلب بود که مقدار این ترکیبات در عصاره متانولی به ترتیب 97/31 برحسب میلی گرم اسید گالیک موجود در گرم ماده خشک و 756/5 میلی گرم بر گرم بود. در مرحله ی بعدی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره برگ تمشک سیاه در جلوگیری از اکسایش روغن آفتابگردان طی شرایط حرارت دهی در دمای 180 درجه سانتیگراد از طریق اندازه گیری عدد اسیدی، عدد کربونیل، عدد کونژوگه و مقدار کل ترکیبات قطبی مورد ارزیابی قرار گرفت و با آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ مقایسه شد. مقایسات میانگین تیمارها نشان داد که بین تمام غلظت های عصاره و نمونه شاهد، اختلاف آماری معنی داری در سطح 0/05 وجود داشت. براساس نتایج به دست آمده تیمار حاوی 800 ppm عصاره برگ تمشک سیاه بالاترین درصد فعالیت آنتی اکسیدانی را در جلوگیری از افزایش شاخص های اکسایش روغن آفتابگردان در مقایسه با سایر غلظت های آن و همچنین آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: برگ تمشک سیاه، روغن آفتابگردان، فعالیت آنتی اکسیدانی، حرارت دهی

1- مقدمه

سرخ کردن از جمله فرایندهای متداول در زمینه آماده سازی مواد غذایی در مقیاس خانگی و صنعتی به شمار می آید. طی فرایند سرخ کردن عمیق، روغن به مدت طولانی در معرض درجه حرارت های بالا (180 تا 220 درجه سانتیگراد) و شرایط اکسایشی قرار می گیرد. در طی فرایند حرارتی رطوبت موجود در غذا و اکسیژن، موجب بروز برخی تغییرات شیمیایی در روغن می گردند که با تولید آلدئیدهای کوتاه زنجیر، پراکسیدها و مشتقات کتونی و همچنین تغییرات حسی و کاهش کیفیت تغذیه ای مواد غذایی همراه است (22، 28). یکی از راه های مهم مقابله با اکسایش روغن ها، استفاده از آنتی اکسیدان ها می باشد. آنتی اکسیدان ها به عنوان ترکیباتی موثر در جلوگیری از گسترش طعم بد و افزایش پایداری روغن ها مطرح می باشند. اگرچه بعضی از روغن ها خود به طور طبیعی حاوی آنتی اکسیدان هایی مانند توکوفرول ها می باشند، اما امروزه برای جلوگیری از اکسایش و افزایش ماندگاری روغن ها اغلب از آنتی اکسیدان های سنتزی استفاده می شود (6).

آنتی اکسیدان های سنتزی پرکاربرد در صنعت غذا شامل ¹BHT، ²BHA، ³TBHQ و پروپیل گالات بوده که سرطان زایی و اثرات منفی این ترکیبات بر سلامت انسان مشخص شده است، از این رو در سال های اخیر تلاش برای یافتن منابع جدید آنتی اکسیدان های طبیعی، بدلیل مشکلات و اثرات سوء ناشی از مصرف آنتی اکسیدان های سنتزی گسترش یافته است (21). گیاهان منبع غنی از ترکیبات فنلی، اسیدهای فنلی، فلاونوئیدها و تانن ها هستند که این ترکیبات مهم ترین آنتی اکسیدان های طبیعی به شمار می آیند. از این جهت امروزه گروه وسیعی از گیاهان و ترکیبات فنلی آنها به عنوان منابع طبیعی با خاصیت آنتی اکسیدانی مورد توجه قرار گرفته اند (28). برگ تمشک یکی از گیاهان دارویی بوده که دارای خواص آنتی اکسیدانی شناخته شده ای می باشد. تمشک سیاه با نام علمی *Rubus fruticosus* متعلق به خانواده گل سرخیان *Rosaceae* می باشد. تاکنون 429 گونه از این جنس در قالب 12 زیر جنس در جهان شناخته شده است (4). این گیاه در اکثر نواحی جهان به جز ناحیه قطب

جنوب پراکنش دارد و یکی از گیاهان پیشرو در مسیر توالی جنگل ها محسوب می شود (3). این گیاه در ایران در ارتفاعات استان گیلان، آذربایجان، خراسان، لرستان، مازندران و دامنه های جنوبی البرز پراکنده شده است. برگ های تمشک مرکب شانه ای بوده و هر برگ از 3-5 برگچه بزرگ بیضی شکل با حاشیه ای مضرس تشکیل شده که به طور متناوب بر روی گره های شاخه قرار می گیرند. برگ های تمشک در خرداد تا آخر مرداد ماه می رویند (1، 2). برگ و جوانه های این گیاه دارای اثر قابض قوی و تصفیه کننده خون هستند، همچنین جوشانده برگ نیز برای درمان گلودرد و تورم دهان، درمان نرمی مخاط دهان و لثه و نظایر آن به صورت غرغره استفاده می شود (17).

بوری کوال و همکاران (2011) محتوای فنولی و فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره آبی برگ های گیاهان توت فرنگی، تمشک سیاه و تمشک قرمز از خانواده رزاسه را بررسی نمودند و به فعالیت آنتی اکسیدان بی نظیر آن ها اشاره نمودند (9). وانگ و لین (2000) میوه و برگ گونه های مختلف توت بی خار، تمشک قرمز، تمشک سیاه و توت فرنگی را از نظر ظرفیت جذب رادیکال اکسیژن ⁴ORAC بررسی و بیان داشتند در مقایسه با میوه ها، برگ ها مقدار ORAC بالاتری دارند (29). گودج و تام کیزک (2004) محتوای فلاونوئیدی، تانن و اسید الازیک در برگ گونه های مختلف تمشک را با استفاده از روش های اسپکتروسکوپی و ⁵HPLC بررسی کردند. نتایج بدست آمده از آنالیز HPLC نشان داد که کوئرستین و کمپفرول عمده ترین ترکیبات آنتی اکسیدانی گونه های مختلف تمشک بودند (15). در پژوهشی دیگری که توسط لیو و همکاران (2002) انجام گرفت، مشخص شد که رابطه ی مستقیمی بین محتوای فنولی، فلاونوئیدی و فعالیت آنتی اکسیدانی تمشک وجود دارد. هم چنین با استفاده از روش HPLC ترکیبات شامل اسید گالیک، روتین، الازیک اسید، کافیک اسید، کوماریک اسید، کامفرول، میرستین، کوئرستین، D-گلوکوزید، اسید اسکوربیک، کاتچین در عصاره برگ تمشک شناسایی شدند. ظرفیت آنتی اکسیدانی این ترکیبات در عصاره مورد مطالعه قرار گرفت که در بین ترکیبات نام برده شده، اسید گالیک و کاتچین بیشترین نقش را در فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره داشتند (20).

⁴ Oxygen Radical Absorbance Capacity

⁵ High Performance Liquid Chromatography

¹Butylated hydroxytoluene

²Butylated hydroxyanisole

³Tert-butyl hydroquinone

ادامه توسط روتاری (TAM 2-times- IRAN) حلال با دمای 50°C طی مدت زمان 2/5 ساعت تبخیر گردید (7).

2-3- تعیین محتوای کل ترکیبات فنولی

مقدار کل ترکیبات فنولی موجود در عصاره از طریق رنگ سنجی به روش فولین - سیوکالچو مورد بررسی قرار گرفت. بدین صورت که ابتدا 0/5 میلی لیتر عصاره با 2/5 میلی لیتر معرف فولین سیوکالچو رقیق شده با آب به نسبت (10:1) ترکیب و سپس 2 میلی لیتر کربنات سدیم 7/5 % به آن اضافه گردید. نمونه در دمای 45°C به مدت 15 دقیقه تا زمان تشکیل رنگ آبی گرمخانه گذاری شد. سپس جذب نمونه در 765 نانومتر توسط اسپکتروفتومتر (Milton Roy 20D UV Vis) تعیین شد. محتوای فنولیک کل براساس مقایسه با منحنی استاندارد اسیدگالیک به صورت میلی گرم بر گرم نمونه خشک شده محاسبه گردید (28).

2-4- تعیین محتوای کل ترکیبات توکوفرولی

میزان کل ترکیبات توکوفرولی عصاره بر مبنای آلفا - توکوفرل اندازه گیری شد. بدین ترتیب که ابتدا 210 میلی گرم از نمونه عصاره به دقت داخل بالن ژوژه 10 میلی لیتری وزن شد. پنج میلی لیتر تولوئن به نمونه اضافه و به خوبی مخلوط شد. سپس 3/5 میلی لیتر محلول 2،2-بی پیریدین (0/07 درصد وزنی حجمی در اتانول آبی 95 درصد) و 0/5 میلی لیتر کلرید آهن III شش آب (0/2 درصد وزنی حجمی در اتانول آبی 95 درصد) اضافه و مخلوط گردید. در نهایت حجم محلول های استاندارد با اتانول آبی 95 درصد به 10 میلی لیتر رسانده شد. محلول حاصل به مدت یک دقیقه در حال سکون قرار گرفت و جذب آن در 520 نانومتر توسط اسپکتروفتومتری (UV-Vis) خوانده شد. مقدار ترکیبات توکوفرولی براساس میلی گرم بر کیلوگرم روغن گزارش شد (30).

2-5- بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره برگ تمشک سیاه در روغن آفتابگردان

عصاره متانولی برگ تمشک در دو غلظت (400ppm و 800) و آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ (100 ppm) به روغن آفتابگردان بدون آنتی اکسیدان در شیشه های تیره رنگ اضافه شد. روغن آفتابگردان تصفیه شده و فاقد آنتی اکسیدان نیز به عنوان شاهد

واکنش های شیمیایی مخرب طی فرآیند حرارت دهی عمیق شامل هیدرولیز، اکسایش و پلیمری شدن می باشند، که این واکنش ها منجر به ایجاد مواد فرار و ترکیبات مونومری و پلی مری می گردند (16). از آنجایی که هیچ مطالعه ای مبنی بر استفاده از عصاره حاوی ترکیبات فنولیک برگ تمشک سیاه به عنوان یک ترکیب آنتی اکسیدانی طبیعی به جای آنتی کسیدان های سنتزی در پایداری سازی روغن صورت نگرفته است، انجام پژوهش هایی در این زمینه ضروری به نظر می رسد.

هدف از این مطالعه، تعیین میزان ترکیبات فنولی عصاره برگ تمشک سیاه و همچنین ارزیابی قدرت آنتی اکسیدانی این ترکیبات در پایداری اکسایشی روغن آفتابگردان بود. از این رو پایداری روغن در دمای 180°C با اندازه گیری شاخص های عدد اسیدی، عدد کربونیل، عدد کونژوگه و ترکیبات قطبی سنجیده شد.

2- مواد و روش ها

2-1- نمونه ی مورد آزمایش

برگ تمشک سیاه در تیرماه سال 1391 از باغ های مازنداران و روغن آفتابگردان تصفیه شده و فاقد آنتی اکسیدان از کارخانه ی روغن نباتی به سه گل نیشابور تهیه شد. تمام مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده با درصد خلوص بالا از شرکت مرک آلمان و TBHQ از شرکت سیگما ی آمریکا تهیه شدند.

2-2- استخراج عصاره

برگ های تمشک سیاه پس از جمع آوری و جدا سازی ناخالصی ها، در سایه خشک گردید. برگ های خشک شده ی گیاه تمشک سیاه توسط خرد کن (Moulinex, Spain) کاملاً پودر و از الک با مش 40 عبور داده شد. استخراج به روش پركولاسيون توسط حلال متانول با نسبت اختلاط پودر به حلال (1:5)، در سه مرحله انجام شد. ابتدا به مدت 24 ساعت و سپس طی دو مرحله ی 12 ساعته پودر و حلال در دمای محیط (25°C) توسط همزن مخلوط شدند. عصاره ی به دست آمده در هر مرحله توسط کاغذ صافی واتمن شماره ی 1 صاف شده و برای حفظ ترکیبات فنولی در یخچال نگهداری شد. عصاره های صاف شده ی حاصل از 3 مرحله با هم مخلوط شده، در

در نظر گرفته شد. سپس هر کدام از روغن ها به طور پیوسته در دمای سرخ کردن (180 درجه سانتی گراد) با سرخ کن (TEFAL Azura-French) به مدت 24 ساعت حرارت داده شد و هر 4 ساعت (4، 8، 12، 16، 20 و 24) از روغن ها نمونه برداری شد.

برای ارزیابی پایداری اکسیداتیو روغن، ترکیبات کل قطبی، عدد اسیدی، عدد کربونیل، عدد کونژوگه بر روی نمونه ها انجام شد و با نمونه شاهد و نمونه حاوی آنتی اکسیدان سنتزی مقایسه گردید. تعیین ترکیبات قطبی با استفاده از کروماتوگرافی ستونی و با کمک سیلیکاژل جهت جداسازی ترکیبات طبق استاندارد انجام شد (27). عدد اسیدی مطابق روش استاندارد بین المللی (AOCS Cd-3a-63 (7)، عدد کربونیل بر طبق روش اسپکتروفتومتری با اندازه گیری طول موج در 420 نانومتر بررسی شد (11)، دی ان و تری ان کونژوگه بر طبق روش اسپکتروفتومتری با اندازه گیری طول موج در 234 نانومتر بررسی و با هگزان به عنوان نمونه شاهد مقایسه شد (26).

6- تجزیه و تحلیل آماری

جهت تجزیه و تحلیل آماری در این تحقیق از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار استفاده شد و داده های به دست آمده توسط نرم افزار Mstat-C آنالیز شده و میانگین داده ها در سطح 95 درصد اطمینان بر اساس آزمون دانکن مقایسه شدند. هم چنین جهت رسم نمودارها از نرم افزار Microsoft excel استفاده گردید.

3- نتایج و بحث

3-1- مقدار کل ترکیبات فنولی و توکوفرولی برگ تمشک سیاه

نتایج آزمون فولین سیوکالچو نشان داد که میزان ترکیبات فنولی در عصاره متانولی 97/31 میلی گرم اسید گالیک بر گرم نمونه خشک شده می باشد. ونگ و لین (2000) محتوای فنولی موجود در برگ های جوان و پیر واریته های مختلف تمشک را 82/8-96/8 میلی گرم اسید گالیک بر گرم گزارش کردند (29). همچنین بوری کوال و همکاران (2011)، محتوای فنولی کل را 75/4 میلی گرم اسید گالیک بر گرم بیان کردند (9). ترکیبات فنولی دانه های روغنی در حال حاضر به سبب آثار

مفید ایمنی شناختی و نیز مصارف صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. بررسی ها نشان داده است این ترکیبات طبیعی، حائز نقش بسزایی در خصوص پایداری و ویژگی های حسی و تغذیه ای محصولات بوده و واکنش های زنجیره ای اکسایش لیپیدی را به تاخیر می اندازند (22). بررسی ها نشان داده است که تفاوت در نوع و خلوص حلال ها، تفاوت در جزئیات روش استخراج عصاره مانند: زمان استخراج، سرعت اختلاط، نسبت میزان پودر به حلال و اندازه ی ذرات پودر بر میزان استخراج ترکیبات فنولیک تاثیر می گذارند (23).

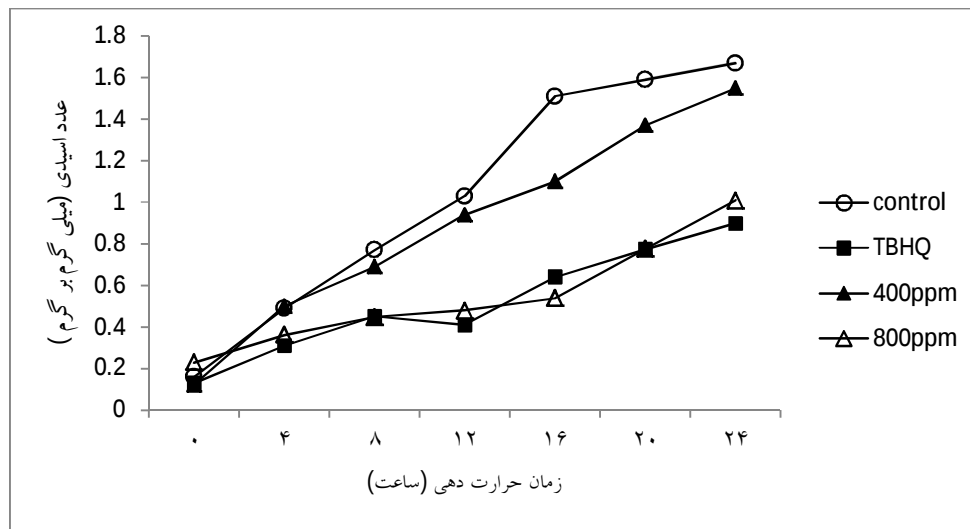
ترکیبات توکوفرولی روغن آفتابگردان و عصاره به ترتیب 720/3 میلی گرم بر کیلوگرم و 756/5 میلی گرم بر گرم محاسبه شد. شریف و همکاران (2009) مقدار ترکیبات توکوفرولی در روغن آفتابگردان را 740 میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند (28). عطای صالحی و همکاران (1392) کارایی حلال های مختلف و فرایند فراصوت بر میزان استخراج ترکیبات فنلی و توکوفرولی عصاره فلفل قرمز رایج در ایران بررسی کردند. آن ها میزان ترکیبات فنولیک بر حسب اسید گالیک در عصاره های مختلف فلفل قرمز در محدوده 1172/27-1066/3 میلی گرم و میزان ترکیبات توکوفرولی عصاره های مختلف بر حسب آلfa توکوفرولی در محدوده 693/52-867/65 میلی گرم در میلی لیتر بیان داشتند (5). توکوفرول ها یا همان ویتامین های گروه E، اجزاء بسیار مهم بخش صابونی ناشونده روغن های نباتی به شمار می آیند که دارای فعالیت آنتی اکسیدانی هستند و به طور طبیعی در روغن های گیاهی وجود دارند (24). این ترکیبات از طریق واکنش با رادیکال های آزاد و سوق دادن واکنش های اکسایشی به مراحل پایانی، چربی ها و روغن ها را در برابر تخریب های مربوطه محافظت می نمایند. از این رو حفظ ترکیبات دارای خاصیت آنتی اکسیدانی موجود در ترکیب روغن در طی فرآوری روبه توسعه است (30).

3-2-1- عدد اسیدی

نتایج حاصل از ارزیابی تاثیر دو غلظت عصاره ی متانولی برگ تمشک سیاه بر پایداری اکسیداتیو روغن آفتابگردان در دمای 180 درجه سانتیگراد در شکل 1 نشان داده شده است. حرارت دهی روغن ها منجر به تشکیل اسیدچرب آزاد مونو و دی گلیسرید و گلیسرول می شود. از این رو عدد اسیدی برای بررسی تجزیه

دهی را می توان به فراریت اسیدچرب آزاد و هم چنین تجزیه گلیسرول و محصولات پلیمریک نسبت داد (23). در تحقیقات بنسمیرا و همکاران (2007) و رادوان و همکاران (2007) بر روی عصاره های گیاهی در روغن آفتابگردان در دمای 180°C و مقایسه با آنتی اکسیدان سنتزی نیز روند افزایشی در عدد اسیدی گزارش شد (10، 24).

روغن در طی واکنش های حرارتی قابل استفاده است (10). با افزایش زمان حرارت دهی میزان عدد اسیدی در هر چهار تیمار روند افزایشی داشت اما از لحاظ آماری تفاوت معنی داری بین غلظت 800 ppm و آنتی اکسیدان TBHQ وجود نداشت ($p>0.05$). این اندیس در طی فرایند حرارتی روند افزایشی داشته که تغییرات آن وابسته به مقدار اولیه اسید های چرب آزاد و زمان حرارت دهی می باشد. این روند افزایشی در طی حرارت



شکل 1- تغییرات عدد اسیدی روغن های حاوی 400 و 800 پی پی ام عصاره متانولی برگ تمشک ، 100 پی پی ام TBHQ و شاهد طی فرایند حرارتی

دیده به بیش از 25 درصد برسد، روغن غیر قابل مصرف تلقی می گردد. مدت زمانی که میزان ترکیبات قطبی کل روغن سرخ کردنی به این مقدار برسد تحت عنوان زمان بحرانی خوانده می شود (14). با توجه به شکل 2، تا زمان 24 ساعت فرایند حرارتی، نمونه های حاوی غلظت 800 ppm و آنتی اکسیدان TBHQ فاقد زمان بحرانی می باشند. میزان ترکیبات قطبی همبستگی معنی داری با تجزیه روغن دارد و به طور خطی با افزایش زمان حرارت دهی افزایش می یابد چرا که بسیاری از ترکیبات ناشی از تجزیه روغن طی فرایند سرخ کردن قطبی هستند (13).

3-2-3- عدد دی ان مزدوج

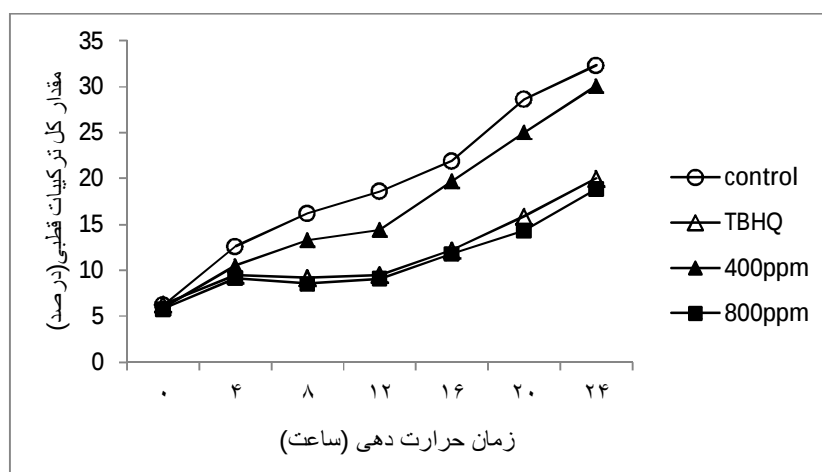
نحوه تغییر میزان عدد دی ان مزدوج نمونه روغن های مختلف طی 24 ساعت تیمار حرارتی در دمای 180°C درجه سانتی گراد در شکل 3 نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده

3-2-2- مقدار کل ترکیبات قطبی

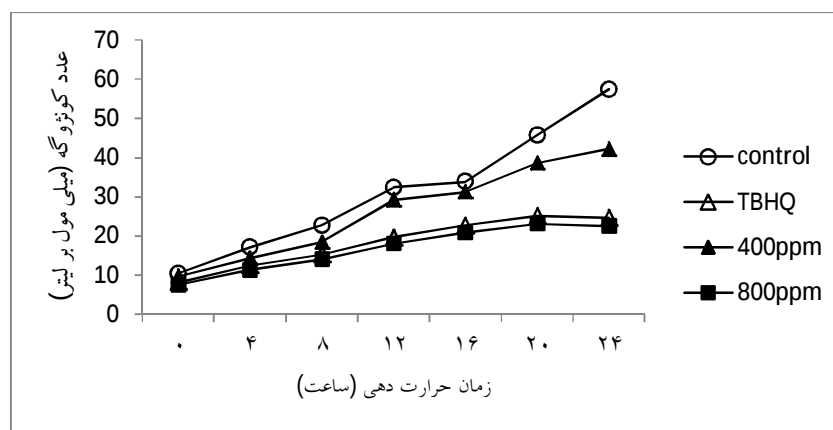
نتایج حاصل از ارزیابی تاثیر غلظت های مختلف عصاره ی متانولی برگ تمشک سیاه بر پایداری اکسیداتیو روغن آفتابگردان در دمای 180°C درجه سانتیگراد در شکل 2 نشان داده شده است. تعیین ترکیبات قطبی کل، یکی از روش های کنترل مداوم تغییرات ناشی از فرآیند حرارت دهی روغن ها بوده و به واسطه صحت و تکرار پذیر بودن آن روشی مطلوب و پذیرفته شده برای بررسی گسترش فساد در اغلب روغن ها می باشد (27). روند تغییرات ترکیبات قطبی در هر چهار نمونه به طور ملایم و با شیب ثابت افزایش یافت و بین غلظت 800 ppm و آنتی اکسیدان TBHQ از نظر آماری تفاوت معنی داری مشاهده نشد ($p>0.05$) که این امر نشان دهنده پایداری روغن حاوی عصاره برگ تمشک در طی فرایند حرارتی بود. براساس استانداردهای بین المللی چنان چه درصد ترکیبات قطبی کل روغن حرارت

بررسی‌های انجام شده بر تاثیر عصاره سیر در روغن آفتابگردان (18) و عصاره پوست انار در پایداری روغن آفتابگردان نسب به BHT نیز روند افزایشی در محتوای دی‌ان کونژوگه در طی فرایند مشاهده شد (19). این روند افزایشی در جذب دی‌ان کونژوگه را می‌توان به تماس با اکسیژن در طی شرایط ذخیره و حرارت دهی و تشکیل پراکسیدها در طی مرحله اولیه اکسیداسیون و حضور مقادیر اسید چرب چند غیراشباع بالا در روغن آفتابگردان مخصوصاً اسیدلینولنیک دانست که به فرم هیدروپراکسید کونژوگه تجزیه می‌شوند (18، 26).

می‌شود میزان ترکیبات کونژوگه طی 24 ساعت حرارت دهی به صورت خطی افزایش یافت. بر اساس نتایج عدد کونژوگه در هر 4 تیمار در طی حرارت دهی افزایش داشته است، اما بین غلظت 800 ppm و آنتی اکسیدان TBHQ از نظر آماری تفاوت معنی داری وجود نداشت ($p > 0.05$) که نشان از عملکرد آنتی اکسیدانی خوب عصاره تحت شرایط مورد بررسی بوده است. عدد کونژوگه به عنوان نمادی از میزان ترکیبات اولیه اکسایش لیپیدی در نظر گرفته می‌شود. مشخص شده است دی‌ان‌های مزدوج از تغییر موضع پیوند دوگانه طی اکسایش لیپیدهای دارای دو یا چند پیوند دوگانه به وجود می‌آیند (26). در



شکل 2- تغییرات مقدار کل ترکیبات قطبی روغن های حاوی 400 و 800 پی‌پی‌ام عصاره متانولی برگ تمشک ، 100 پی‌پی‌ام TBHQ و شاهد طی فرایند حرارتی

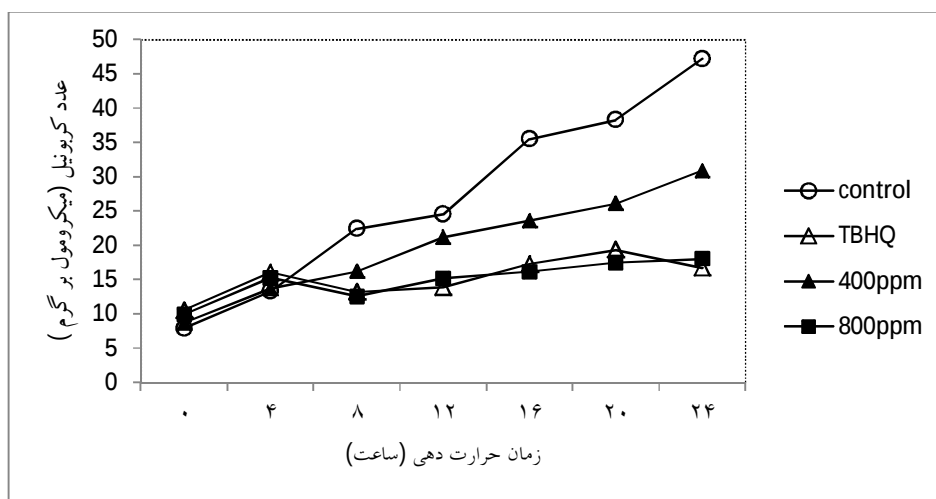


شکل 3- تغییرات عدد کونژوگه روغن های حاوی 400 و 800 پی‌پی‌ام عصاره متانولی برگ تمشک ، 100 پی‌پی‌ام TBHQ و شاهد طی فرایند حرارتی

3-2-3- عدد کربونیل

فروش و موسوی (2006) نشان دادند عدد کربونیل که اندازه گیری آن سریع، ساده و ارزان است را می توان به عنوان شاخص مهمی برای نشان دادن ایمنی و تخریب حسی روغن ها و چربی های خوراکی طی فرایند حرارتی مورد استفاده قرار داد (12). عدد کربونیل، شاخصی از میزان محصولات ثانویه اکسایش لیپیدی است که از تجزیه ترکیبات هیدروپراکسیدی (محصولات اولیه اکسایش لیپیدی) به وجود می آیند. این ترکیبات حائز پایداری بیشتری نسبت به ترکیبات هیدروپراکسیدی بوده و معیار خوبی از تغییرات اکسایشی چربی ها و روغن های خوراکی طی فرایندهای حرارتی می باشند (12). روند تغییرات عدد کربونیل روغن آفتابگردان طی فرایند حرارتی در دمای 180°C در شکل 4 نشان داده شده است. همانطور که نتایج شکل نشان می دهند غلظت 800 ppm عصاره نسبت به نمونه حاوی TBHQ

عملکردی مشابه داشته و از لحاظ آماری تفاوت معنی داری بین دو نمونه تا ساعت 20 مشاهده نشد ($p>0.05$). اما پس از 24 ساعت فرایند حرارت دهی، بین دو نمونه تفاوت معنی دار وجود داشت ($p<0.05$)، به طوری که غلظت 800 ppm عصاره نسبت به نمونه حاوی TBHQ عملکرد بهتری داشت. محصولات اولیه اکسایش لیپیدی تحت شرایط حرارتی پایدار نبوده و تجزیه آن ها به تشکیل ترکیبات ثانویه اکسایش منجر می گردد. عدد کربونیل نشان دهنده میزان کمی تولید محصولات ثانویه اکسایش لیپیدی، یعنی آلدئیدها و کتون هاست که تعیین آن ها در روغن ها حائز اهمیت فراوانی است (8). این روند تغییرات در روغن کانولای حاوی روغن زیتون و تخم کدو کاغذی در دمای 180°C حین سرخ کردن سیب زمینی نیز مشاهده شده است (16).



شکل 4- تغییرات عدد کربونیل روغن های حاوی 400 و 800 پی پی ام عصاره متانولی برگ تمشک ، 100 پی پی ام TBHQ و شاهد طی فرایند حرارتی

4 - نتیجه گیری

پایش پارامترهای اولیه و ثانویه اکسایشی ناشی از حرارت دهی روغن آفتابگردان در دمای 180°C نشان داد که عصاره برگ تمشک سیاه در تمامی شاخص های مورد ارزیابی اثری مشابه آنتی اکسیدان TBHQ داشته و سبب پایداری روغن آفتابگردان شد. نکته قابل توجه در این تحقیق آن بود که کارآیی غلظت بالای عصاره (800 ppm) در کنترل واکنش های فیزیکوشیمیایی مختلف طی فرایند حرارت دهی در دمای 180°C مساوی و یا حتی

بهتر از آنتی اکسیدان سنتزی ترت بوتیل هیدروکینون بدست آمد که می توان این نتیجه را در اثر افزایش غلظت فنولیک ها مرتبط دانست. نتایج بدست آمده نشان داد که میزان ترکیبات فنولی و توکوفرولی در عصاره بالا بوده به طوریکه پایداری روغن آفتابگردان در جلوگیری از محصولات اکسیداسیون اولیه و ثانویه افزایش اسیدچرب آزاد را می توان در به دلیل حضور این ترکیبات دانست.

5-منابع

1. جلیلی‌مرندی، ر. 1386. میوه های ریز. انتشارات جهاد دانشگاهی ارومیه، ارومیه، چاپ دوم، صفحات 32-60.
2. زرگری، ع. 1373. گیاهان دارویی. جلد اول، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، صفحات 66-126.
3. شاهوردی، آ. 1384. گیاهان دارویی منطقه زاگرس شرقی (خوانسار). انتشارات فارابی، صفحات 85-81.
4. قهرمان، ا. 1361. فلور ایران، جلد 2، نشر موسسه ی تحقیقات جنگل و مراتع، تهران، صفحات 319-321.
5. عطایی صالحی، ا. اسماعیل زاده کناری، ر. محمدی، م. 1392. بررسی کارایی حلال های مختلف و فرایند فراصوت بر میزان استخراج ترکیبات فنلی و توکوفرولی عصاره فلفل قرمز رایج در ایران. دومین همایش ملی علوم و صنایع غذایی، قوچان.
6. میراحمدی، ف. فاطمی، ح و سحری، م. ع. 1384. اثر عصاره برگ سبز چای در جلوگیری از اکسیداسیون روغن آفتابگردان. فصلنامه علوم و صنایع غذایی ایران، دوره 2، شماره 4، 61-70.
7. AOCS. 1993. Official Methods and recommended Practices of the American Oil Chemists of Analysis. Association of Official Analytical Chemists' Society. AOCS Press. Champaign IL.
8. Abdulkarim, S. M., Long, K., Lai, O. M., Muhammad, S. K. S. and Ghazali, H. M. 2007. Frying quality and stability of high-oleic Moringa oleifera seed oil in comparison with other vegetable oils. *Food Chemistry*, 105: 1382-1389.
9. Buricova¹, L. Andjelkovic, M. Cermakova¹, A. and Verhe, R. 2011. Antioxidant capacity and antioxidants of strawberry, blackberry, and raspberry leaves. *Czech Journal of Food Science*, 29(2): 181-189.
10. Bensmira, M. Jiang, B. Nsabimana, C. and Jian, T. 2007. Effect of lavender and thyme incorporation in sunflower seed oil on its resistance to frying temperatures. *Food Research International*, 40: 341-346.
11. Endo, Y. Li, C.M. Tagiri-Endo, M. and Fugimoto, 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*, 10: 1021-1024.
12. Farhoosh, R. and Moosavi, S. M. R. 2006. Determination of carbonyl value in rancid oils: a critical reconsideration. *Journal of Food Lipids*, 13: 298-305.
13. Farhoosh, R. Niazmand, R. Rezaei, M. and Sarabi, M. 2008. Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110: 587-592.
14. Farhoosh, R. Esmaeilzadeh Kenari, R. and Poorazrang, H. 2009. Frying stability of canola oil blended with palm olein, olive, and corn oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 86: 71-76.
15. Gudej, J. and Tomczyk, M. 2004. Determination of flavonoids, tannins and ellagic acid in leaves from *Rubus L.* species. *Journal of Archives Pharmacal Research*, 27(11): 1114-1119.
16. Gohari Ardabili, A. Farhoosh, R. and Haddad Khodaparast, M. H. 2010. Frying stability of canola oil in presence of pumpkin seed and olive oils. *European Journal of lipid Science and Technology*, 112: 871-877.
17. Hummer, K. 1996. *Rubus diversity*. Journal of Horticulture Science, 131: 182-183.
18. Iqbal, S. and Bhanger, M. 2007. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. *Food Chemistry*, 100: 246-254.
19. Iqbal, S. Haleem, S. Akhtar, M. Zia, M., and Akbar, J. 2008. Efficiency of pomegranate peel extracts in stabilization of sunflower oil under accelerated conditions. *Food Research International*, 41: 194-200.
20. Liu, M., Xin, Q. Courtney, W. Chang Yong, L. Brown, J. And Rui, H. 2002. Antioxidant and antiproliferative activities of raspberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 2926-2930.
21. Pokorny, J. Yanishlieva, N. and Gordon, M. 2001. Antioxidants in food. Practical applications. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, Sheffield, pp: 17-18, 46-47, 78, 218-219.
22. Pericin, D. Krimer, V. Trivic, S. and Radulovic, L. 2009. The distribution of phenolic acids in pumpkin's hull-less seed, skin, oil cake meal, dehulled kernel and hull. *Food Chemistry*, 113: 450-456.
23. Quiles, J. Ramirez-Tortosa, C. Alfonso Gomez, J. Huertas, J. and Mataix, J. 2002. Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying. *Food Chemistry*, 76: 461-468.
24. Radwan, S. F., Ebtesam, A. M. and Amany, M. B. 2007. Use crude olive leaf juice as a natural antioxidant for the stability of sunflower oil during heating. *Journal of Food Science and Technology*, 42: 107-115.
25. Siger, A. Nogala-Kalucka, M. and Lampart-Szczapa, E. 2008. The content and antioxidant activity of phenolic compounds on cold-pressed plant oils. *Journal of Food Lipids*, 15: 137-149.

26. Saguy, I.S. Shani, A. Weinberg, P. and Garti, N. 1996. Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 29: 573-577.
27. Schulte, E. 2004. Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 772-776.
28. Sharif, A. Farhoosh, R. Haddad Khodaparast, M. H. and Tavassoli-Kafrani, M. H. 2009. Antioxidant activity of bene hull oil compared with sesame and rice bran oils during the frying process of sunflower oil. *Journal of Food Lipids*, 16, 394-406.