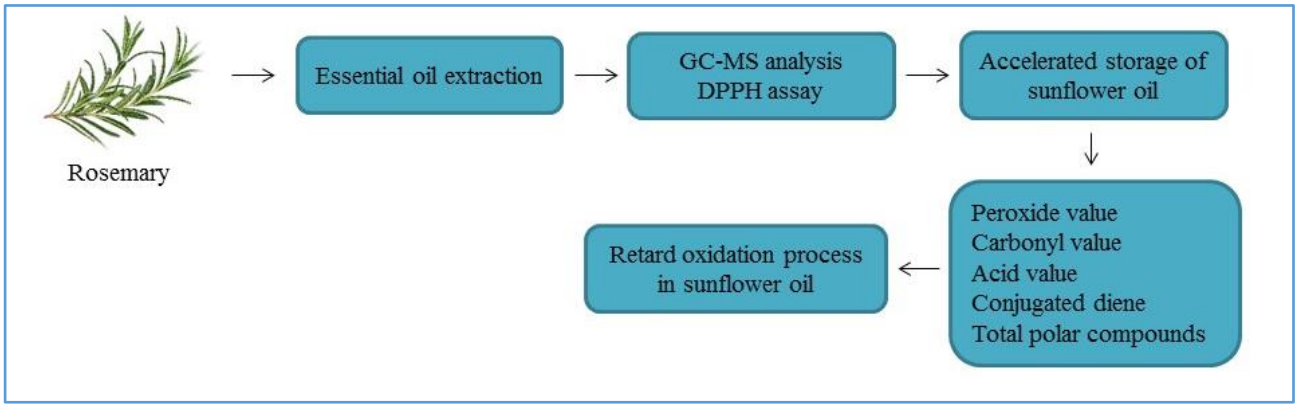
مهندسی بیوسیستم ایران، دوره ۵۲، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰ (ص۴۸۵-۴۶۹) DOI:10.22059/ijbse.2021.312722.665354
(علمی پژوهشی)

Investigation of Changes in Chemical Oxidation Indicators of Sunflower Oil Containing Rosemary Essential Oil during Accelerated Storage

Reza Farahmandfar[1*], Sina Moulaei[2]
1- Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
2- Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Zabol University, Zabol, Iran.
(Received: Dec. 22, 2020- Revised: May 7, 2021- Accepted: May 14, 2021)



ABSTRACT: The purpose of this study was to investigate the preserving effect of rosemary essential oil in comparison with butylated hydroxytoluene (BHT) on sunflower oil during accelerated storage (60 °C) for 45 days. Essential oil composition was analyzed by GC-MS equipment. The essential oil at different concentrations and BHT (200 ppm) was added to sunflower oil and stored. Then, oxidative parameters were monitored for 45 days. The essential oil analysis revealed that 1,8-cineole (46.9%), camphor (15.5%), and α-pinene (13.2%) were the major components of rosemary essential oil. The results of accelerated oxidation assay showed that rosemary essential oil retards oxidation process in sunflower oil. The samples containing 2400 ppm essential oil had the highest antioxidant properties, but these properties were lower than the synthetic antioxidant of BHT. Based on these results, it can be said that rosemary essential oil has enough potential for use as a natural antioxidant in foods with high oil content.

Key words: Antioxidant, Oil oxidation, Rosemary, Storage, Sunflower oil

***Corresponding author: r.farahmandfar@sanru.ac.ir**

بررسی تغییرات شاخص‌های شیمیایی اکسیداسیون روغن آفتابگردان حاوی اسانس رزماری طی انبارداری تسریع شده

رضا فرهمندفر[1*]، سینا مولائی[2]

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۲- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زابل، زابل، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲- تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۲/۱۸- تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۲/۲۵)

چکیده: هدف از این تحقیق بررسی اثر نگهدارندگی اسانس رزماری در مقایسه با بوتیل هیدروکسی تولوئن (BHT) در روغن آفتابگردان طی انبارداری تسریع شده (۶۰ درجه سلسیوس) برای ۴۵ روز بود. ترکیبات اسانس با دستگاه GC-MS آنالیز شد. اسانس در غلظت‌های مختلف و BHT (۲۰۰ پی‌پی‌ام) به روغن آفتابگردان اضافه و سپس انبار شد. سپس، شاخص‌های اکسیداسیون طی ۴۵ روز اندازه‌گیری شد. آنالیز اسانس نشان داد که به ترتیب 1,8-cineole (۴۶/۹ درصد)، camphor (۱۵/۵ درصد) و α-pinene (۱۳/۲ درصد) بیشترین ترکیبات اسانس رزماری را تشکیل می‌دهند. نتایج آزمون اکسیداسیون تسریع شده نشان داد که اسانس رزماری فرآیند اکسیداسیون در روغن آفتابگردان را به تاخیر می‌اندازد. نمونه-های حاوی ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس بیشترین خصوصیات آنتی‌اکسیدانی را داشتند ولی این خصوصیات کمتر از آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT بود. بر اساس این نتایج، می‌توان گفت که اسانس رزماری پتانسیل کافی برای استفاده به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی در مواد غذایی با محتوی روغن بالا را دارد.

واژه‌های کلیدی: آنتی‌اکسیدان، اکسیداسیون روغن، رزماری، انبارداری، روغن آفتابگردان

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

مقدمه

روغن‌ها و چربی‌ها از جمله مهمترین مواد موجود در رژیم غذایی انسان به شمار می‌آیند. روغن‌ها، به عنوان حلال و در نتیجه حامل بسیار مناسبی برای ویتامین-هایی از قبیل A، D ، E و K هستند، لذا در جذب و ذخیره‌سازی ویتامین‌های مذکور در چربی‌های ذخیره‌ای بدن نقش اساسی دارند. علاوه بر این، روغن‌ها می‌توانند منبع انرژی برای بدن باشند و اسیدهای چرب ضروری مورد نیاز بدن را تأمین نمایند (Farahmandfar and Asnaashari, 2017; Inanç and Maskan, 2012). در عین حال روغن‌ها منجر به بهبود ویژگی‌های حسی و بافتی مواد غذایی نیز می‌گردند. با رشد سریع جمعیت و شهرنشینی و افزایش رفاه اقتصادی، تقاضا برای مواد غذایی آماده ارزان و سریع (بخصوص غذاهای سرخ شده) روز به روز در حال افزایش است و این منجر به افزایش روز افزون مصرف منابع روغنی مختلف شده است (Farahmandfar and Asnaashari, 2017; Inanç and Maskan, 2012). روغن آفتابگردان یکی از پرمصرف‌ترین روغن‌های پخت و پز در دنیاست. اکسیداسیون اسیدهای چرب غیر اشباع منجر به تشکیل ترکیباتی می‌شود که از نظر مزه، نامطلوب و سمی هستند (Benkeblia, 2005). بدلیل میزان بالای اسید اسید لینولئیک، پایدارسازی آن در مقابل اکسیداسیون توجه عمده‌ای را به خود جلب کرده است. بر این اساس، استفاده از روغن آفتابگردان به‌عنوان یک مدل به منظور تأیید توانایی عصاره‌های گیاهی مختلف در ممانعت از پرواکسیداسیون روغن گزارش شده است (Mohdaly *et al.*, 2011).

اصلی‌ترین عامل افت کیفیت روغن‌های خوراکی، واکنش‌های اکسیداسیون می‌باشد. طی اتواکسیداسیون، اکسیژن اتمسفریک سه گانه ($^3O_2$) با رادیکال‌های اسیدهای چرب وارد واکنش می‌شود (Aidos *et al.*, 2002; Farahmandfar *et al.*, 2019). اتواکسیداسیون شامل واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال‌های آزاد می‌باشد (Choe and Min, 2006; Farahmandfar and Asnaashari, 2017). اکسایش روغن‌های خوراکی تحت تأثیر نور، حرارت، ترکیب اسیدهای چرب، نوع اکسیژن، ترکیبات کم مقدار از قبیل فلزات بویژه فلزات واسطه‌ای، رنگدانه‌ها، فسفولیپیدها، اسیدهای چرب آزاد، مونو و دی آسیل گلیسرول‌ها، ترکیبات حاصل از اکسایش و آنتی-اکسیدان‌ها قرار دارد (Bandonienė *et al.*, 2002). در واقع اکسیداسیون موجب تندی، تولید مواد طعم‌زا، رنگ نامطلوب و تخریب مواد مغذی (مانند ویتامین‌ها) شده و ارزش تغذیه‌ای محصول غذایی را کاهش می‌دهد. همچنین برخی از ترکیبات حاصل از اکسیداسیون تهدیدی برای سلامت انسان محسوب می‌شود (Yang *et al.*, 2018).

آنتی‌اکسیدان‌ها از طریق غیرفعال کردن رادیکال-های آزاد، غیرفعال کردن اکسیژن یگانه، غیرفعال کردن مواد حساس کننده و چنگالی کردن فلزات روند اکسیداسیون را کند می‌کنند (Bush *et al.*, 2017). روغن‌های خوراکی بطور طبیعی حاوی ترکیباتی با خاصیت آنتی‌اکسیدانی از قبیل توکوفرول‌ها، توکوتری-انول‌ها، پلی‌فنول‌ها و کاروتنوئیدها می‌باشند (Farahmandfar and Asnaashari, 2017; Rossi *et al.*, 2007). ولی هم قدرت آنتی‌اکسیدانی آنها در سطحی نیست که بتوان از نقطه نظر تجاری روی این دسته از ترکیبات حساب ویژه باز کرد و هم اینکه بسیاری از این ترکیبات در طی فرآیند تصفیه روغن‌های خوراکی از دست خواهند رفت. آنتی‌اکسیدان‌های موثر در ارتباط با فرآیند اتواکسیداسیون روغن‌های خوراکی اساسا دارای ساختاری فنولیک می‌باشند (Aladedunye *et al.*, 2017).

از نیمه دوم قرن بیستم، افزودن آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی به روغن‌ها و چربی‌ها به منظور افزایش پایداری اکسیداتیو آنها امری معمول بوده است. BHA[1]،

1 - Butylated Hydroxyanisole

BHT[1]، TBHQ[2] و PG[3] عمده‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی هستند که در صنعت مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Farahmandfar and Asnaashari, 2017; Tiwari *et al*., 2013). هزینه پایین، پایداری بالا و قدرت تأثیر بالا در مقادیر بسیار اندک از مهمترین دلایل استفاده گسترده از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی می‌باشند (Inanç and Maskan, 2012).

در یکی دو دهه اخیر استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی مورد بحث و بررسی بسیاری از محققان قرار گرفته است چرا که تحقیقات آزمایشگاهی نشان داده‌اند این دسته از آنتی‌اکسیدان‌ها دارای خواص سرطانزائی و آسیب به DNA می‌باشند (Politeo *et al*., 2007). در تحقیقی که در رابطه با استفاده از آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT در رژیم غذایی موش‌ها صورت گرفت مشخص گردید که این ترکیب منجر به خونریزی‌هایی کشنده از قسمت‌های پرده جنب، پرده صفاق و پانکراس شده است. لذا تلاش‌های بسیاری در جهت جایگزین کردن آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی با آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی بدست آمده از منابع گیاهی مختلف (به صورت اسانس و عصاره) در حال انجام می‌باشد (Patil, 2013). رزماری، با نام علمی *Rosmarinus officinalis*، بومی منطقه مدیترانه است ولی امروزه در بسیاری از مناطق دنیا به عنوان گیاه زینتی و معطر کشت می‌شود. برگ‌های رزماری معمولا به عنوان چاشنی برای طعم‌دار کردن غذاها و همچنین برای اهداف دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طب سنتی، رزماری بیشتر به عنوان داروی ملایم ضددرد استفاده می‌گردد و همچنین کاربردهایی در درمان سردردها، گردش خون و خستگی جسمی و روحی دارد. اسانس رزماری دارای انواع ترکیبات زیست فعال مانند 1,8-cineole ، camphor و pinene بوده و بنابراین می‌توان از خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدمیکروبی آنها در افزایش عمر ماندگاری مواد غذایی بهره برد (Chraibi *et al*., 2020; Rašković *et al*., 2014). لازم به ذکر است که تاثیر مقادیر مختلف اسانس رزماری بر میزان بقای سلول‌های سرطانی قابل ملاحظه بوده به طوری که کمترین درصد بقاء در ۷۲ ساعت و به میزان ۱۹ درصد گزارش شد (Shakhseniaie *et al*., 2019). گرچه در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای جهت ارزیابی فعالیت آنتی‌اکسیدانی ترکیبات طبیعی استخراج شده از مواد گیاهی انجام شده است، اما همچنان تحقیقات محدودی در مورد مقایسه اثر آنتی-اکسیدان‌های طبیعی و سنتزی افزوده شده به روغن‌های خوراکی موجود می‌باشد (Chen *et al*., 2014). با توجه به کاربرد سنتی گیاه رزماری در مواد غذایی و دارویی، هدف از این تحقیق ارزیابی ترکیبات تشکیل دهنده و خواص آنتی‌اکسیدانی اسانس گیاه رزماری بومی شمال کشور و سپس، ارزیابی پتانسیل آنتی‌اکسیدانی اسانس گیاه رزماری در پایداری روغن آفتابگردان در مقایسه با آنتی‌اکسیدان سنتزی بود.

مواد و روش‌ها

مواد

گیاه رزماری از بازار محلی در شهر بابل تهیه شد. روغن آفتابگردان تصفیه شده و فاقد هر گونه آنتی‌اکسیدان سنتزی از مجتمع کشت و صنعت شمال در شهرستان بهشهر تهیه گردید. کلیه مواد شیمیائی و حلال‌های مصرفی در این پژوهش از شرکت‌های مرک (آلمان) و سیگما آلدریچ (آمریکا) خریداری شدند.

آماده سازی و استخراج اسانس گیاه رزماری

ابتدا برگ‌های گیاه رزماری در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت و تا رطوبت ۸ درصد خشک گردید و سپس توسط دستگاه آسیاب کاملاً خرد و پودر شد. استخراج اسانس با استفاده از روش تقطیر با آب توسط دستگاه کلونجر (۱۰-۸۵۰۰۰، سینا شیشه) انجام شد.

1 - Hydroxytoluene Butylated
2 - Tertiary Butylhydroquinone
3 - Propyl-Gallate

اسانس پس از استخراج، در بطری شیشه‌ای تیره رنگ با دربندی غیر قابل نفوذ نسبت به هوا تحت درجه حرارت ۴ درجه سلسیوس تا زمان انجام آنالیزهای بعدی نگهداری شد.

آنالیز اسانس گیاه رزماری

برای آنالیز، دستگاه کروماتوگرافی گازی (مدل Agilent Technologies 7890A، آمریکا) و طیف سنج جرمی (مدل Agilent Technologies 5975C، آمریکا) با ستون (Agilent Technologies Inc. HP-5MS، آمریکا) که از نوع مویینه به طول ۳۰ متر، قطر ۰/۲ میلی‌متر که لایه فاز ساکن در آن ۰/۲ میکرون می‌باشد مورد استفاده قرار گرفت. برنامه ریزی حرارتی از ۵۰ تا ۲۷۰ درجه سلسیوس با افزایش دمای ۳ درجه در دقیقه بود. درجه حرارت محفظه تزریق روی ۲۸۰ درجه سلسیوس و درجه حرارت ترانسفرلاین روی ۲۹۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. گاز هلیوم به عنوان گاز حامل با درجه خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفت. انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت بود. شناسایی ترکیبات تشکیل دهنده اسانس (با تزریق ۱ میکرولیتر) با استفاده از شاخص‌های بازداری و بررسی طیف‌های جرمی ترکیبات و مقایسه آنها با طیف‌های جرمی استاندارد موجود در کتابخانه‌های رایانه‌ای و مراجع معتبر صورت گرفت.

فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH[1] اسانس گیاه رزماری

به منظور اندازه‌گیری فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد نمونه های اسانس، ۰/۵ میلی‌لیتر از اسانس گیاه رزماری در غلظت‌های مختلف به ۲ میلی‌لیتر از محلول متانولی ۶×۱۰^{-۵} مولار رادیکال آزاد ۲و۲-دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل (DPPH) اضافه شد. بعد از ۳۰ دقیقه نگهداری در تاریکی تحت دمای محیط، میزان جذب محلول در طول موج ۵۱۷ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل Cintra 20، GBC Scientific Equipment، آمریکا) خوانده شد. یک نمونه حاوی ۰/۵ میلی‌لیتر متانول به همراه ۲ میلی‌لیتر محلول رادیکال آزاد DPPH به عنوان نمونه شاهد و حلال متانول به منظور صفر کردن دستگاه استفاده گردید. فعالیت مهارکنندگی رادیکال[2] با استفاده از (رابطه ۱) تعیین شد (Farahmandfar *et al*., 2015).

$$A=\left(\frac{A_C-A_S}{A_C}\right)\times 100 \qquad \text{(رابطه ۱)}$$

در این معادله، A : درصد مهارکنندگی رادیکال، A_C: میزان جذب نوری نمونه شاهد و A_s : میزان جذب نوری نمونه حاوی اسانس می‌باشد.

بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسانس گیاه رزماری در روغن آفتابگردان

اسانس گیاه رزماری در سطح‌های صفر، ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام و آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT در سطح ۲۰۰ پی‌پی‌ام به روغن آفتابگردان تصفیه شده و فاقد هرگونه آنتی‌اکسیدان سنتزی در شیشه‌هائی تیره رنگ اضافه و درب شیشه‌ها بسته شد. سپس، نمونه‌ها به همراه نمونه شاهد (روغن آفتابگردان بدون اسانس و BHT) به مدت ۴۵ روز در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و در روزهای ۰ ، ۱۵ ، ۳۰ و ۴۵ اندیس-های پراکسید، کربونیل، اسیدی و دی‌ان مزدوج به همراه مقدار کل قطبی اندازه‌گیری شد.

اندیس پراکسید

برای اندازه گیری اندیس پراکسید، ۰/۲ گرم از نمونه روغن آفتابگردان در ۹/۸ میلی‌لیتر حلال کلروفرم : متانول (۷ : ۳ حجمی/حجمی) حل شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول آمونیوم تیوسیانات (۳۰ درصد حجمی/وزنی) و ۵۰ میلی‌لیتر محلول کلرید آهن (II) به آن اضافه گردید و مخلوط به شدت هم زده شد. بعد از ۵ دقیقه سکون در دمای محیط، میزان جذب محلول در طول موج ۵۰۰ نانومتر خوانده شد. اندیس پراکسید بصورت میلی‌اکی‌والان اکسیژن بر کیلوگرم روغن آفتابگردان بر اساس رابطه (۲) محاسبه گردید

1 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

2 Radical Scavenging Activity

(Asnaashari *et al*., 2016):

$$PV = \frac{(A_s - A_b) \times m}{55.84 \times W \times 2}$$ (رابطه ۲)

که A_s، جذب نمونه و A_b جذب شاهد در طول موج ۵۰۰ نانومتر است. m شیب به دست آمده از منحنی کالیبراسیون است (۴۰/۸ با ضریب تبیین ۰/۹) و W وزن نمونه روغن (گرم) است.

اندیس کربونیل

به ۱-۰/۰۴ گرم از نمونه روغن آفتابگردان تا رسیدن به حجم ۱۰ میلی‌لیتر از حلال تری فنیل فسفین[1] با غلظت ۰/۴ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر اضافه گردید. ۵۰ میلی‌گرم ۲،۴-دی نیترو فنیل هیدرازین[2] در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلولی حاوی ۳/۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۳۷ درصد حل شد. مقدار ۰/۵ گرم سدیم بوروهیدرید[3] در یک کیلوگرم ۲-پروپانول به مدت یک ساعت رفلاکس گردید تا هر گونه ترکیب کربونیلی احتمالی موجود در حلال ۲-پروپانول از آن جدا شود. محلول ۵۰ – ۱۰۰ میکرو مولار ۲،۴-دکادی انال[4] در ۲-پروپانول بعنوان محلول کربونیلی استاندارد تهیه شد. ۱ میلی‌لیتر از محلول کربونیل استاندارد و یک میلی‌لیتر از نمونه روغن آفتابگردان حل شده در حلال تری فنیل فسفین به طور جداگانه با ۱ میلی‌لیتر محلول ۲،۴-دی نیترو فنیل هیدرازین در لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس حرارت‌دهی شد و سپس، در حمام آب خنک گردید. در مرحله بعدی، ۸ میلی‌لیتر محلول پتاسیم هیدروکسید ۲ درصد به آن اضافه شد. بعد از سانتریفیوژ شدن (TDL-6C، ZENITH LAB، چین) تحت سرعت g ۲۰۰۰ به مدت ۵ دقیقه (در دمای اتاق)، میزان جذب فاز فوقانی در طول موج ۴۲۰ نانومتر در مقابل شاهد خوانده شد (Farahmandfar *et al*., 2015). بر اساس منحنی مربوط به آلدئید استاندارد ۲،۴-دکادی انال و با استفاده از رابطه (۳) اندیس کربونیل تعیین شد.

$$CV = \frac{A - 0.306752}{100 \times W \times M}$$ (رابطه ۳)

در این معادله، CV میزان اندیس کربونیل بر اساس میکروگرم در مول، A میزان جذب نمونه ، W وزن دقیق نمونه روغن آفتابگردان بر حسب گرم و M شیب منحنی استاندارد می‌باشد.

اندیس اسیدی

۱۵ گرم نمونه روغن آفتابگردان در یک ارلن مایر در ۷۰ میلی‌لیتر محلول اتانول:کلروفرم (۱:۱) حل شد. سپس، در حضور فنل- فتالئین ۱ درصد عمل تیتراسیون با هیدروکسید پتاسیم ۰/۱ نرمال انجام شد (Sayyad and Farahmandfar, 2017). درصد اسیدهای چرب آزاد طبق رابطه (۴) محاسبه شد.

$$FFA = \frac{N \times V \times 56.1}{W}$$ (رابطه ۴)

که N و V به ترتیب نرمالیته و حجم پتاس مصرفی و W نیز وزن نمونه است. عدد اسیدی بر حسب میلی گرم پتاس مصرف شده به ازای اسیدهای چرب آزاد موجود در یک گرم روغن است.

اندیس دی‌ان مزدوج

نمونه روغن به نسبت ۱:۶۰۰ با هگزان (گرم به میلی‌لیتر) رقیق شد. سپس میزان جذب نمونه رقیق شده در طول موج ۲۳۴ نانومتر خوانده شد. میزان جذب نمونه شاهد نیز با خواندن میزان جذب هگزان به دست آمد. مقدار ترکیبات دی‌ان از رابطه (۵) محاسبه شد (Redondo-Cuevas *et al*., 2017).

$$CDV = \frac{A \times 600 \times 1000}{29000}$$ (رابطه ۵)

که A تفاوت جذب بین نمونه و شاهد (بدون ضداکساینده)، عدد ۶۰۰ عبارت از رقت نمونه در هگزان و عدد ۲۹۰۰۰ ضریبی ثابت است.

محتوای کل ترکیبات قطبی

1 - Triphenylphosphine
2-۲،٤ - Dinitrophenylhydrazine
3 - Borohydride Sodium
4-۲،٤ - Decadienal

مقدار مورد نیاز از سیلیکاژل ۶۰ در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و سپس به ۹۵ قسمت از آن ۵ قسمت آب مقطر اضافه گردید و به مدت یک دقیقه به شدت تکان داده شد و به مدت یک شب در دمای محیط نگهداری گردید. سپس یک گرم از آن درون ستون کروماتوگرافی ریخته شد و دو طرف ستون با پشم شیشه استریل محکم فشرده شد. مقدار ۵۰۰ میلی‌گرم نمونه روغن آفتابگردان در ۴ میلی‌لیتر تولوئن حل گردید و سپس یک میلی‌لیتر از آن توسط پیپت بالای ستون کروماتوگرافی ریخته شد. سپس ستون کروماتوگرافی توسط ۵۰۰ میکرولیتر حلال تولوئن شستشو داده شد و سپس با استفاده از آون تحت خلاء در دمای ۴۰ درجه سلسیوس حلال تبخیر گردید. میزان ترکیبات قطبی کل توسط رابطه (۶) محاسبه شد (Schulte, E. 2004).

$$TPC = \frac{W_s - W_n}{W_s} \times 100$$ (رابطه ۶)

در این معادله: TPC درصد کل ترکیبات قطبی، W_S وزن دقیق نمونه به میلی‌گرم و W_n وزن ترکیبات غیرقطبی به میلی‌گرم می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار آماری SAS و جدول آنالیز واریانس (ANOVA) و رسم نمودارها با نرم افزار Excel (ورژن ۲۰۱۶) صورت گرفت. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح اطمینان ۰/۰۵ درصد انجام شد. تمامی نتایج به صورت میانگین دو تکرار ± انحراف معیار بیان گردید.

نتایج و بحث

آنالیز اسانس رزماری

راندمان استخراج اسانس رزماری با دستگاه کلونجر برابر ۱/۶ درصد بدست آمد. میزان ۱۷ ترکیب موجود در اسانس رزماری به کمک دستگاه GC-MS بدست آمد. طبق جدول ۱، 1,8-cineole با مقدار ۴۶/۹ درصد بیشترین ترکیبی بود که در اسانس این گیاه شناسایی شد و بعد از آن، به ترتیب camphor (۱۵/۵ درصد)، α-pinene (۱۳/۲ درصد)، β-Pinene (۱۰/۳ درصد)، در جایگاه‌های بعدی قرار داشتند. Malakootian & Hatami (2013) گزارش دادند که 1,8-cineole مهمترین ترکیب اسانس رزماری می‌باشد. Preedy (2015) بیان کرد که 1,8-cineole و camphor جزء مواد مؤثر اصلی اسانس رزماری هستند.

فعالیت آنتی‌اکسیدانی با درصد مهار رادیکال آزاد DPPH

فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها و اسانس‌های گیاهی حاوی ترکیبات پلی فنولی، به دلیل ظرفیت آنها برای اهداء اتم‌های هیدروژن یا الکترون و الکترون‌های آزاد می‌باشد (Shon و همکاران، ۲۰۰۳). در آزمون DPPH، آنتی‌اکسیدان‌های موجود در عصاره‌ها و اسانس‌های گیاهی با دادن هیدروژن یا الکترون به محلول بنفش DPPH، موجب بی‌رنگ شدن آن می‌شوند (Burits and Bucar, 2000). میزان کاهش رنگ با قدرت آنتی-اکسیدانی نمونه رابطه مستقیم دارد. با افزایش غلظت ترکیبات فنولی یا درجه هیدروکسیلاسیون ترکیبات فنولی، فعالیت مهار رادیکالی اسانس‌ها نیز افزایش پیدا می‌کند (Sarikurkcu *et al.*, 2008).

مقادیر عددی درصد مهار رادیکال آزاد DPPH در غلظت‌های مختلف اسانس رزماری در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج می‌توان گفت که با افزایش غلظت اسانس‌ها قدرت مهار رادیکال آزاد DPPH نیز افزایش می‌یابد. به‌هرحال، از ۲۴۰۰ به ۴۸۰۰ خاصیت آنتی‌اکسیدانی کاهش یافته است که این امر را می‌توان خاصیت پرواکسیدانی اسانس رزماری در غلظت‌های بالا نسبت داد (Tian and Hua, 2005). در این آزمون، بیشترین درصد مهار رادیکال آزاد DPPH اسانس رزماری مربوط به غلظت ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام (۵۷/۶ درصد) و کمترین آن مربوط به نمونه ۶۰۰ پی‌پی‌ام (۳۶/۸ درصد) بود که از لحاظ آماری اختلاف معنی داری باهم داشتند ($P < ۰/۰۵$). لازم به ذکر است که کلیه

غلظت‌های اسانس رزماری (۶۰۰ الی ۴۸۰۰ پی‌پی‌ام) درصد مهار رادیکال آزاد DPPH کمتری نسبت به BHT از خود نشان دادند.

Demirci et al., (2007) به بررسی فعالیت آنتی-اکسیدانی اسانس *Chaerophyllam Libanoticum* با آزمون DPPH پرداختند و نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اسانس فعالیت آنتی-اکسیدانی آن افزایش یافت (Demirci *et al*., 2007).

آزمون‌های پایداری روغن آفتابگردان در طی ذخیره‌سازی

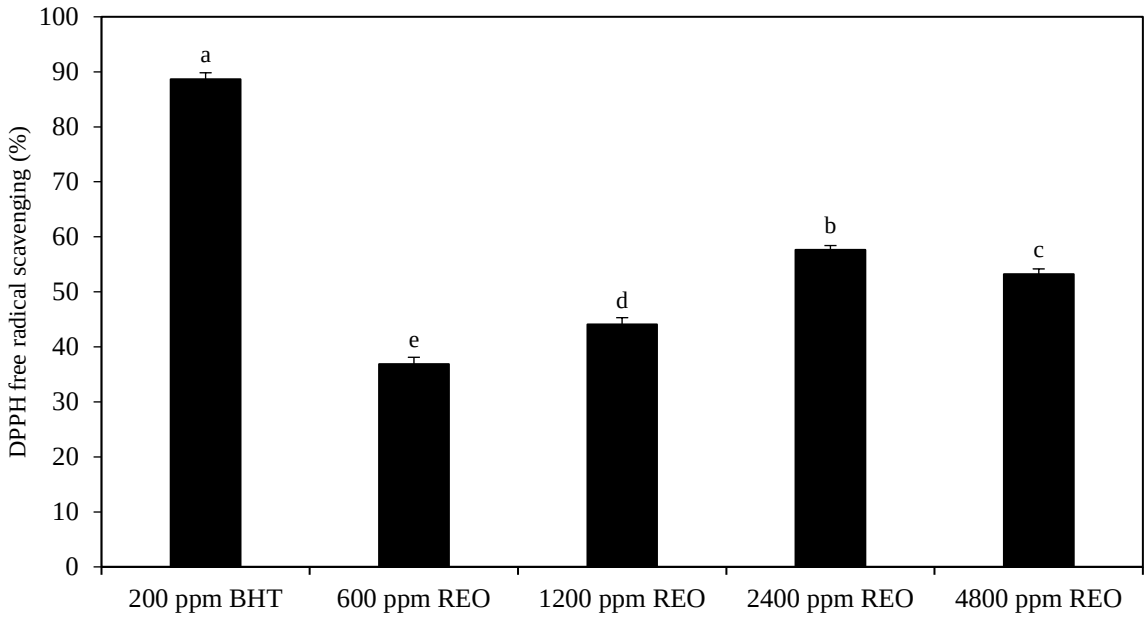
اندیس پراکسید

اندیس پراکسید یکی از پرکاربردترین شاخص‌های کیفی است که مقدار کل پراکسیدهای موجود در روغن را به عنوان فرآورده‌های اولیه حاصل از اکسایش نشان می-دهد. کاهش پراکسید پس از رسیدن به حد بیشینه آن طی مراحل ابتدایی اکسایش گزارش شده است که بیانگر ناپایدار بودن پراکسیدها و شکست آنها به فرآورده‌های ثانویه طی مراحل بعدی اکسایش است. تعیین اندیس پراکسید جهت ارزیابی روغن‌ها خیلی مناسب نیست چرا که به دلیل شکست و تشکیل مجدد هیدروپراکسیدها در مراحل بعدی اکسایش، اندیس پراکسید مستعد تغییر است (Kaviani *et al*., 2013).

جدول ۱- میزان نسبی (درصد) ترکیبات اسانس رزماری

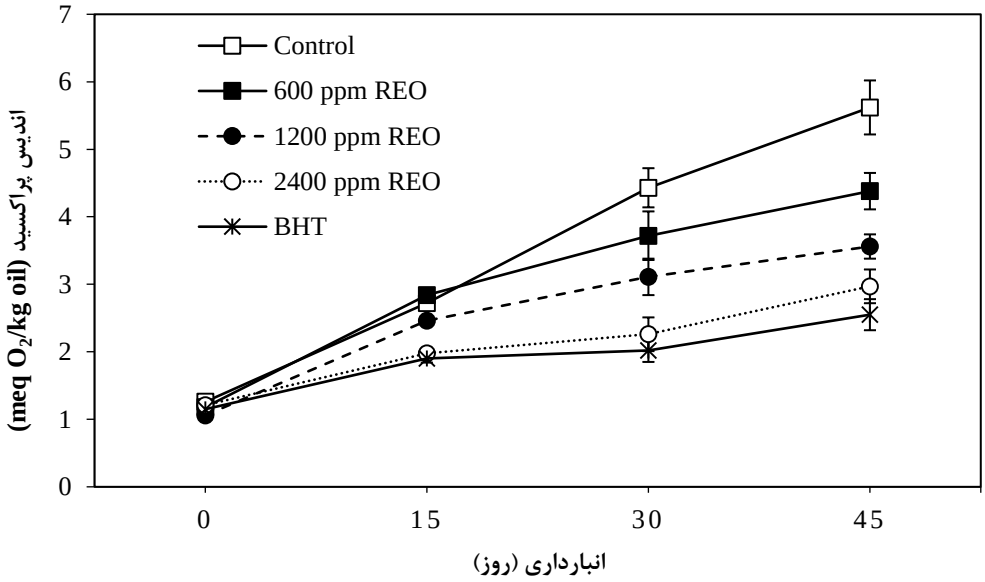
ترکیبات	مقدار*
Tricyclene	0.2 ± 0.0
α-thujene	0.1 ± 0.0
α-pinene	13.2 ± 0.5
Camphene	5.1 ± 0.2
β-Pinene	10.3 ± 0.4
β-Myrcene	0.8 ± 0.0
p-Cymene	1.5 ±0.0
Limonene	3.4 ± 0.1
α-Terpinolene	0.3 ± 0.0
1,8-cineole	46.9 ± 1.3
Camphor	15.5 ± 0.0
Isoborneol	0.9 ±0.0
Borneol	3.7 ± 0.1
α-Terpineol	1.8 ± 0.0
α-Copaene	0.3 ± 0.0
β-Caryophyllene	4.9 ± 0.1
α-Humulene	0.6 ± 0.1

* انحراف معیار ± میانگین دو تکرار



شکل ۱- فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH حاوی ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس رزماری و ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHT
(حروف کوچک انگلیسی نشان دهنده اختلاف معنی‌دار می‌باشد ($p < ۰/۰۵$))

باتوجه به شکل ۲ مشاهده شد که مقدار اندیس پراکسید با افزایش مدت انبارمانی، در هر سه غلظت ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس و نیز در نمونه‌های شاهد و حاوی BHT افزایش یافت ($p < ۰/۰۵$). در این آزمون پس از ۴۵ روز انبارمانی، بیشترین مقدار اندیس پراکسید مربوط به نمونه شاهد (۵/۶ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم) و کمترین مقدار مربوط به نمونه حاوی BHT (۲/۵ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم) می‌باشد که از لحاظ آماری با یکدیگر اختلاف معنی‌داری دارند ($p < ۰/۰۵$). همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اسانس رزماری، مقدار اندیس پراکسید روغن آفتابگردان کاهش یافت، ولی ۲۰۰ پی‌پی‌ام از BHT (خصوصا در روز ۴۵) تاثیر بیشتری بر این پارامتر داشت.



شکل ۲- اندیس پراکسید روغن آفتابگردان حاوی ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس رزماری و ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHT طی دوره انبارداری در دمای ۶۰ درجه سلسیوس

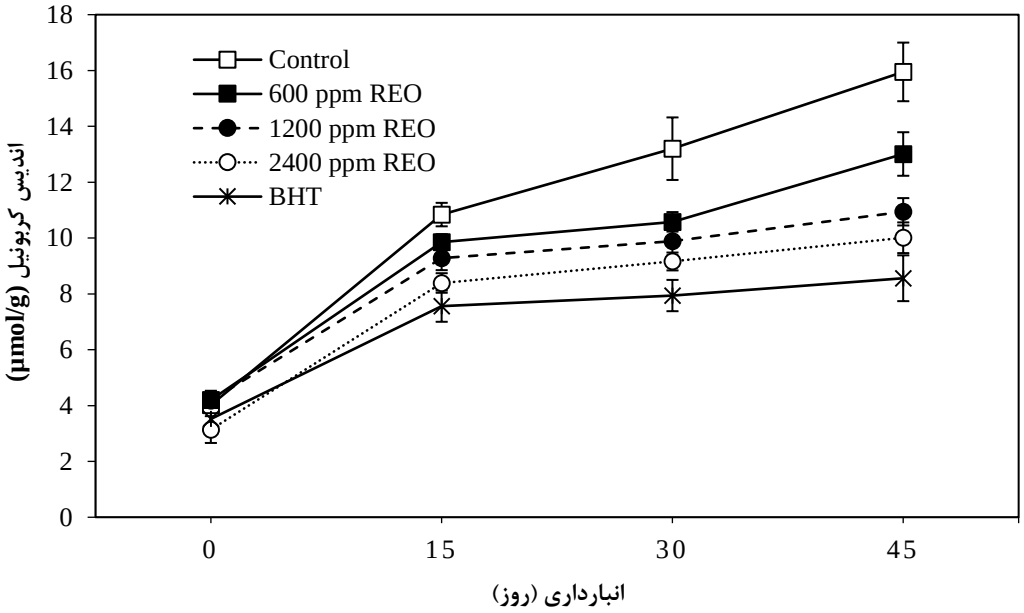
Kamkar et al. (2010) به بررسی خاصیت آنتی-اکسیدانی عصاره و اسانس پونه ایرانی (*Mentha pulegium*) در پایدارسازی روغن آفتابگردان پرداختند. غلظت‌های مختلف (صفر، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ پی‌پی‌ام) اسانس و عصاره متانولی و عصاره آبی پونه ایرانی را به روغن آفتابگردان اضافه نموده و با آنتی-اکسیدان سنتزی BHT در غلظت ۲۰۰ پی‌پی‌ام در طی ۷ روز انبارمانی مقایسه نمودند. در این مطالعه با افزایش غلظت اسانس در روغن، مقدار اندیس پراکسید کاهش و با افزایش زمان نگهداری مقدار اندیس پراکسید افزایش یافت. Turan (2014)، به مطالعه خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره‌های رزماری (*Rosmarinus officinalis* L.)، آویشن (*Thymus vulgaris* L.)، مریم گلی (*Salvia officinalis* L.) و برگ بو (*Laurus nobilis*) روی روغن کانولا پرداخت. هر یک از عصاره های مذکور در غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ گرم/میکروگرم به نمونه‌های روغن کانولا اضافه شدند و خاصیت آنتی‌اکسیدانی آنها با آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی BHT و BHA (۲۰۰ گرم/میکروگرم) مورد مقایسه قرار گرفت. به منظور سنجش طول دوره القاء از دستگاه Rancimat استفاده گردید. پایش میزان افزایش طول دوره القاء روغن کانولا در این تحقیق نشان داد که عصاره‌های متانولی حتی در کمترین غلظت‌های خود نیز دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری نسبت به آنتی-اکسیدان‌های سنتزی BHT و BHA می باشند و با افزایش غلظت عصاره‌ها، طول دوره القاء نیز افزایش

یافت. در عین حال عصاره رزماری دارای بالاترین قدرت آنتی‌اکسیدانی نسبت به سایر عصاره‌ها بود.

اندیس کربونیل

اکسیداسیون مهم‌ترین علت تخریب روغن‌ها و چربی‌ها می‌باشد. هیدروپراکسیدها از محصولات اولیه اکسایش لیپیدی می‌باشند که طی تجزیه به کربونیل‌ها (آلدهیدها و کتون‌ها) که از اصلی‌ترین ترکیبات ثانویه هستند تبدیل می‌شوند. شاخص اندیس کربونیل نشان دهنده میزان ترکیبات ثانویه حاصل از تجزیه هیدروپراکسیدها از جمله آلدهیدها و کتون‌ها بوده که ترکیبات پایدارتری هستند. تعیین ترکیبات حاوی گروه کربونیل در روغن-های سرخ کردنی جهت ارزیابی کیفیت آنها بسیار مهم است چرا که این ترکیبات حاصل شکست هیدروپراکسیدها و اغلب شامل آلدئیدها و کتون‌ها می-باشند که باعث تندی و ایجاد طعم ناخوشایند روغن و مواد غذایی سرخ شده و همچنین کاهش ارزش غذایی آنها می شوند. غلظت ترکیبات کربونیلی را با شاخصی به نام اندیس کربونیل نشان می‌دهند (Farhoosh *et al.*, 2011).

با افزایش مدت زمان انبارمانی از صفر تا ۴۵ روز، مقدار اندیس کربونیل روغن آفتابگردان در کلیه نمونه‌ها (شاهد، حاوی غلظت‌های مختلف اسانس و حاوی BHT) افزایش معنی‌داری یافت ($p < ۰/۰۵$)، به طوری که بیشترین میزان اندیس کربونیل در نمونه ۴۵ روز شاهد (۱۵/۹ میکرومول برگرم) و کمترین مقدار این پارامتر در نمونه ۴۵ روز دارای BHT (۸/۵ میکرومول برگرم) گزارش شد (شکل ۳). از طرف دیگر با کاهش غلظت اسانس از ۲۴۰۰ به ۶۰۰ پی‌پی‌ام در روغن آفتابگردان، مقدار اندیس کربونیل روند صعودی به خود گرفت.



شکل ۳- اندیس کربونیل روغن آفتابگردان حاوی ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس رزماری و ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHT طی دوره انبارداری در دمای ۶۰ درجه سلسیوس

Haghighat Kharazi et al. (2015)، به بررسی اندیس کربونیل در ارقام مختلف روغن زیتون طی ۸ ساعت حرارت‌دهی در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس پرداختند. در این بررسی میزان اندیس کربونیل افزایش، سپس کاهش و در نهایت دوباره افزایش یافت. Jeo et al., (2013)، تاثیر اسانس نوعی گیاه بومی چین با نام علمی *Dryopteris fragrans* روی پایداری اکسایشی روغن آفتابگردان را مورد ارزیابی قرار دادند. اسانس مورد نظر در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به روغن آفتابگردان اضافه شد. نمونه‌های روغن آفتابگردان تیمار

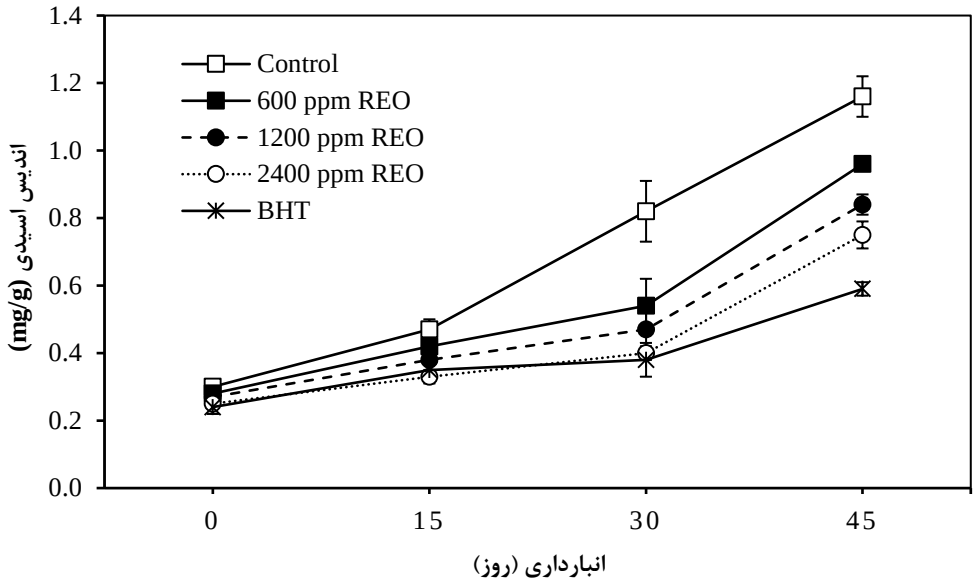
شده، تحت دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ روز نگهداری شدند. در این تحقیق تاثیر اسانس مورد نظر با آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT و α- توکوفرول با غلظتی مشابه مورد مقایسه قرار گرفت. مشخص گردید که پایدارسازی اکسایشی اسانس مورد نظر در ارتباط با روغن آفتابگردان مشابه α- توکوفرول می‌باشد ولی نسبت به آنتی اکسیدان سنتزی BHT از قدرت کمتری برخوردار است. همچنین، Hashemi et al., (2011)، تاثیر اسانس نوعی گیاه آویشن با نام علمی *Zataria multiflora* روی پایداری اکسایشی روغن آفتابگردان را مورد ارزیابی قرار دادند. نمونه‌های روغن آفتابگردان با غلظت‌های ۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۷۵ درصد از اسانس مورد نظر تیمار شدند و سپس تحت درجه حرارت ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۱۶ روز و درجه حرارت ۴۷ درجه سلسیوس به مدت ۱۴ روز نگهداری شدند. نمونه-های مربوطه با نمونه‌های تیمار شده با آنتی اکسیدان-های سنتزی BHA و BHT در دو غلظت ۰/۰۱ و ۰/۰۲ درصد در همان شرایط نگهداری مورد مقایسه قرار گرفتند. اندازه‌گیری شاخص‌های اکسیداسیون نشان داد که در تمامی موارد قدرت آنتی‌اکسیدانی اسانس مورد نظر کمتر از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی BHA و BHT بوده و برای دست‌یابی به قدرت آنتی‌اکسیدانی بالاتر بایستی از غلظت‌های بیشتری از اسانس مورد نظر استفاده شود. Esensive et al., (2011)، تاثیر اسانس گیاه پونه کوهی (*Origanum vulgare*) روی پایداری اکسایشی روغن زیتون فوق بکر را مورد ارزیابی قرار دادند. در این تحقیق مشخص گردید که نمونه‌های روغن زیتون فوق بکر تیمار شده با ۰/۰۵ درصد از اسانس مربوطه پس از انجام آزمایش تحت دمای ۶۰ درجه سلسیوس و مدت زمان نگهداری ۲۸ روز، دارای اندیس پراکسید کوچکتر و محتوای کلروفیلی و کاروتنوئیدی بیشتری نسبت به نمونه‌های تیمار نشده بودند.

اندیس اسیدی

اندیس اسیدی شاخصی از فساد روغن بوده و مقدار آن تابعی از تازگی، درجه هیدرولیز و اکسیداسیون است که تقریبا در همه روغن‌ها با افزایش زمان حرارت‌دهی افزایش می‌یابد. افزایش مقدار این اندیس بدون شک ناشی از شکستن اتصالات استری مولکول‌های تری گلیسیریدی ناشی از حرارت‌دهی است. محدوده استاندارد اندیس اسیدی روغن‌های خوراکی کمتر از ۰/۶ گرم روغن/میلی‌گرم پتاس می‌باشد (Asnaashari *et al.*, 2016; Farahmandfar and Asnaashari, 2017; Farahmandfar *et al.*, 2015; Sayyad and Farahmandfar, 2017). اندیس اسیدی روغن معمولا به تدریج و با شیب کم افزایش می‌یابد.

مطابق شکل ۴ می‌توان گفت که در طول زمان نگهداری، اندیس اسیدی کلیه تیمارها با تغییرات معنی-داری ($p < ۰/۰۵$) همراه بود و با گذشت زمان میزان اندیس اسیدی افزایش یافت. مقایسه میزان اندیس اسیدی در تیمارهای مختلف در زمان‌های مختلف نگهداری حاکی از آن بود که نمونه دارای BHT در طول زمان نگهداری در ۴۵ روز دارای کمترین مقدار اندیس اسیدی می‌باشد و بیشترین مقدار اندیس اسیدی در طول ۴۵ روز انبارمانی در دمای ۶۰ درجه سلسیوس مربوط به نمونه شاهد است که از لحاظ آماری اختلاف معنی داری با سایر تیمارها داشت ($p < ۰/۰۵$). با افزایش غلظت اسانس از صفر (کنترل) به ۲۴۰۰ پی‌پی-ام، مقدار اندیس اسیدی کاهش یافت؛ ولی ۲۰۰ پی‌پی‌ام از BHT (خصوصا در روز ۴۵) تاثیر بیشتری بر این پارامتر داشت.

Hashemi et al., (2013) به بررسی خاصیت آنتی-اکسیدانی اسانس گیاه مرزه خوزستانی در روغن کانولا تحت اولتراسوند (۳۰ کیلوهرتز، ۱۰۰ وات، ۳۰ ثانیه) و اشعه ماوراء بنفش (۳۰ دقیقه) پرداختند. در این مطالعه اندیس اسیدی اندازه‌گیری شد و نتایج بدست آمده نشان داد که با گذشت زمان در ۶۰ روز اندیس اسیدی در تمام تیمارها افزایش می‌یابد ولی استفاده از اسانس برای جلوگیری از تشکیل اسیدهای چرب آزاد موثرتر از BHT بود (Hashemi and Khaneghah, 2013).



شکل ۴- اندیس اسیدی روغن آفتابگردان حاوی ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس رزماری و ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHT طی دوره انبارداری در دمای ۶۰ درجه سلسیوس

Normand et al., (2001) نیز، رابطه میان پایداری حرارتی و نرخ زوال توکوفرول‌ها را در روغن کانولای عادی و سه نوع روغن کانولای اصلاح شده (HOLLCO[1]، HOCO[2]، LLCO[3]) مورد مطالعه قرار دادند. این روغن‌ها در مجموع ۷۲ ساعت تحت درجه حرارت ۱۷۵ درجه سلسیوس به منظور سرخ نمودن قطعات سیب زمینی به طور متناوب حرارت داده شدند. در این مطالعه، پایداری حرارتی بر اساس نرخ تولید اسیدهای چرب آزاد و ترکیبات قطبی مورد سنجش قرار گرفت. در این تحقیق، تفاوت معنی‌داری از نقطه نظر نرخ تولید اسیدهای چرب آزاد حین سرخ کردن میان روغن‌های مورد مطالعه مشاهده نشد. با این حال، روغن کانولای عادی و HOLLCO در مقایسه با HOCO و LLCO مقدار اسیدهای چرب آزاد کمتری تولید نمودند. در عین حال، HOCO و LLCO در مقایسه با روغن کانولای عادی و HOLLCO بطور معنی‌داری دارای نرخ تولید ترکیبات قطبی بالاتری بودند. HOLLCO با داشتن بالاترین مقدار توکوفرول (۸۹۳ کیلوگرم/میلی-گرم)، نرخ زوال توکوفرولی آهسته‌ای از خود نشان داده و نیمه عمر توکوفرول‌ها در آن برابر با ۶۰ - ۴۸ ساعت سرخ کردن بود.

اندیس دی‌ان مزدوج

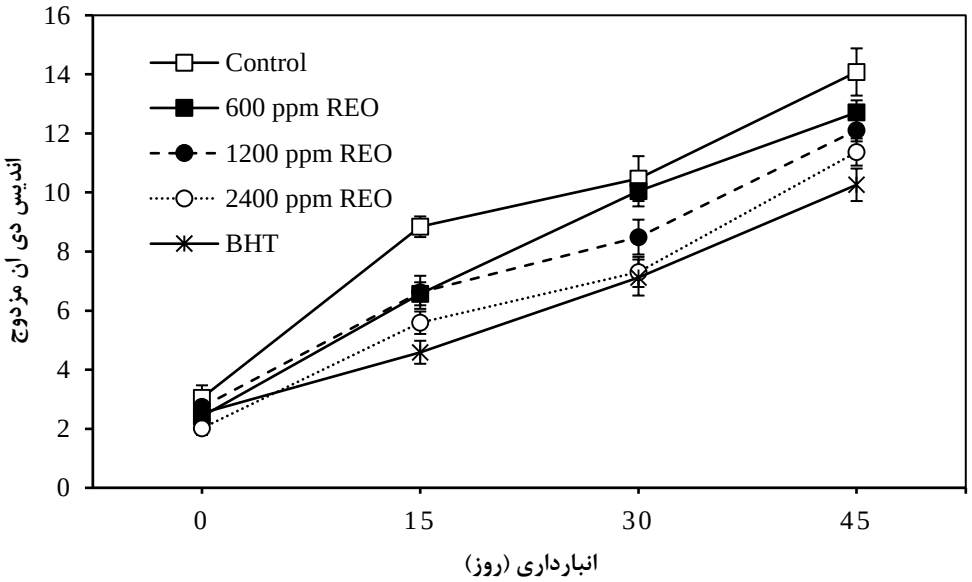
وقتی اسیدهای چرب دارای چند پیوند غیراشباع اکسید شوند، جابجایی پیوندهای دوگانه اتفاق می‌افتد به طوریکه ترکیبات دی‌ان و تری‌ان مزدوج موجود افزایش می‌یابند (Kaviani *et al.*, 2013). اندیس دی‌ان مزدوج شاخص خوبی از تغییرات اکسایش اولیه لیپیدها بوده و آنتی‌اکسیدان‌ها به طور چشمگیری از تشکیل آن ممانعت می‌کنند. البته نوع روغن نیز بر سرعت تشکیل اسیدهای دی‌ان مزدوج اثر می‌گذارد. هرچه اکسیژن دریافتی بیشتر باشد، اندیس دی‌ان مزدوج نیز افزایش بیشتری می‌یابد (Farahmandfar and Asnaashari, 2017; Farahmandfar *et al.*, 2015).

نتایج مربوط در شکل ۵ در مورد اندیس کنژوگه

1 - Canola Oil High-Oleic, Low-Linolenic Acid
2- High Oleic Acid Canola Oil
3 - Canola Oil Low-Linolenic Acid

نشانگر این است که با گذشت زمان این مقادیر در تمامی نمونه‌ها افزایش یافت. نمونه شاهد در طی ۴۵ روز نگهداری دارای بیشترین مقدار اندیس کنژوگه بود و کمترین مقدار این اندیس مربوط به نمونه حاوی BHT بود که از لحاظ آماری با یکدیگر اختلاف معنی‌داری داشتند ($p < ۰/۰۵$). با افزایش غلظت اسانس، اندیس کونژوگه با نرخ کمتری افزایش می‌یابد. اندیس کونژوگه پایین‌تر، بدلیل وجود ترکیبات فنولیک بیشتر می‌باشد که منجر به کاهش پیشرفت اکسیداسیون و ایزومریزاسیون اسیدهای چرب شده از اینرو مقادیر دی-ان مزدوج افزایش کمتری داشته است.

Farhoosh and Ismaeil zadeh(2009)، اثرات آنتی‌اکسیدانی دو روغن حاصل از کنجد و شلتوک برنج روی رنسیدیتی روغن کانولا در حین فرایند سرخ کردن قطعات سیب‌زمینی تحت درجه حرارت ۱۸۰ درجه سلسیوس را مورد بررسی قرار دادند. روغن‌های مذکور در دو سطح ۳ و ۶ درصد به روغن کانولا اضافه شدند. در این تحقیق روغن‌های فوق به طور معنی‌داری پایداری حرارتی روغن کانولا را بهبود بخشیدند و در عین حال روغن کنجد نسبت به روغن شلتوک برنج از قدرت بیشتری برخوردار بود و نیز مشخص گردید که اگر چه با افزایش غلظت از سطح ۳ به ۶ درصد، دو پارامتر عدد اسیدی و ترکیبات قطبی کل کاهش یافتند، اما این تغییر در غلظت منجر به افزایش دی‌ان‌های مزدوج و عدد کربونیل گردید. در این مطالعه بهترین نتیجه در افزایش پایداری حرارتی روغن کانولا زمانی حاصل شد که هر دو روغن همراه با یکدیگر و در غلظت ۳ درصد مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۵-تغییرات دی‌ان‌مزدوج روغن آفتابگردان حاوی ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس رزماری و ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHT طی دوره انبارداری در دمای ۶۰ درجه سلسیوس

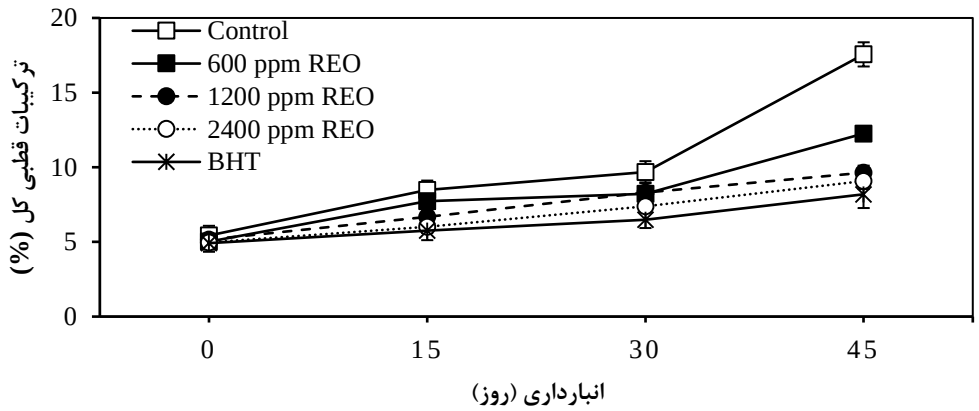
مقدار ترکیبات قطبی کل

طی فرایند سرخ کردن و نگهداری طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی منجر به تشکیل ترکیباتی با وزن مولکولی و قطبیت بالا می‌شوند. از این رو تعیین مقدار ترکیبات قطبی کل یکی از معتبرترین روش‌های ارزیابی کیفیت روغن طی سرخ کردن بوده که نقطه دور ریزی روغن را می‌توان براساس آن تعیین کرد.

پژوهش‌ها نشان داده‌اند که اجزاء قطبی جدا شده از روغن‌های اکسید شده اثر سمی بر حیوانات آزمایشگاهی داشته‌اند. از این رو توصیه می‌شود که روغن‌های سرخ کردنی حاوی بیش از ۲۴ تا ۲۷ درصد

ترکیبات قطبی کل دور ریخته شوند (Firestone and Erickson, 2006). در واقع، ترکیبات قطبی شامل فراورده‌های تجزیه شده، مشتقات اکسید شده غیرفرار و مواد پلیمری و حلقوی تولید شده طی انبارمانی روغن‌ها هستند که همبستگی معنی‌داری با تجزیه روغن دارند، چرا که بسیاری از ترکیبات ناشی از تجزیه روغن طی فرآیند سرخ کردن قطبی هستند (Shahidi and Ambigaipalan, 2015; Wu *et al*., 2019).

با توجه به نتایج، مقادیر کل ترکیبات قطبی در تمامی تیمارها با افزایش زمان نگهداری افزایش یافت (شکل ۶). در انتهای دوره نگهداری، میزان ترکیبات قطبی نمونه‌ها به قرار زیر بود: شاهد > ۶۰۰ پی پی ام > ۱۲۰۰ پی پی ام > ۲۴۰۰ پی پی ام > BHT. Farhamand et al. (2015)، خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره حاصل از سبوس برنج تارم محلی روی روغن کانولا را بررسی نموده و آن را با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ (۱۰۰ پی‌پی‌ام) مورد مقایسه قرار دادند. در این تحقیق مشخص گردید که عصاره اتانولی : آبی (۵۰ : ۵۰ حجمی/حجمی) تیمار شده با اولتراسوند، بالاترین مقدار ترکیبات فنولی را دارا بوده و در نتیجه بالاترین خاصیت آنتی‌اکسیدانی و در عین حال بالاترین پایداری حرارتی (۴/۹ ساعت، ۱۲۰ درجه سلسیوس در روغن کانولا) را نیز داشت. عصاره مذکور در غلظت‌های ۱۰۰ ، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پی‌پی‌ام به روغن کانولا اضافه گردید و سپس تحت فرایند سرخ کردن در درجه حرارت ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. ارزیابی پارامترهایی نظیر اسیدهای چرب آزاد، عدد پراکسید، عدد کربونیل، ترکیبات قطبی کل و شاخص پایداری اکسایشی نشان داد که عصاره مورد بررسی در غلظت ۸۰۰ پی‌پی‌ام نسبت به TBHQ بهتر می‌تواند از اکسیده شدن روغن کانولا تحت فرایند سرخ کردن محافظت نماید.



شکل ۶- مقدار ترکیبات قطبی کل روغن آفتابگردان حاوی ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام اسانس رزماری و ۲۰۰ پی‌پی‌ام BHT طی دوره انبارداری در دمای ۶۰ درجه سلسیوس

نتیجه گیری کلی

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که 1,8-cineole و camphor جزء مواد مؤثر اصلی اسانس رزماری هستند. اسانس گیاه رزماری دارای قدرت آنتی‌اکسیدانی می‌باشد و بین مقدار این ترکیبات و خاصیت آنتی-اکسیدانی آن رابطه مستقیم وجود دارد. در این مطالعه با ارزیابی فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسانس گیاه رزماری توسط آزمون DPPH، می‌توان گفت که افزایش غلظت بر قدرت آنتی‌اکسیدانی اسانس تاثیر دارد. نتایج مطالعه نشان داد که تمامی پارامترهای اندازه‌گیری پایداری اکسایشی روغن شامل اندیس پراکسید، اندیس کربونیل، اندیس اسیدی، اندیس دی‌ان مزدوج و میزان ترکیبات

قطبی، در نمونه شاهد بیشترین مقدار و در غلظت اسانس ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام دارای کمترین مقدار بودند ولی ۲۰۰ پی‌پی‌ام از BHT (خصوصا در روز ۴۵) تاثیر بیشتری بر این پارامترها داشت. در مجموع، با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، اسانس گیاه رزماری با داشتن ترکیبات آنتی‌اکسیدانی و آنتی‌رادیکالی می‌تواند به جای آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در فرمولاسیون روغن‌های خوراکی و مواد غذایی پرچرب مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری به دلیل پشتیبانی مالی از این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی مصوب با شماره طرح ۱۶-۱۳۹۹-۰۲ تشکر و قدردانی به عمل آورند.

هیچگونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد.

REFERENCES

Aidos, I., Lourenclo, S., Padt, A.V.D., Luten, J.B. & Boom, R.M. (2002). Stability of crude herring oil produced from fresh byproducts: influence of temperature during storage. *Journal of Food Science*, *67*(9), 3314-3320.

Aladedunye, F., Przybylski, R. & Matthaus, B. (2017). Performance of antioxidative compounds under frying conditions: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *57*(8), 1539-1561.

Asnaashari, M., Farhoosh, R. & Farahmandfar, R. (2016). Prediction of oxidation parameters of purified Kilka fish oil including gallic acid and methyl gallate by adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) and artificial neural network. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *96*(13), 4594-4602.

Asensio, C. M., Nepote, V. & Grosso, N. R. (2011). Chemical stability of extra-virgin olive oil added with oregano essential oil. *Journal of Food Science*, 76(7), S445-S450.

Bajpai, V.K., Baek, K.H. & Kang, S.C. (2012). Control of Salmonella in foods by using essential oils: A review. *Food Research International*, *45*(2), 722-734.

Bandonienė, D., Venskutonis, P.R., Gruzdienė, D. & Murkovic, M. (2002). Antioxidative activity of sage (*Salvia officinalis* L.), savory (*Satureja hortensis* L.) and borage (*Borago officinalis* L.) extracts in rapeseed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *104*(5), 286-292.

Benkeblia, N. (2005). Free-radical scavenging capacity and antioxidant properties of some selected onions (Allium cepa L.) and garlic (Allium sativum L.) extracts. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, *48*(5), 753-759.

Burits, M. & Bucar, F. (2000). Antioxidant activity of Nigella sativa essential oil. *Phytotherapy Research*, *14*(5), 323-328.

Bush, L., Stevenson, L. & Lane, K.E. (2017). The oxidative stability of omega-3 oil-in-water nanoemulsion systems suitable for functional food enrichment: A systematic review of the literature. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1-15.

Chen, X., Zhang, Y., Zu, Y., Yang, L., Lu, Q. & Wang, W. (2014). Antioxidant effects of rosemary extracts on sunflower oil compared with synthetic antioxidants. *International Journal of Food Science and Technology*, *49*(2), 385-391.

Choe, E. & Min, D.B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *5*(4), 169-186.

Demirci, B., Koşar, M., Demirci, F., Dinc, M. & Başer, K.H.C. (2007). Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil of Chaerophyllum libanoticum Boiss. et Kotschy. *Food Chemistry*, *105*(4), 1512-1517.

Farahmandfar, R. & Asnaashari, M. (2017). Comprehensive chemistry and technology of edible oils. Sahra press, Iran.

Farahmandfar, R., Asnaashari, M., Asadi, Y. & Beyranvand, B. (2019). Comparison of Bioactive Compounds of Matricaria recutita Extracted by Ultrasound and Maceration and their Effects on Preventing Sunflower Oil During Frying.

Current Nutrition and Food Science, *15*(2), 156-164.

Farahmandfar, R., Asnaashari, M. & Sayyad, R. (2015). 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*, *52*(10), 6385-6394.

Farhoosh R., Esmaeilzadeh Kenari R., 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.

Farhoosh, R., Tavassoli-Kafrani, M.H. & Sharif, A. (2011). Antioxidant activity of the fractions separated from the unsaponifiable matter of bene hull oil. *Food Chemistry*, *126*(2), 583-589.

Firestone, D. & Erickson, M.D. (2006). Regulation of frying fat and oil. *Deep Frying: Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*, (Ed. 2), 373-385.

Jiao, J., Gai, Q. Y., Fu, Y. J., Zu, Y. G., Luo, M., Wang, W. & Zhao, C. J. (2013). Microwave-assisted ionic liquids pretreatment followed by hydro-distillation for the efficient extraction of essential oil from Dryopteris fragrans and evaluation of its antioxidant efficacy in sunflower oil storage. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 477-485.

Haghighat Kharazi S, Esmail Zadeh Kenari R. & Raftani Amiri Z. (2015). Effect of different growing area conditions on physicochemical properties and oxidative stability of Roghani virgin olive oil. *Food Science and Technology*, 13 (55) :181-192. (In Farsi)

Hashemi, M. B., Niakousari, M., Saharkhiz, M. J., & Eskandari, M. H. (2011). Influence of *Zataria multiflora* Boiss. essential oil on oxidative stability of sunflower oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(12), 1520-1526.

Hashemi, S.M.B. & Khaneghah, A.M. (2013). *Marzeh khuzistani* essential oil as a natural antioxidant in canola oil under forced conditions. *International Food Research Journal*, *20*(5), 2091-2096.

Inanç, T. & Maskan, M. (2012). The potential application of plant essential oils/extracts as natural preservatives in oils during processing: a review. *Journal of Food Science and Engineering*, *2*(1), 122-128.

Kamkar, A., Javan, A.J., Asadi, F. & Kamalinejad, M. (2010). The antioxidative effect of Iranian *Mentha pulegium* extracts and essential oil in sunflower oil. *Food and Chemical Toxicology*, *48*(7), 1796-1800.

Kaviani, M., Niazmand, R. & Shahidi Noghabi, M. (2013). Discarding time evaluation of canola oil based on oxidation indexes during potato deep frying. *Journal of Research and Innovation in Food Science and Technology*. 2(1), 37-50.

Langeveld, W.T., Veldhuizen, E.J. & Burt, S.A. (2014). Synergy between essential oil components and antibiotics: a review. *Critical Reviews in Microbiology*, *40*(1), 76-94.

Malakootian M, & Hatami B. (2013). Survey of Chemical Composition and Antibacterial Activity of *Rosmarinus Officinalis* Essential oils on Escherichia Coli and Its Kinetic. *Toloo Behdasht*, 12, 1-13.

Mohdaly, A.A., Smetanska, I., Ramadan, M.F., Sarhan, M.A. & Mahmoud, A. (2011). Antioxidant potential of sesame (Sesamum indicum) cake extract in stabilization of sunflower and soybean oils. *Industrial Crops and Products*, *34*(1), 952-959.

Normand L., Eskin N.A.M. & Przybylski R. (2001). Effect of Tocopherols on the Frying Stability of Regular and Modified Canola Oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78: 369-373.

Preedy, V.R. ed. (2015). Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. Academic Press.

Patil, D. (2013). Role of antioxidants in stability of edible oil. *Trends in Post Harvest Technology*, 68-73.

Politeo, O., Jukic, M. & Milos, M. (2007).

Chemical composition and antioxidant capacity of free volatile aglycones from basil (Ocimum basilicum L.) compared with its essential oil. *Food Chemistry*, *101*(1), 379-385.

Rašković, A., Milanović, I., Pavlović, N., Ćebović, T., Vukmirović, S. & Mikov, M. (2014). Antioxidant activity of rosemary (Rosmarinus officinalis L.) essential oil and its hepatoprotective potential. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, *14*(1), 225.

Redondo-Cuevas, L., Castellano, G. & Raikos, V. (2017). Natural antioxidants from herbs and spices improve the oxidative stability and frying performance of vegetable oils. *International Journal of Food Science and Technology*, *52*(11), 2422-2428.

Rossi, M., Alamprese, C. & Ratti, S. (2007). Tocopherols and tocotrienols as free radical-scavengers in refined vegetable oils and their stability during deep-fat frying. *Food Chemistry*, *102*(3), 812-817.

Saoudi, S., Chammem, N., Sifaoui, I., Bouassida-Beji, M., Jiménez, I.A., Bazzocchi, I.L., Silva, S.D., Hamdi, M. & Bronze, M.R. (2016). Influence of Tunisian aromatic plants on the prevention of oxidation in soybean oil under heating and frying conditions. *Food Chemistry*, *212*, 503-511.

Sarikurkcu, C., Tepe, B., Daferera, D., Polissiou, M. & Harmandar, M. (2008). Studies on the antioxidant activity of the essential oil and methanol extract of *Marrubium globosum* subsp. globosum (lamiaceae) by three different chemical assays. *Bioresource Technology*, *99*(10), 4239-4246.

Sayyad, R. & Farahmandfar, R. (2017). Influence of Teucrium polium L. essential oil on the oxidative stability of canola oil during storage. *Journal of Food Science and Technology*, *54*(10), 3073-3081.

Schulte, E. (2004). Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. *European Journal of lipid Science and Technology*, 106: 772–776.

Shahidi, F. & Ambigaipalan, P. (2015). Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects–A review. *Journal of Functional Foods*, *18*, 820-897.

Shakhseniaie, M., Nikoonahad Lotfabadi, N. & Haghirossadat, F. (2019). Effect of rosemary essential oil on the expression of BCL-XL, an anti-apoptotic gene, in MCF-7 cell line breast cancer. *Daneshvar Medicine*. 27, 45-52. (in Farsi)

Tian, B. & Hua, Y. (2005). Concentration-dependence of prooxidant and antioxidant effects of aloin and aloe-emodin on DNA. *Food Chemistry*, *91*(3), 413-418.

Tiwari, B.K., Brunton, N.P. & Brennan, C. eds. (2013). *Handbook of Plant Food Phytochemicals: Sources, Stability and Extraction*. John Wiley & Sons.

Tomaino, A., Cimino, F., Zimbalatti, V., Venuti, V., Sulfaro, V., De Pasquale, A. & Saija, A. (2005). Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils. *Food Chemistry*, *89*(4), 549-554.

Turan, S. (2014). Effects of some plant extracts on the oxidative stability of canola oil and its purified triacylglycerols. *Journal of Food Quality*, 37(4), 247-258.

Wu, G., Chang, C., Hong, C., Zhang, H., Huang, J., Jin, Q. & Wang, X. (2019). Phenolic compounds as stabilizers of oils and antioxidative mechanisms under frying conditions: A comprehensive review. *Trends in Food Science and Technology*, *92*, 33-45.

Yang, R., Zhang, L., Li, P., Yu, L., Mao, J., Wang, X. & Zhang, Q. (2018). A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China. *Trends in Food Science and Technology*, *74*, 26-32.