مقاله علمی پژوهشی/ نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی/ جلد ۳۳ شماره ۱/ سال ۱۴۰۲/ صفحات ۸۳ تا ۹۶
DOI:10.22034/FR.2022.50727.1827

تاثیر آنتی‌اکسیدانی عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز حاصل از استخراج با سیال فوق‌بحرانی بر پایدارسازی روغن سویا

پروا عبدالهی آلکامی[۱]، رضا اسماعیل زاده کناری*[۳]، رضا فرهمند فر[۳] و مریم عزیزخانی[۴]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۲/۱۸

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری
[۲] استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری
[۳] دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری
[۴] دانشیار، گروه بهداشت مواد غذایی، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل
*مسئول مکاتبه: Email: reza_kenari@yahoo.com

چکیده

زمینه مطالعاتی: کینوا(*Chenopodium quinoa Willd*) به عنوان شبه غلات غنی از آنتی‌اکسیدان شناخته می‌شود، بنابراین استفاده از عصاره کاروتنوئیدی کینوا جهت پایدارسازی روغن‌های حساس به حرارت به‌ویژه روغن سویا، به‌عنوان رویکردی جدید محسوب می‌شود. **هدف**: هدف از این مطالعه بررسی اثر عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با غلظت ۲۰۰ پی‌پی‌ام از کینوای قرمز با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال اتانول۱۰٪، ۱۵٪ در مقایسه با بتاکاروتن تجاری جهت پایدارسازی اکسایشی روغن سویا بود. **روش‌کار**: بدین منظور عصاره کاروتنوئیدی از کینوای قرمز با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال‌های ۱۰٪، ۱۵٪ اتانول استخراج شد و سپس همراه با بتاکاروتن تجاری با غلظت ۲۰۰ پی‌پی‌ام به روغن سویا اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۸ روز در دمای ۶۰°C نگهداری شدند. آزمون‌های عدد پراکسید، عدد دی‌ان مزدوج و عدد تیوباربیتوریک اسید جهت بررسی تاثیر عصاره کاروتنوئیدی و بتاکاروتن تجاری بر پایدارسازی روغن سویا اندازه‌گیری شدند. **نتایج**: نتایج نشان داد که نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال‌های ۱۰٪، ۱۵٪ اتانول در اکثر روزهای نگهداری میزان پراکسید کمتری نسبت به نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری داشتند. کمترین میزان پراکسید در آخرین روز نگهداری با مقدار ۷/۲۱ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم روغن مربوط به نمونه حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با سیال فوق‌بحرانی با حلال ۱۵٪ اتانول بود. نمونه‌های روغن سویا حاوی عصاره کاروتنوئیدی در اکثر روزهای نگهداری به‌ویژه در آخرین روزهای نگهداری در مقایسه با نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری میزان دی‌ان مزدوج کمتری را نشان دادند و همچنین درکل روزهای نگهداری میزان تیوبار بیتوریک اسید کمتری داشتند. **نتیجه‌گیری نهایی**: عصاره کاروتنوئید استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی در پایدارسازی اکسیداتیو روغن سویا نسبت به بتاکاروتن تجاری موثرتر بود.

واژگان کلیدی: پایداری اکسایشی، روغن سویا، سیال فوق‌بحرانی، عصاره کاروتنوئیدی کینوا، فعایت آنتی‌اکسیدانی

مقدمه

اکسیداسیون لیپیدها یکی از رایج‌ترین معایب در صنعت روغن است، زیرا بر ماندگاری و کیفیت روغن‌ها و چربی‌ها تأثیر می‌گذارد. فساد ناشی از اکسیداسیون چربی‌ها با ایجاد تغییرات نامطلوب در بو، طعم، ظاهر و همچنین کاهش ارزش غذایی آن بر خصوصیات ارگانولپتیک روغن‌ها تاثیر منفی می‌گذارد (مندز-انسیناس و همکاران ۲۰۲۰). آنتی‌اکسیدان‌ها به طور گسترده به عنوان ترکیباتی در مکمل‌های غذایی، جهت ارتقاء سلامت و جلوگیری از بیماری‌هایی مانند، سرطان، بیماری‌های قلبی، عروقی استفاده می‌شوند (آتا و همکاران ۲۰۱۷). استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها در غذاها جهت جلوگیری از فعالیت رادیکال‌های آزاد، ضروری است و عمر مفید آن‌ها را افزایش می‌دهد. در حالی که به دلیل اثرات سوء آنتی اکسیدان‌های مصنوعی، استفاده از آن‌ها رو به کاهش است و کاربرد آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی در حال گسترش می‌باشد (استخر و همکاران ۲۰۲۰). آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مجاز به استفاده در روغن‌خوراکی، شامل کاروتنوئیدها، اسیدآسکوربیک و توکوفرول‌ها هستند (شارما و همکاران ۲۰۱۹) که ارزش غذایی روغن را افزایش می‌دهند و در مقایسه با آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی، سالم‌تراند و قابلیت پذیرش بیشتری از سوی مصرف‌کننده دارند (برا و همکاران ۲۰۰۶). تولید روغن سویا به دلیل در دسترس بودن گسترده آن و هزینه نسبتا پایین در دهه‌های اخیر رشد چشمگیری داشته است. با این حال یکی از مشکلات استفاده از روغن سویا در غذاهای فرآوری شده، میزان غیر اشباعیت بالا و حساسیت آن به اکسیداسیون می‌باشد (استینسون و مین ۲۰۰۰). کاروتنوئیدها هیدروکربن‌های غیراشباع و رنگدانه‌های محلول در چربی هستند که از هشت واحد ایزوپرن سنتز شده‌اند (متئوس و گارسیا مسا ۲۰۰۶). رفتار آنتی‌اکسیدانی کاروتنوئیدها مربوط به دو گونه اکسیدکننده متمایز از جمله: اکسیژن یگانه و رادیکال های آزاد می‌باشد (بلک و همکاران ۲۰۲۰). کاروتنوئیدها طی یک مکانیسم فیزیکی اکسیژن یگانه را دفع می‌کنند. در واقع کاروتنوئیدها انرژی حرارتی را از اکسیژن یگانه گرفته و با لرزش پلی ان این انرژی را آزاد می‌کنند. با این حال، تحقیقات اخیر نشان داد که کاروتنوئیدها می‌توانند از طریق واکنش‌های شیمیایی گونه‌های اکسیژن را مهار کنند. واکنش کاروتنوئیدها با گونه‌های واکنش‌پذیر (R^{*+})، یعنی خواص مهارکنندگی آن‌ها، ممکن است از طریق اکسیداسیون، احیا، جذب اتم هیدروژن و واکنش‌های اضافی رخ دهد (مائوکا ۲۰۲۰). امروزه به عنوان فناوری‌های سبز، روش‌های استخراج با استفاده از مایکروویو، اولتراسوند، سیال فوق‌بحرانی و آب زیربحرانی جایگزین روش‌های سنتی شده است. دی‌اکسیدکربن به عنوان متداول‌ترین حلال مورد استفاده در فرآیند استخراج سیال فوق‌بحرانی، می‌تواند مانند گاز از میان جامدات عبور کرده و مانند یک مایع مواد را در خود حل کند. بنابراین، ویژگی‌های انحلال پذیری مایع و نفوذپذیری گاز و همچنین گرانروی کم در شرایط فوق‌بحرانی، نفوذ دی‌اکسیدکربن را به ماتریس‌های گیاهی امکان‌پذیر می‌کند. علاوه بر این، دی‌اکسیدکربن را می‌توان به راحتی و بدون آن که ترکیبات سمی در عصاره باقی بگذارد، از آن جدا کرد (سلامی و همکاران ۲۰۲۰). با این‌حال، دی‌اکسیدکربن یک حلال نسبتاً غیرقطبی است و میل کمتری با ترکیبات قطبی دارد. بنابراین، از کمک حلال‌هایی مانند متانول، اتانول جهت افزایش حلالیت مولکول‌های قطبی و بهبود عملکرد کربن‌دی‌اکسید فوق‌بحرانی استفاده می‌شود (پینتو وهمکاران ۲۰۲۰). کینوا متعلق به خانواده *Chenopodiaceae* نوعی گیاه دارویی و بومی آمریکای جنوبی است و در سراسر جهان حدود ۲۵۰ نوع از این گونه گیاهی وجود دارد. تاکنون تحقیقات انجام شده حضور کاروتنوئیدهای خاص، لوتئین و زاگزانتین را در بذرهای سه ژنوتیپ کینوا گزارش کرده‌اند (مولتاری و همکاران ۲۰۱۸). در این مطالعه اثر آنتی‌اکسیدانی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با

روش سیال فوق‌بحرانی و بتاکاروتن تجاری بر پایدارسازی روغن سویا مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تهیه مواد اولیه

کینوای قرمز از شرکت مدیاف (تهران، ایران) تهیه شد و روغن سویا تصفیه، رنگبری و بوگیری شده بدون آنتی‌اکسیدان از کارخانه کشت و صنعت شمال (ساری، ایران) تهیه شد. کلیه مواد شیمیایی و حلال مصرفی از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند.

آماده‌سازی نمونه

دانه‌های کینوا قبل از استخراج رنگ آسیاب شد و پودر کینوا در بسته‌های نایلونی به منظور جلوگیری از نفوذ رطوبت بسته‌بندی و نمونه‌ها تا روز انجام واکنش در فریزر در دمای ۲۰ °C- نگهداری شد (لاکویی ویلکا و همکاران ۲۰۱۸).

استخراج کاروتنوئید با روش سیال فوق‌بحرانی

برای استخراج کاروتنوئید با روش سیال فوق‌بحرانی از Suprex MPS/225 MULTIPURPOSE SYSTEM, ساخت کشور آمریکا (Pittsburg, USA) که دارای محفظه‌ی استخراج‌گر به حجم ۸ میلی لیتر است، استفاده شد. گاز کربنیک در حالت فوق‌بحرانی به عنوان حلال به‌کار رفت. برای این منظور ۵ گرم پودر کینوا با کمک حلال اتانول ۱۰٪-۱۵٪ وزنی/وزنی کربن دی‌اکسید به عنوان اصلاح‌گر مخلوط شد و کاروتنوئید در دمای ۵۹°C در فشار ۳۵۰ بار و با سرعت جریان ۱۵ گرم بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه، استخراج شد. سپس در دمای ۱۸ °C- نگهداری شد (دآندراد لیما و همکاران ۲۰۱۹).

آزمون آون‌شال

نمونه‌ها با افزودن کاروتنوئید طبیعی استخراج شده از کینوای قرمز با روش سیال فوق‌بحرانی و بتاکاروتن تجاری با غلظت ۲۰۰ پی‌پی‌ام به روغن سویای بدون آنتی‌اکسیدان به صورت مجزا در لوله‌های درپوش‌دار اضافه شد. پس از آن، به مدت ۸ روز در آون (مدل UF55، Memmert، آلمان) در دمای ۶۰ °C قرار داده شد و در پایان هر روز از آون خارج شده و آزمون‌های اکسایشی زیر بر روی آن انجام گرفت (کائور و همکاران ۲۰۱۵).

عدد پراکسید

روش اندازه‌گیری بر پایه تیتراسیون یدومتری می‌باشد، که ید تولید شده از پتاسیم یدید توسط پراکسید موجود در روغن اندازه‌گیری شد. ۱ گرم روغن سویا با ۱۰ میلی‌لیتر از کلروفرم و ۱۵ میلی‌لیتر از اسید استیک‌گلاسیال در فلاسک درپوش‌دار قرار داده و سپس ۱ میلی‌لیتر از پتاسیم یدید اشباع به آن اضافه، و ۱ دقیقه تکان داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در تاریکی نگهداری گردید. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با محلول مخلوط و با افزودن محلول نشاسته ۱٪ به عنوان شاخص، ید آزاد شده تا بی‌رنگ شدن با محلول ۰/۰۱ نرمال از سدیم تیوسولفات تیتر شد. یک نمونه بدون روغن نیز جهت اندازه‌گیری پراکسید طبق روش ذکر شده انجام و میزان پراکسید به ازای هرکیلو روغن با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد (نور و همکاران ۲۰۱۸):

$$PV(\frac{meq}{Kg}) = \frac{(\mathrm{S}-\mathrm{B})\times \mathrm{F}\times \mathrm{N}\times 1000}{\mathrm{W}}$$

که S مقدار تیتراسیون نمونه و B مقدار تیتراسیون نمونه بلانک است. F تیتر ۰/۰۱ نرمان سدیم تیوسولفات، N نرمالیته سدیم تیوسولفات، W وزن نمونه (گرم) می‌باشد.

عدد دی‌ان مزدوج

برای این منظور نمونه‌های روغن با هگزان رقیق شدند (به نسبت (۱:۶۰۰) گرم/میلی‌لیتر). سپس جذب نمونه‌های رقیق شده در طول موج ۲۳٤ نانومتر در برابر هگزان به عنوان شاهد اندازه‌گیری شدند.

جهت تعیین غلظت دی‌ان مزدوج شکل گرفته طی اکسیداسیون از ضریب ثابت ۲۹۰۰۰ مول بر لیتر مطابق فرمول زیر استفاده شد (ساگوی و همکاران ۱۹۹٦):

$$CD = \frac{\mathrm{A}\times 600\times 1000}{29000}$$

در این رابطه A جذب نمونه در طول موج ۲۳٤ نانومتر است و عدد ٦۰۰ رقت نمونه در هگزان می باشد.

عدد تیوباربیتوریک‌اسید

مقدار ۲۰۰ میلی‌گرم از نمونه به یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتر انتقال یافت و با ۱- بوتانول به حجم رسانده شد. سپس، محتویات بالن ۱ دقیقه هم زده شد. ۵ میلی‌لیتر از محلول هم‌زده به لوله‌های درب‌دار خشک انتقال یافت و به آن ۵ میلی‌لیتر معرف تیوباربوتیریک اسید (۰/۲٪) افزوده شد. لوله‌های درب‌دار در بن‌ماری (مدل WNB20، کمپانی memmert آلمان) با دمای ۹۵°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه سرد شد (زیر شیر آب)، سپس میزان جذب محلول در طول‌موج ۵۳۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتوفتومتری UV/vis (مدل+T80، شرکت PG Instrument، کشور استرالیا) در مقابل نمونه شاهد خوانده شد. سرانجام مقدار TBA برحسب میلی‌مول مالون دی‌آلدئید بر کیلو گرم روغن بیان شد (اوجاق و همکاران ۲۰۱۰)

$$TBA = \frac{50 \times (A - B)}{m}$$

که در آن m نشان دهنده وزن نمونه (میلی گرم) است، A مقدار جذب نمونه است و B مقدار جذب شاهد را نشان می دهد.

سنجش رنگ

رنگ نمونه‌های روغن حاوی آنتی‌اکسیدان با بررسی عینی با استفاده از سیستم رنگ سنج (مدل-IMG, Pardazesh Cam-Systerm شرکت ابراز کاران فن پویان شمال، ایران) به روش L*a*b* مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای L^* نشان‌دهنده روشنایی، a^* نشان‌دهنده قرمزی / سبزی و b^* نشان‌دهنده زردی / آبی می‌باشد (نور و همکاران ۲۰۱۸).

آنالیز آماری

در این تحقیق کلیه آزمایشات در سه تکرار در طرح کاملا تصادفی انجام گرفت. آنالیز آماری داده‌های به دست آمده با روش آنالیز واریانس(ANOVA)، و مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون دانکن در سطح ۵ درصد با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۲ صورت گرفت و برای رسم نمودارها از نرم‌افزار EXCEL2016 استفاده شد.

نتایج و بحث

اندازه‌گیری عدد پراکسید

مقدار میانگین پراکسید نمونه‌های روغن حاوی۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ و بتاکاروتن تجاری طی ۸ روز نگهداری در دمای ۶۰°C در شکل ۱ مشاهده می‌گردد. آنتی‌اکسیدان‌ها با افزایش زمان نگهداری از میزان تاثیر آن‌ها کاسته می‌شود. بنابراین با افزایش زمان نگهداری میزان پراکسید تمامی نمونه‌های حاوی آنتی‌اکسیدان افزایش یافت. تمامی نمونه‌ها در اولین روز نگهداری به‌طور معنی‌داری میزان پراکسید کمتری نسبت به نمونه‌ها در آخرین روز نگهداری داشتند (P<۰/۰۵). زب و موورکوویچ (۲۰۱۰) در مطالعه‌ای جهت بررسی اثر بتاکاروتن افزوده شده به روغن سویا طی ۸ ساعت نگهداری در دمای ۱۱۰ °C نشان دادند که بتاکاروتن در ساعات اولیه پایدار بود و با گذشت زمان نیمی از بتاکاروتن طی تیمار حرارتی تخریب شد و غلظت بتاکاروتن به عنوان تابعی از زمان گرم شدن کاهش یافت. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال‌های۱۰٪، ۱۵٪ اتانول به‌طور معناداری در اکثر روزهای نگهداری میزان پراکسید کمتری نسبت به نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری داشتند (p<۰/۰۵). احتمالا به‌دلیل اثرات هم‌افزایی کاروتنوئیدهای موجود در عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی و احتمال حضور ترکیبات فنلی، تاثیر آنتی‌اکسیدانی آن نسبت به بتاکاروتن تجاری بیشتر شده و به‌همین دلیل میزان پراکسید آن نسبت به بتاکاروتن تجاری کمتر بود. در روزهای اول، دوم، چهارم، پنجم و ششم بین نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با سیال فوق‌بحرانی با حلال‌های ۱۰٪، ۱۵٪

اتانول اختلاف معناداری وجود نداشت ($p>0/05$) اما در آخرین روز نگهداری (روز هشتم) نمونه حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۵٪ به طور معناداری میزان پراکسید کمتری را داشت. در مطالعه مشابهی دریافتند، روغن آفتاب‌گردان تصفیه و بی‌بو و بی‌رنگ شده‌ی حاوی عصاره کاروتنوئیدی پوست انبه استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی در غلظت ۱۰۰۰–۲۰۰ پی‌پی‌ام نسبت به ترانس بتاکاروتن خالص استاندارد تاثیر بیشتری در جلوگیری از اکسیداسیون لیپید داشتند (دل پیلار سانچز کامارگو و همکاران ۲۰۱۹). فعالیت آنتی‌اکسیدانی کاروتنوئیدها در روغن های خوراکی تا حد زیادی به میزان فشار اکسیژن و غلظت کاروتنوئیدها بستگی دارد (کیوکیاس و گوردون ۲۰۰٤). در پژوهشی دیگر زب و مورکوویچ (۲۰۱۱) جهت بررسی اثر بتاکاروتن و زاگزانتین (۳۰۰پی‌پی‌ام) بر میزان پراکسید روغن زیتون نشان دادند که نمونه‌های روغن حاوی زاگزانتین اکسیداسیون کندتری نسبت نمونه‌های حاوی بتاکاروتن داشتند و پس از ۱۲ ساعت اکسیداسیون نمونه‌های حاوی بتاکاروتن پراکسیدهای بیشتری نسبت به نمونه‌های حاوی آزتاگزانتین در دمای ۱۱۰ °C تولید کردند.

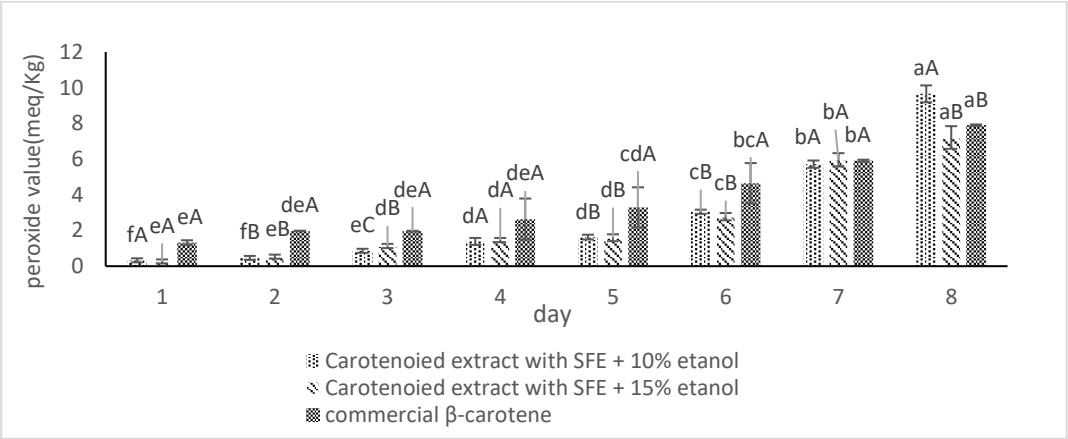
اندازه‌گیری عدد دی‌ان مزدوج

یکی از روش‌های خوب جهت تعیین مقاومت روغن‌ها به اکسیداسیون، اندازه‌گیری عدد دی‌ان مزدوج می‌باشد (شهیدی و واناسوندارا ۱۹۹٦). ترکیبات دی‌ان مزدوج، در اثر تغییر در موقعیت باندهای دوگانه اسیدهای چرب چند غیر اشباع تشکیل می‌شوند. به طور کلی مقادیر بیشتر عدد دی‌ان مزدوج نشان‌دهنده پایداری کمتر روغن به اکسیداسیون می‌باشد. آزمون دی‌ان مزدوج همانند آزمون پراکسید عمدتا محصولات تولیدی در مراحل اولیه اکسیداسیون را مورد ارزیابی قرار می‌دهد و نسبت به آزمون پراکسید، سریعتر، ساده‌تر و مستقل از واکنش‌های شیمیایی بوده و به مقدار نمونه کمتر نیاز دارد (فرهمندفر و رنجی ۱۳۹۷). همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، نمونه‌های حاوی بتاکاروتن و عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال‌های ۱۰٪، ۱۵٪ اتانول با افزایش زمان نگهداری میزان دی‌ان مزدوج افزایش یافت. اثر بخشی آنتی‌اکسیدان‌ها با گذشت زمان کاهش می‌یابد و همچنین هر چه میزان اسیدهای چرب‌های غیر اشباع در روغن بیشتر باشد منجر به افزایش میزان دی‌ان مزدوج می‌شود (صیاد ۲۰۱۷). به طور کلی در تمامی نمونه‌ها در اولین و آخرین روز نگهداری اختلاف معناداری وجود داشت ($p<0/05$). در مطالعه‌ای جمشیدی و همکاران (۱۳۹۸) طی بررسی تاثیر ترکیبات غیر صابونی شونده روغن سبوس برنج طارم در غلظت مختلف با آنتی‌اکسیدان سنتزی بر پایداری روغن سویا نشان دادند که میزان دی‌ان مزدوج با افزایش زمان نگهداری در دمای ٦۰°C روند افزایشی داشت. در مطالعه‌ای دیگر سلامی و همکاران (۲۰۲۰) جهت بررسی تاثیر عصاره پوست کدو تنبل حاوی کاروتنوئید استخراج شده با روش‌های سیال فوق‌بحرانی و آب زیر بحرانی در غلظت ٤۰۰ پی‌پی‌ام در به تاخیر انداختن اکسیداسیون به روغن کانولا نشان دادند که میزان دی‌ان مزدوج در تمامی نمونه‌ها با گذشت زمان افزایشی بود. طبق نتایج به‌دست آمده از شکل ۲، نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی در اکثر روزهای نگهداری به‌ویژه در آخرین روزهای نگهداری در مقایسه با نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری به‌طور معناداری میزان دی‌ان مزدوج کمتری را داشتند ($p<0/05$) که می‌تواند به دلیل محتوای کاروتنوئیدی بالاتر آن‌ها نسبت به نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری باشد. در مطالعه‌ی مشابهی روبلز رامیرز و همکاران (۲۰۱٦) جهت بررسی اثر آنتی اکسیدانی عصاره ضایعات گوجه‌فرنگی و سیب‌زمینی در غلظت‌های ۲۰۰، ٤۰۰ پی‌پی‌ام در مقایسه با آنتی اکسیدان سنتزی بر پایدارسازی اکسایشی روغن کانولا نشان دادند که میزان دی‌ان مزدوج نمونه‌های حاوی عصاره ضایعات گوجه‌فرنگی و سیب‌زمینی کمتر از آنتی‌اکسیدان سنتزی

بود و عصاره‌ها در غلظت ٤٠٠ پی‌پی‌ام در کاهش میزان دی‌ان مزدوج بهتر عمل کردند. در مقایسه بین نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال‌های ۱۰٪، ۱۵٪ اتانول در اکثر روزهای نگهداری از نظر میزان دی‌ان مزدوج اختلاف معناداری وجود نداشت ($p>0/05$). در آخرین روز نگهداری (روز هشتم) نمونه حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش فوق‌بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۵٪ با مقدار ۱٦/۰۳۲ میلی‌مول بر لیتر کمترین و نمونه حاوی بتاکاروتن تجاری با مقدار ۱۹/٦۰ میلی‌مول بر لیتر بیشترین میزان دی‌ان مزدوج را داشتند.

اندازه‌گیری عدد تیوباربیتوریک اسید

مقدار تیوباربیتوریک اسید به عنوان شاخص اکسیداسیون لیپیدها در مرحله دوم اکسیداسیون به طور گسترده استفاده می شود (رضوی وهمکاران ۲۰۲۱). بنابراین آزمون تیوباربیتوریک اسید مقدار مالون دی‌آلدهید، که یکی از محصولات عمده اکسیداسیون ثانویه لیپیدها می‌باشد را تعیین می‌کند. در روزهای ابتدایی مقدار تیوباربیتوریک اسید پایین است، اما با گذشت زمان محصولات اولیه اکسیداسیون افزایش می‌یابند و شروع به تجزیه شدن می‌کنند و مقدار این اندیس افزایش یافته و آلدهیدهای فرار عامل اصلی بد طعمی روغن تشکیل می‌شوند. شکل ۳ تغییرات میزان تیوبار بیتوریک اسید را نشان می‌دهد. با افزایش زمان نگهداری میزان تیوبار بیتوریک اسید نمونه‌ها افزایش یافت. در مطالعه‌ای قزل‌سفلو و سیدالنگی (۱۳۹۵) جهت بررسی اثر آنتی‌اکسیدانی اسانس برگ کرفس کوهی بر پایداری اکسایشی روغن سویا دریافتند که میزان تیوباربیتوریک اسید در نمونه‌ها با گذشت زمان افزایشی بود. همچنین در مطالعه‌ی مشابه‌ی دلفانیان و همکاران (۲۰۱۵) جهت بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره پوست و پالپ لوکوات (ازگیل ژاپنی) بر پایدارسازی روغن سویا نشان دادند که مقادیر تیوباربیتوریک اسید نمونه‌های روغن در طول دوره ذخیره‌سازی افزایشی بود. اگرچه در نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با سیال فوق‌بحرانی با اتانول ۱۰٪ از روز ششم و نمونه‌های حاوی بتاکاروتن و عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با ۱۵٪ اتانول در آخرین روز میزان تیوبار بیتوریک اسید نسبت به روز قبل کمتر بوده که می‌تواند به دلیل اکسید شدن محصولات اتواکسیداسیون ثانویه و تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک باشد (جمشیدی و همکاران ۱۳۹۸). در مطالعه مشابهی تکان وان تراکول و همکاران (۲۰۱۵) نقش آنتی‌اکسیدانی و پایدارسازی کاروتنوئیدها در لیپید میگوی سفید را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که میزان تیوبار بیتوریک اسید برای لیپیدهای حاوی کاروتنوئید با و بدون افزودن آزتاگزانتین با افزایش زمان نگهداری تا ۱۰ روز افزایشی بود و نمونه‌های لیپیدی میگو حاوی کاروتنوئید بدون آزتاگزانتین افزوده شده میزان تیوباربیتوریک اسید کمتری را نسبت به نمونه‌های لیپیدی حاوی کاروتنوئید با آزتاگزانتین نشان دادند. تقوایی و همکاران (۲۰۱٤) جهت بررسی اثر آنتی‌اکسیدان استخراج شده از منابع گیاهی و حیوانی بر پایداری اکسایشی روغن سویا طی ۲۰ روز نگهداری در دمای $55\ ^{\circ}C$ نشان دادند که میزان تیوباربیتوریک اسید تا روز ۱۲ ام روند افزایشی داشت و سپس از روز ۱٦ ام تا آخرین روز نگهداری روند کاهشی داشت. نمونه‌های حاوی عصاره‌های کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی، به دلیل عملکرد بهتر آنتی‌اکسیدانی آن‌ها به طور معناداری میزان تیوبار بیتوریک اسید کمتری نسبت نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری داشتند($p<0/05$). طبق مطالعه مشابهی طی افزودن لیکوپن و بتاکاروتن وگاماتوکوفرول به تری‌آسیل‌گلیسرول سویا با افزایش زمان نگهداری طی ۱۱ روز در دمای $60\ ^{\circ}C$ میزان تیوباربوتیریک اسید افزایش یافت و نمونه‌های حاوی لیکوپن-گاماتوکوفرول (۱۰۰:۲۰۰پی‌پی‌ام) تیوباربیتوریک کمتری نسبت به غلظت ۲۰۰ پی‌پی‌ام گاماتوکوفرول داشتند (کائور و همکاران ۲۰۱۵).

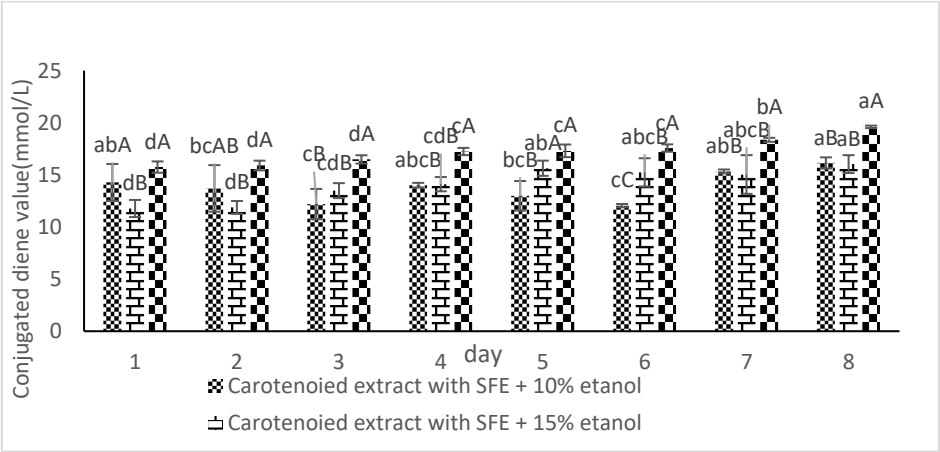


شکل ۱- میزان پراکسید نمونه‌های روغن سویا حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز استخراج شده با روش سیال فوق بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ و بتاکاروتن تجاری در طول ۸ روز نگهداری در دمای ۶۰°C

Figure 1- Peroxide values of the soybean oil samples containing 200ppm of Carotenoids extract from red quinoa by supercritical fluid extraction (SFE) with co-solvent ethanol 10%,15% (v/v co_2) and commercial β-carotene during 8 days of storage at 60°C

The lower case letters show a significant difference in each antioxidant and upper case letters show a significant difference between the three antioxidants during storage($p<0.05$)

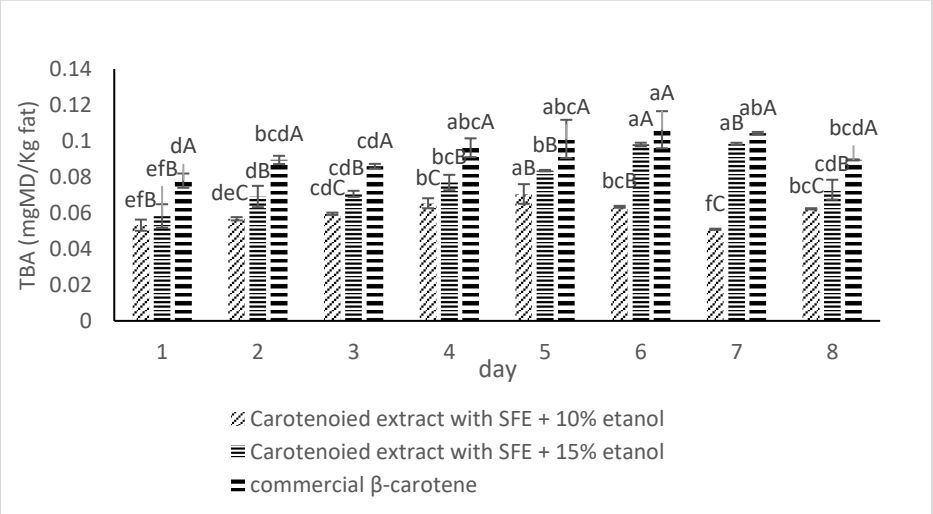
.



شکل ۲- میزان دی‌ان مزدوج نمونه‌های روغن سویا حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز استخراج شده با روش سیال فوق بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ و بتاکاروتن تجاری در طول ۸ روز نگهداری در دمای ۶۰ °C

Fig 2- Conjugated value of the soybean oil samples containing 200ppm of Carotenoids extract from red quinoa by supercritical fluid extraction (SFE) with co-solvent ethanol 10%,15% (v/v co_2) and commercial β-carotene during 8 days of storage at 60°C

The lower case letters show a significant difference in each antioxidant and upper case letters show a significant difference between the three antioxidants during storage($p<0.05$).



شکل۳- میزان تیوباربیتوریک اسید نمونه‌های روغن سویا حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز استخراج شده با روش سیال فوق بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ و بتاکاروتن تجاری در طول ۸ روز نگهداری در دمای ۶۰ °C

Fig3- Thiobarbituric acid value of the soybean oil samples containing 200ppm of Carotenoids extract from red quinoa by supercritical fluid extraction (SFE) with co-solvent ethanol 10%,15% (v/v co_2) and commercial β-carotene during 8 days of storage at 60°C

The lower case letters show a significant difference in each antioxidant and upper case letters show a significant difference between the three antioxidants during storage($p<0.05$).

سنجش رنگ

معمولا رنگ غذاها در سیستم L*a*b* اندازه‌گیری می‌شود. مدل رنگی L*a*b* یک استاندارد بین المللی برای اندازه‌گیری رنگ است که توسط کمیسیون بین المللی روشنایی در سال ۱۹۷۶ ارائه گردید. شاخص L* معرف میزان روشنایی بوده و دامنه آن از صفر (سیاه خالص) تا ۱۰۰ (سفید خالص) متغیر است و دامنه شاخص a* از ۱۲۰- (سبز خالص) تا ۱۲۰+ (قرمز خالص) و دامنه شاخص b* از ۱۲۰- (آبی خالص) تا ۱۲۰+ (زرد خالص) متغیر است (تقوایی و همکاران ۲۰۱۴). میزان پارامتر b* برای نمونه‌های روغن سویا در جدول ۱ مشاهده می‌شود. در تمامی نمونه‌ها میزان b* بالاتر از صفر و مثبت بوده و در محدوده رنگ زرد قرار دارند. میزان شاخص b* نمونه‌های حاوی عصاره‌های کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال‌فوق بحرانی به دلیل زردتر بودن عصاره کاروتنوئیدی افزوده شده به روغن نسبت به بتاکاروتن تجاری بیشتر بود ($p<0/05$). میزان شاخص a* نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری و عصاره کاروتنوئیدی در غلظت ۲۰۰ پی‌پی‌ام در جدول ۲ مشاهده می‌شود. نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری طی مدت زمان نگهداری در دمای ۶۰°C اختلاف معناداری بین آن‌ها وجود نداشت ($p>0/05$). میزان پارامتر a* در اکثر نمونه‌ها پایین‌تر از صفر و منفی بوده که می‌تواند به دلیل تغییرات رنگدانه‌های کاروتنوئیدی در روغن طی نگهداری باشد. طبق جدول ۳، عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش فوق‌بحرانی با کمک حلال‌های اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ به دلیل کدر بودن و رنگی متمایل به زرد از شفافیت نمونه‌های روغن کاسته بنابرین به طور معناداری میزان L* کمتری نسبت به نمونه‌های حاوی بتاکاروتن تجاری داشتند ($p<0/05$). کوندوریا و همکاران (۲۰۲۰) تاثیر عصاره گوجه‌فرنگی غنی از لیکوپن با غلظت ۸۰ پی‌پی‌ام را بر ماندگاری و تغییرات رنگ روغن دانه کتان در دمای ۱۵۰°C را بررسی کردند. آنها نشان دادند که افزودن عصاره گوجه فرنگی منجر به تغییر در تمامی پارامتر های رنگی شد. به طوری که میزان پارامترهای روشنایی (L*) و زردی (b*) کاهش و میزان قرمزی روغن (a*) افزایش داشت. در پژوهشی دیگر نور و همکاران (۲۰۱۸) جهت بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف ضایعات گوجه‌فرنگی بر

رنگ روغن‌های خوراکی مختلف نشان دادند که افزودن ۲/۵ تا ۵ درصد ضایعات گوجه‌فرنگی منجر به افزایش میزان پارامتر L* شده است، اما غلظت‌های بالاتر منجر به تیره شدن رنگ روغن‌ها و کاهش میزان پارامتر L* شده‌اند. مقادیر a* در تمامی روغن‌ها به استثنای روغن زیتون فرابکر افزایش اما مقادیر b* کاهشی بود، که نشان‌دهنده قرمزی بیشتر و زردی کمتر به دلیل حضور عمده رنگدانه کاروتنوئیدی لیکوپن بود.

جدول۱- میزان پارامتر a* نمونه‌های روغن سویا حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ و بتاکاروتن تجاری در طول ۸ روز نگهداری در دمای ۶۰ °C

Table 1- a* values of the soybean oil samples containing 200ppm of Carotenoids extract from red quinoa by supercritical fluid extraction (SFE) with co-solvent ethanol 10%,15% (v/v co_2) and commercial β-carotene during 8 days of storage at 60°C

Day	SFE with co-solvent ethanol 10%	SFE with co-solvent ethanol 15%	commercial β-carotene
1	.06±0.02^{aA}	1.00±0.73^{aA}	-0.02±0.16^{aA}
2	-1.62 ±0.75^{cdC}	0.19±0.42^{bA}	-0.01 ±0.00 ^{aA}
3	-0.22 ±0.88^{abA}	-0.50 ±0.26^{cB}	-0.007 ±0.004 ^{aA}
4	-1.06±0.37^{abcA}	-1.03±0.44^{cdA}	-0.15±0.00 ^{aA}
5	-1.80±0.20^{cdB}	-1.42±0.41^{dB}	-0.01±0.10 ^{aA}
6	-0.26±0.45^{abAB}	-0.71±0.14^{cdB}	-0.23±0.00 ^{aA}
7	-2.40±0.28^{dC}	-0.61±0.21^{cB}	-0.02±0.01 ^{aA}
8	-1.13±0.32^{bcB}	-0.88±0.17^{cdB}	-0.01±0.01 ^{aA}

The lower case letters show a significant difference in column and uppercase letters show a significant difference in each row during storage ($p<0.05$).

جدول۲- میزان پارامتر b* نمونه‌های روغن سویا حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ و بتاکاروتن تجاری در طول ۸ روز نگهداری در دمای ۶۰ °C

Table 2- b* values of the soybean oil samples containing 200ppm of Carotenoids extract from red quinoa by supercritical fluid extraction (SFE) with co-solvent ethanol 10%,15% (v/v co_2) and commercial β-carotene during 8 days of storage at 60°C

Day	SFE with co-solvent ethanol 10%	SFE with co-solvent ethanol 15%	commercial β-carotene
1	10.19 ±1.84^{bA}	9.42 ±0.87^{eAA}	0.14±0.01^{aB}
2	12.17 ±1.82^{bA}	10.24 ±0.57^{deA}	0.11 ±0.01 ^{aB}
3	10.54 ±1.54^{bA}	11.03 ±0.52^{cdA}	0.12 ±0.03 ^{aB}
4	11.57±0.80^{bA}	12.63±0.80^{abA}	0.19±0.04 ^{aB}
5	13.22±0.60^{abA}	12.15±0.80^{abA}	0.17±0.05 $^{a B}$
6	11.27±0.78^{bA}	11.35±1.33^{bcdA}	0.22±0.00 $^{a B}$
7	18.92±8.80^{aA}	12.17±0.16^{abcA}	0.23±0.12 ^{aB}
8	12.23±1.11^{bA}	12.84±0.37^{aA}	-0.22±0.12 ^{aB}

The lower case letters show a significant difference in column and uppercase letters show a significant difference in each row during storage ($p<0.05$).

جدول۳- میزان پارامتر *L نمونه‌های روغن سویا حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال اتانول ۱۰٪، ۱۵٪ و بتاکاروتن تجاری در طول ۸ روز نگهداری در دمای ۶۰ °C

Table 3. L* values of the soybean oil samples containing 200ppm of Carotenoids extract from red quinoa by supercritical fluid extraction (SFE) with co-solvent ethanol 10%,15% (v/v co_2) and commercial β-carotene during 8 days of storage at 60°C

Day	SFE with co-solvent ethanol 10%	SFE with co-solvent ethanol 15%	commercial β-carotene
1	72.37±1.66 ^{aB}	72.99±0.66 ^{aB}	99.91±0.05^{aA}
2	72.95±0.82 ^{aB}	73.16±0.72 ^{aB}	99.93±0.02 ^{aA}
3	73.88±0.41 ^{aB}	72.86±0.62 ^{aB}	99.94±0.01 ^{aA}
4	73.56±0.45 ^{aB}	73.15±0.71 ^{aB}	99.95±0.04 ^{aA}
5	73.25±0.50 ^{aC}	74.32±0.48 ^{aB}	99.95±0.01 ^{aA}
6	73.90±0.20 ^{aB}	73.55±0.37 ^{aB}	99.93±0.00 ^{aA}
7	73.17±0.69 ^{aB}	73.44±0.55 ^{aB}	99.91±0.04 ^{aA}
8	73.39±0.52 ^{aB}	82.67±14.94 ^{aAB}	99.90±0.05 ^{aA}

The lower case letters show a significant difference in column and uppercase letters show a significant difference in each row during storage ($p<0.05$).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش عصاره کاروتنوئیدی کینوای قرمز با استفاده از سیال فوق‌بحرانی با کمک حلال‌های ۱۰٪، ۱۵٪ استخراج شد و اثر آنتی‌اکسیدانی آن در مقایسه با بتاکاروتن تجاری در غلظت ۲۰۰ **پی‌پی‌ام** بر پایدارسازی روغن سویا فاقد آنتی‌اکسیدان بررسی شد. نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که عصاره‌های کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی نسبت به بتاکاروتن تجاری در کاهش میزان پراکسید، دی‌ان مزدوج و تیوبار بیتوریک اسید بهتر عمل کرد. در نتیجه عصاره کاروتنوئیدی در پایدارسازی اکسیداتیو روغن سویا نسبت به بتاکاروتن تجاری موثرتر بود. میزان شاخص *b نمونه‌های حاوی عصاره‌های کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال‌فوق بحرانی نسبت به بتاکاروتن تجاری بیشتر بود. میزان پارامتر *a در اکثر نمونه‌ها پایین‌تر از صفر و منفی بود و شاخص *L نمونه‌های حاوی عصاره کاروتنوئیدی استخراج شده با روش سیال فوق‌بحرانی کمتر از بتاکاروتن تجاری بود.

منابع مورد استفاده

جمشیدی م، اسماعیل زاده کناری ر، معتمدزادگان ع و بی پروا پ، ۱۳۹۸. اثر ترکیبات غیرقابل صابونی شونده نانوریزپوشانی شده روغن سبوس برنج طارم در پایداری اکسایشی روغن سویا. مجله علوم و صنایع غذایی ایران، ۱۶(۹۱)، ۹۳-۱۰۵

فرهمندفر ر و رنجی م، ۱۳۹۷. پتانسیل آنتی اکسیدانی عصاره گلپر (*Heracleum persicum*) در پایدارسازی روغن سویا طی شرایط انبارداری تسریع شده. مجله علوم و صنایع غذایی ایران، ۱۵(۸۵)، ۸۷-۱۰۲

قزل سفلو م و سیدالنگی س ز، ۱۳۹۵. اثر اسانس برگ کرفس کوهی بر پایداری اکسایشی روغن سویا. نشریه پژوهش های صنایع غذایی، ۲۶(٤)، ٦٨١-٦٩٤

Atta EM, Mohamed NH and Silaev A A A, 2017. Antioxidants: An overview on the natural and synthetic types. European Chemical Bulletin 6(8): 365-375.

Bera D, Lahiri D and Nag A, 2006. Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. Journal of Food engineering 74(4): 542-545.

Black HS, Boehm F, Edge R and Truscott TG, 2020. The benefits and risks of certain dietary carotenoids that exhibit both anti-and pro-oxidative mechanisms—a comprehensive review. Antioxidants 9(3): 264.

Condori MAV, Chagman GJP, Barriga-Sanchez M, Vilchez LFV, Ursetta S, Pérez AG and Hidalgo A, 2020. Effect of tomato (Solanum lycopersicum L.) lycopene-rich extract on the kinetics of rancidity and shelf-life of linseed (Linum usitatissimum L.) oil. Food chemistry 302: 125327.

De Andrade Lima M, Kestekoglou I, Charalampopoulos D and Chatzifragkou A, 2019. Supercritical fluid extraction of carotenoids from vegetable waste matrices. Molecules 24(3): 466.

Delfanian M, Kenari R E and Sahari M A, 2015. 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 18(12): 2813-2824.

Del Pilar Sanchez-Camargo A, Gutierrez LF, Vargas SM, Martinez-Correa HA, Parada-Alfonso F and Narvaez-Cuenca CE, 2019. Valorisation of mango peel: Proximate composition, supercritical fluid extraction of carotenoids, and application as an antioxidant additive for an edible oil. The Journal of Supercritical Fluids 152: 104574.

Estakhr P, Tavakoli J, Beigmohammadi F, Alaei S and Mousavi Khaneghah A, 2020. Incorporation of the nanoencapsulated polyphenolic extract of Ferula persica into soybean oil: Assessment of oil oxidative stability. Food science & nutrition 8(6): 2817-2826.

Kaur D, Sogi DS and Wani A A, 2015. Oxidative stability of soybean triacylglycerol using carotenoids and y-tocopherol. International Journal of Food Properties 18(12): 2605-2613.

Keshavarz Moghadam S and Moslehishad M, 2020. Advantages of thermal stability of virgin olive oil over canola and frying oil. Journal of Food and Bioprocess Engineering *3*(1): 41–46.

Kiokias S and Gordon MH, 2004. Antioxidant properties of carotenoids in vitro and in vivo. Food Reviews International 20(2):99-121.

Laqui-Vilca C, Aguilar-Tuesta S, Mamani-Navarro W, Montano-Bustamante J and Condezo-Hoyos L, 2018. Ultrasound-assisted optimal extraction and thermal stability of betalains from colored quinoa (Chenopodium quinoa Willd) hulls. Industrial Crops and Products111: 606-614.

Maoka T, 2020. Carotenoids as natural functional pigments. Journal of natural medicines74(1):1-16.

Mateos R and García-Mesa JA, 2006. Rapid and quantitative extraction method for the determination of chlorophylls and carotenoids in olive oil by high-performance liquid chromatography. Analytical and Bioanalytical chemistry 385(7): 1247-1254.

Melini V and Melini F, 2021. Modelling and optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from black quinoa by response surface methodology. Molecules *26*(12): 3616.

Mendez-Encinas MA, Carvajal-Millan E, Ortega-García J, Santiago-Gómez L B, Anda-Flores D, Martínez-Robinson KG and Valencia-Rivera D E, 2020. Effect of ultrasound-treated arabinoxylans on the oxidative stability of soybean oil. Antioxidants *9*(2): 147.

Multari S, Marsol-Vall A, Keskitalo M, Yang B and Suomela J-P, 2018. Effects of different drying temperatures on the content of phenolic compounds and carotenoids in quinoa seeds (*Chenopodium quinoa*)

from Finland. Journal of Food Composition and Analysis *72*: 75–82.

Nour V, Corbu AR, Rotaru P, Karageorgou I and Lalas S, 2018. Effect of carotenoids, extracted from dry tomato waste, on the stability and characteristics of various vegetable oils. Grasas y Aceites 69(1): 238.

Ojagh SM, Rezaei M, Razavi SH and Hosseini SMH, 2010. Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. Food chemistry 120(1): 193-198.

Pinto D, de la Luz Cádiz-Gurrea M, Sut S, Ferreira AS, Leyva-Jimenez FJ, Dall'Acqua S, ... and Rodrigues F, 2020. Valorisation of underexploited Castanea sativa shells bioactive compounds recovered by supercritical fluid extraction with CO2: A response surface methodology approach. Journal of CO2 Utilization 40: 101194.

Razavi R, Maghsoudlou Y, Aalami M and Ghorbani M, 2021. Impact of carboxymethyl cellulose coating enriched with Thymus vulgaris L. extract on physicochemical, microbial, and sensorial properties of fresh hazelnut (Corylus avellana L.) during storage. Journal of Food Processing and Preservation 45(4): e15313.

Robles-Ramírez M D C, Monterrubio-López R, Mora-Escobedo R and Beltrán-Orozco M D C, 2016. Evaluation of extracts from potato and tomato wastes as natural antioxidant additives. Archivos Latinoamericanos de Nutrición 66(1): 066-073.

Saguy IS, Shani A, Weinberg P and Garti N, 1996. Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. LWT-Food Science and Technology 29(5-6): 573-577.

Salami A, Asefi N, Kenari RE and Gharekhani M, 2020. Addition of pumpkin peel extract obtained by supercritical fluid and subcritical water as an effective strategy to retard canola oil oxidation. Journal of Food Measurement and Characterization 14(5): 2433-2442.

Sayyad R, 2017. Effects of deep-fat frying process on the oil quality during French fries preparation. Journal of food science and technology 54(8): 2224-2229.

Shahidi F and Wanasundara UN, 1997. Measurement of lipid oxidation and evaluation of antioxidant activity. Natural antioxidants: Chemistry, health effects, and applications 24: 379- 396.

Sharma S, Cheng SF, Bhattacharya B and Chakkaravarthi S, 2019. Efficacy of free and encapsulated natural antioxidants in oxidative stability of edible oil: Special emphasis on nanoemulsion-based encapsulation. Trends in Food Science & Technology 91: 305-318.

Steenson DF and Min DB, 2000. Effects of β-carotene and lycopene thermal degradation products on the oxidative stability of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 77(11): 1153-1160.

Taghvaei M, Jafari SM, Mahoonak AS, Nikoo AM, Rahmanian N, Hajitabar J and Meshginfar N, 2014. The effect of natural antioxidants extracted from plant and animal resources on the oxidative stability of soybean oil. LWT-Food Science and Technology56(1): 124-130.

Takeungwongtrakul S, Benjakul S, Santoso J, Trilaksani W and Nurilmala M, 2015. Extraction and Stability of Carotenoid-Containing Lipids from Hepatopancreas of P acific White Shrimp (*Litopenaeus vannamei*). Journal of Food Processing and Preservation 39(1): 10-18.

Zeb A and Murkovic M, 2010. Characterization of the effects of β-carotene on the thermal oxidation of triacylglycerols using HPLC-ESI-MS. European journal of lipid science and technology 112(11): 1218-1228.

Zeb A and Murkovic M, 2011. Carotenoids and triacylglycerols interactions during thermal oxidation of refined olive oil. Food chemistry 127(4): 1584-1593.

Journal of Food Research, 2023,33(1):83-96
https://foodresearch.tabrizu.ac.ir
OPEN ACCESS

© 2009 Copyright by Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran
This is an open access article under the CC BY NC license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/)

DOI: 10.22034/FR.2022.50727.1827

Antioxidant effect of red quinoa carotenoid extract obtained by supercritical fluid extraction on soybean oil stabilization

P Abdolahi Alkami [1], R Esmaeilzadeh Kenari [2]*, R Farahmandfar [3] and M Azizkhani [4]

Received: March 9, 2022 Accepted: May 8, 2022

[1]Master Student, Department of food science and technology, Sari Agricultural sciences and Natural resources university (SANRU), Sari Iran
[2]Professor, Department of food science and technology, Sari Agricultural sciences and Natural resources university (SANRU), Sari Iran
[3]Associated Professor, Department of Food Science and Technology, sari agricultural sciences and natural resources university (SANRU), Sari Iran
[4]Associated Professor, Department of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran
*Corresponding author: reza_kenari@yahoo.com

Introduction: Frying is the process of soaking food in hot oil in relationship with air and food at high temperature (around 140–190° C) (Keshavarz Moghadam and Moslehishad 2020). Quinoa (*Chenopodium quinoa Willd*.) is singled out as a food rich in antioxidants (Melini and Melini 2021). Colored quinoa cultivars have been demonstrated to be a good source of phenolics, flavonols, and betalains mainly contained in the quinoa hulls (Laqui-Vilca et al., 2018). The literature has reported the presence lutein and zeaxanthin in the seeds of three quinoa genotype (Multari et al., 2018). Carotenoids are unsaturated hydrocarbons and fat-soluble pigments, which are composed of 8 isoprene units. Thus, their chemical structure consists of ~40 carbon atoms (Mateos and García-Mesa 2006) which can quench singlet oxygen by their numerous conjugated double bonds. The degree of quenching increases as the number of the bonds rises in lutein, zeaxanthin, lycopene, astaxanthin, and isozeaxanthin (Kaur et al., 2015; Steenson and Min 2000). Carbon dioxide, as the most common solvent used in the supercritical fuid extraction process, can pass through solids like a gas and dissolve substances in itself like a liquid. Therefore, the features of liquid solubility and gaseous permeability, make it possible for carbon dioxide to permeate the plant matrices. In addition, carbon dioxide can be easily separated from extractive materials (Salami et al., 2020). In this study, the antioxidant effect of carotenoid extract by supercritical fluid extraction method and commercial beta-carotene on the stabilization of soybean oil was investigated.
Materials and methods: Carotenoid extract of red quinoa was extracted by supercritical fluid method with co-solvent 10% and 15% ethanol and then added to soybean oil with commercial beta-carotene at a concentration of 200 ppm. Samples were stored at 60 ° C for 8 days. Peroxide value (PV), conjugated diene (CD) and thiobarbituric acid (TBA) tests and colorimetry were measured to evaluate the effect of carotenoid extract and commercial beta-carotene on the stability of soybean oil.
Results and discussion: With increasing storage time, the amount of peroxide in all samples containing antioxidants increased. All samples on the first day of storage had significantly less

peroxide than the samples on the last day of storage (P<0.05). Samples containing carotenoid extract by supercritical fluid extraction method with the co-solvent of 10%, 15% ethanol had significantly less peroxide content in most storage days than samples containing commercial beta-carotene (P<0.05). The lowest amount of peroxide on the last day of storage with a value of 7.21 (meq / Kg fat) was related to the sample containing carotenoid extract with supercritical fluid extraction with 15% ethanol solvent. Samples containing beta-carotene and carotenoid extract by supercritical fluid extraction method with the co solvents of 10%, 15% ethanol increased the amount of conjugated diene value with increasing storage time. In general, there was a significant difference in all samples on the first and last day of storage (P<0.05). Samples containing carotenoid extract by supercritical fluid extraction method in most storage days, especially in the last days of storage, compared to samples containing commercial beta-carotene, had significantly less conjugated diene value (P<0.05), which could be due to its higher carotenoid content. On the last day of storage, the sample containing carotenoid extract by supercritical extraction method with the co-solvent of 15% ethanol with the amount of 16.032 mmol / L had the lowest and the sample containing commercial beta-carotene with the amount of 19.60 mmol / L had the highest amount of conjugated diene value. In the early days, the amount of thiobarbituric acid is low, but over time the primary oxidation products increase and begin to decompose, and the amount of this index increases and volatile aldehydes are formed. The amount of thiobarbituric acid in the samples increased with increasing storage time. Samples containing carotenoid extract with supercritical fluid extraction with 10% ethanol from the sixth day and samples containing beta-carotene and carotenoid extract with 15% ethanol on the last day had lower thiobarbituric acid levels than the previous day. Which was due to the oxidation of autooxidation products. Samples containing carotenoid extracts by supercritical fluid extraction method, due to their better antioxidant performance, had significantly lower thiobarbituric acid content than samples containing commercial beta-carotene (P <0.05). In all samples, the value of b * is higher than zero and positive and are in the yellow range and b * index of samples containing carotenoid extracts by supercritical fluid extraction method was higher than commercial beta-carotene due to the yellowing of carotenoid extracts added to oil (P<0.05). Index of a * samples containing commercial beta-carotene and carotenoid extract at a concentration of 200 ppm, there was no significant difference between samples containing commercial beta-carotene during storage at 60 ° C (P> 0.05). The parameter a * in most samples is lower than zero and negative, which may be due to changes in carotenoid pigments in the oil during storage. Carotenoid extracts by supercritical method with the co-solvent ethanol 10%, 15% due to turbidity and yellowish color reduced the transparency of oil samples, so they had significantly less L * than commercial beta-carotene samples (P<0.05).

Conclusion: In this study, red quinoa carotenoid extract was extracted using supercritical fluid with the co solvents of 10%, 15% and its antioxidant effect was compared with commercial beta-carotene at a concentration of 200 ppm on the stabilization of antioxidant-free soybean oil. The results of this study showed that the carotenoid extracts by the supercritical fluid extraction method performed better than commercial beta-carotene in reducing the amount of peroxide, conjugate diene and thiobarbituric acid. As a result, carotenoid extract was more effective in oxidative stabilization of soybean oil than commercial beta-carotene. b * index of samples containing carotenoid extracts by supercritical fluid extraction method was higher than commercial beta-carotene. The parameter a * in most samples was lower than zero and negative and the L * index of samples containing carotenoid extract by supercritical fluid extraction method was lower than commercial beta-carotene.

Keywords: Antioxidant activity, Carotenoid extract quinoa, Oxidative stability, Soybean oil, Supercritical fluid