

بررسی مقادیر ۵- هیدروکسی متیل فورفورال در خشکبارهای پرمصرف ایران

محمد علی زاده^{a*}، نوشین رحیم زاده^b، ثریا خیروری^c

^aدانشیار مرکز تحقیقات مدیریت خدمات بهداشتی و درمانی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تبریز، تبریز، ایران
^bدانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تبریز، تبریز، ایران
^cاستادیار گروه تغذیه در جامعه، دانشکده تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تبریز، تبریز، ایران

۶۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۳/۲۸

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱۰/۲۸

چکیده

مقدمه: در حین تیمار حرارتی مواد غذایی بین آمینواسیدها و قندهای احیا کننده واکنش میلارد رخ می دهد. ۵- هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) از محصولات حد واسط این واکنش است. با توجه به مضر بودن HMF و اهمیت تغذیه‌ای خشکبار، هدف این مطالعه اندازه‌گیری میزان HMF میوه‌های خشک و بررسی رابطه آن با خواص شیمیایی می باشد.

مواد و روش‌ها: ۵۰ نمونه از میوه‌های خشک پرمصرف بازار جهت اندازه‌گیری محتوای HMF توسط دستگاه HPLC جمع‌آوری شدند. ویژگی‌های شیمیایی با استفاده از روش‌های استاندارد مرسوم اندازه‌گیری شد. همبستگی بین میزان HMF و ویژگی‌های شیمیایی توسط آزمون همبستگی پیرسون بررسی شد.

یافته‌ها: بیشترین و کمترین مقدار HMF مربوط به لواشک (۸۵۶۹/۸۵ mg/kg) و کشمش طلایی (۸۰/۴۹ mg/kg) بود. بین میزان HMF و رطوبت مویز و کشمش تیره ($p < 0.05$, $r = -0.86$) و بین میزان اسیدیته و HMF لواشک ($p < 0.05$, $r = 0.81$) و بین میزان HMF و مقدار قند کل خرما همبستگی معنی‌داری وجود داشت ($p < 0.05$, $r = 0.81$).

نتیجه‌گیری: مقدار HMF موجود در میوه‌های خشک بالا و به مقدار میانگین ۲۲۴۳/۱۹ mg/kg بوده که موجب ورود مقدار زیادی از آن از طریق رژیم غذایی به بدن می‌شود. بنابراین مطالعات بیشتری در زمینه بررسی زیست دسترسی HMF مورد نیاز است. همچنین نتیجه گرفته شد که ویژگی‌های شیمیایی بسته به شرایط نگهداری و فرآوری میوه‌ها ارتباط موثری با مقدار HMF خشکبار دارند.

واژه‌های کلیدی: خشکبار، واکنش میلارد، هیدروکسی متیل فورفورال، HPLC

مقدمه

امروزه به موازات تنوع روش‌های فرایند مواد غذایی، ترکیبات شیمیایی طبیعی و غیرطبیعی زیادی از نظر سمیت و مضر بودن مورد مطالعه قرار گرفته اند در بین این سموم مختلف توکسیکانت‌های غذایی اخیرا مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند، که ۵- هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) 5-hydroxymethylfurfural یکی از این مواد شیمیایی بالقوه خطرزا می‌باشد.

فرآیندهای حرارتی از جمله پختن، بو دادن و خشک کردن از جمله معمول‌ترین روش‌های نگهداری مواد غذایی می‌باشند. در حین تیمار حرارتی مواد غذایی حاوی قند چه در فرآیندهای خانگی و چه در فرآیندهای گسترده صنعتی واکنش بین آمینواسیدها و قندهای احیا کننده رخ می‌دهد که واکنش قهوه‌ای شدن غیر آنزیمی یا واکنش میلارد نام دارد. در حین این واکنش تغییراتی در رنگ، طعم و خواص تغذیه ای مواد غذایی ایجاد می‌شود (Markowicz et al., 2012). HMF از جمله فرآورده های ناخواسته حدواسط واکنش میلارد می‌باشد (Berg et al., 1994)، که در حین کاراملیزاسیون قندها نیز ایجاد می‌شود (Korh, 1994).

HMF یک ترکیب آلی مشتق شده از قندها است که به شکل جامدی زرد رنگ و بسیار محلول در آب است. مولکول آن از یک حلقه فوران تشکیل شده و دارای گروه‌های عاملی آلدهیدی و الکی است. وجود اسید و قندهای ساده در ماده غذایی، تولید آن را تشدید می‌کند. به این گونه که مولکول فروکتوز تحت تاثیر حرارت دو مولکول آب از دست داده و بازآرایی می‌شود. دما و مدت زمان حرارت دهی، مدت و شرایط نگهداری بر روی میزان تولید HMF نقش بسزایی دارند. این فرآورده را می‌توان به عنوان یک شاخص کیفیتی نیز به شمار آورد زیرا وجود آن نشان دهنده اعمال فرایند حرارتی و مدت زمان نگهداری بالاتر در مواد غذایی حاوی قند می‌باشد و مقدار آن در مواد غذایی تازه که هیچ فرایندی روی آنها انجام نگرفته عملا ناچیز و غیر قابل اندازه‌گیری می‌باشد (Alper et al., 2012).

در طیف گسترده ای از مواد غذایی از مقدار HMF موجود به عنوان شاخص کیفی استفاده می‌شود به عنوان مثال در فرآورده‌های حاوی سبزیجات مانند پاستای گوجه فرنگی شدت آسیب به مواد مغذی با اندازه‌گیری مقدار

HMF محاسبه شده است (بقایای امند و همکاران، ۱۳۹۲؛ Delgado-Andrade & Rufian-Henares, 2009). همچنین در سس سیب و ژله انگور میزان HMF به عنوان یک شناساگر برای تشخیص مدت زمان طولانی نگهداری مواد غذایی به کار رفته است (Shaw et al., 1996). در مواد غذایی خشک به خصوص میوه‌های خشک شده که حاوی قندهای احیا کننده فراوان هستند مقدار زیادی از HMF می‌تواند شکل بگیرد زیرا در حین خشک کردن، حرارت اعمال شده منجر به انجام واکنش میلارد و متعاقبا تولید HMF می‌گردند (Vorlová et al., 2006).

با وجود اطلاعاتی در مورد وجود HMF در فرآورده‌های حاوی میوه مانند غذای کودک با پایه میوه، آبمیوه و مربا، مطالعات کمتری بر روی میوه های خشک گزارش شده است. در مطالعه ای بر روی ۵۰۰ نوع ماده غذایی مختلف که تحت فرآیند حرارتی قرار گرفته بودند، تعداد محدودی از نمونه‌ها مانند آبمیوه، میوه خشک و کارامل حاوی مقادیر HMF بالاتر از 1g/kg بودند (Hansruedi et al., 2011; Capuano & Fogliano, 2012). قابل ذکر است که HMF موجود در سایر مواد غذایی مانند شیر، فرآورده‌های نانوایی، کارامل، میوه‌های خشک، قهوه و شکلات نیز به طور معمول در رژیم غذایی روزانه وارد بدن می‌شود (Faist et al., 2001). اگرچه مطالعات آزمایشگاهی اطلاعاتی در مورد ویژگی‌های سرطان‌زایی و جهش‌زایی HMF به دست داده است اما دقیقا دامنه اثرات مغایر با سلامت آن به وضوح تعیین نشده است. پاره ای از مطالعات بر روی موش‌های آزمایشگاهی نشان داد که غلظت بالایی از HMF باعث اثرات سمی مانند سوزش چشم‌ها، مشکلات تنفسی، پوستی و ایجاد اشکال در ترشح موکوس می‌شود (Matić et al., 2009). همچنین فعالیت‌های تومورزایی نیز در رابطه با همین ماده مشاهده شده است (Jiang et al., 2013). تصور می‌شود که فعال شدن متابولیکی HMF با سولفورده شدن گروه عاملی آلپلیک هیدروکسیل آن صورت می‌گیرد. ۵- سولفوکسی متیل فورفورال (SMF) که یک فرآورده حدواسط در این واکنش است به نوکلئوتیدها و پروتئین‌ها آسیب می‌رساند و باعث ایجاد اثرات سمی و جهش‌زایی در آنها می‌شود (Kowalski et al., 2013).

میکروکجلدال مطابق روش AOAC ۹۲۰/۱۵۲ صورت گرفت (AOAC, 1998).

اندازه‌گیری قند کل نمونه‌ها مطابق روش ۹۷۱/۱۸ AOAC و به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام شد (AOAC, 1998). مقدار فروکتوز نمونه‌ها به روش اشول و توسط دستگاه اسپکتوفوتومتری در طول موج ۵۲۰ نانومتر در فاصله ۳۰ دقیقه قرائت شد و مطابق روش AOAC ۹۲۰/۶۲ محاسبه شد (AOAC, 1998).

همه اندازه‌گیری‌ها برای هر گروه در پنج تکرار صورت گرفت.

- تهیه و آماده سازی نمونه‌ها

اندازه‌گیری میزان HMF نمونه‌های خشکبار به وسیله دستگاه High Performance Liquid (HPLC) Chromatography انجام گرفت. یک گرم از هر نمونه در یک فلاسک ۱۵ میلی گذاشته شد، یک میلی‌لیتر از محلول کارباز نوع I و یک میلی‌لیتر از کارباز نوع II در حالی که لوله مرتباً به هم زده می‌شد اضافه گردید سپس فلاسک توسط آب دیونیزه به حجم رسید. پس از اینکه لوله‌ها به مدت ۳۰ دقیقه به حال خود گذاشته شدند، در سرعت ۳۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه و در دمای اتاق سانتیفریژ شدند و سپس فاز شناور جدا گردید و برای تزریق به دستگاه HPLC با فیلتر ۰/۴۵µm فیلتر شد. مایع عبوری در میکروسامپل‌های استریل در دمای ۲۰°C- تا زمان انجام آنالیز نگهداری شدند (Rada- Mendoza et al., 2008).

اندازه‌گیری HMF با کروماتوگرافی فاز مایع با کارایی بالا بر اساس روش پیشنهادی Bin Zhao و همکارانش انجام گرفت (Bin et al., 2008). دستگاه HPLC (Cecil instruments, Cambridge, England, United Kingdom) مورد استفاده از یک پمپ CE-1100، یک شناساگر UV و یک لوپ تزریق با حجم 50µl و یک ستون C18 (5 µm, 250 x 4/6 mm) با مشخصات (Sugelabor, Madrid, Spain) که در دمای اتاق ثابت شده‌اند استفاده شد. فاز متحرک از استونیتریل و متانول به نسبت ۴٪ و ۶٪ در آب و میزان جریان ۰/۸ میلی لیتر بر دقیقه و حجم تزریق ۵۰ میکرولیتر انتخاب شد. شناساگر UV بر روی طول موج ۲۸۳ نانومتر

همانطور که اشاره شد اطلاعات کمی در مورد وجود HMF در میوه‌های خشک وجود دارد. خشکبار یکی از محصولات تولیدی و مصرفی کشور ایران است که با داشتن ترکیبات مغذی مانند قندها، ویتامین‌ها، ترکیبات آنتی‌اکسیدانی و انرژی‌زایی فراوان ارزش تغذیه‌ای قابل توجهی دارند و همچنین به دلیل داشتن قندهای احیا کننده فراوان احتمال تولید هیدروکسی متیل فورفورالدهید در طی نگهداری و خشک کردن آنها وجود دارد. با توجه به خواص مضر سلامتی این ماده این مطالعه با هدف اندازه‌گیری محتوای HMF موجود در پاره‌ای از میوه‌های خشک آماده مصرف موجود در سطح عرضه، بدون در نظر گرفتن شرایط و زمان تهیه آنها و نیز تعیین ارتباط ویژگی‌های شیمیایی این خشکبارها مانند اسیدیته، رطوبت، پروتئین، فروکتوز و قند کل با میزان HMF آنها انجام شده است.

مواد و روش‌ها

- نمونه‌ها

پنجاه نمونه (۵ نمونه از هر گروه) از انواع مختلف میوه‌های خشک پرمصرف در بازار شامل انجیر، توت، زردآلو، کشمش طلایی، کشمش قهوه‌ای، مویز، خرما، آلو، لواشک نوع ۱ که مخلوطی از سیب و زردآلو است، و نوع ۲ که مخلوطی از انار، آلبالو و سیب است، به طور تصادفی از شهر تبریز در طی آذر ماه سال ۱۳۹۱ جمع‌آوری شدند. پیش از هر اندازه‌گیری همه نمونه‌ها توسط آسیاب یا به وسیله آون و دسته خرد و له شدند و در ظرف دربسته برای انجام آزمایش‌های بعدی در دمای اتاق و شرایط ثابت نگهداری شدند.

- آنالیزهای شیمیایی

رطوبت نمونه‌ها براساس روش AOAC ۹۳۴/۰۶ استفاده از روش خشک کردن در آون هوای گرم اندازه‌گیری شد. ۱۰-۵ گرم از هر نمونه به مدت ۶ ساعت در دمای ۷۰±۱°C و در فشار کمتر از ۱۰۰ میلی‌متر جیوه در آون مذکور نگهداری شده تا به وزن ثابت برسند (AOAC, 1998).

اسیدیته نمونه‌ها مطابق روش استاندارد ملی شماره ۶۷۲ ایران توسط تیتراسیون با سود ۰/۱ نرمال اندازه‌گیری شد (بی‌نام، ۱۳۴۹).

اندازه‌گیری مقدار پروتئین نمونه‌ها به روش

است. رطوبت نمونه‌ها در بازه $(۷/۴۸ \pm ۳/۲۵)$ و کمترین $(۲۴/۰۴ \pm ۱/۰۶)$ درصد قرار داشت که بیشترین و کمترین مقدار آن به ترتیب مربوط به آلو و کشمش قهوه ای بود. اسیدیت کل نمونه‌ها از $۱/۰۰ \pm ۰/۰۹$ تا $۷/۵۹ \pm ۱/۵۱$ درصد متغیر بود که بیشترین مقدار مربوط به لواشک نوع ۱ و کمترین آن مربوط به انجیر بود. مقدار فروکتوز نمونه‌ها از $۳/۲۳ \pm ۰/۵۳$ تا $۲۴/۷۴ \pm ۰/۴۱$ درصد متفاوت بود که توت و آلو به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقدار آن بودند.

مقدار پروتئین نمونه‌ها در بازه $(۲/۴۰ \pm ۰/۱۷)$ و کمترین $(۹/۴۲ \pm ۰/۳۴)$ درصد قرار داشت که بیشترین و کمترین مقدار به ترتیب مربوط به انجیر و لواشک نوع ۱ بود. قند کل نمونه‌ها از $۲۰/۶۵ \pm ۱/۱۵$ تا $۷۷/۴۲ \pm ۱/۱۸$ درصد متفاوت بود که توت و آلو به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار آن بودند. میانگین مقدار رطوبت، اسیدیت، فروکتوز، پروتئین و قند کل در نمونه‌ها دارای تفاوت معنی‌دار بود.

مقادیر بر حسب میانگین \pm خطای استاندارد میانگین گزارش شده اند، میانگین‌های دارای حروف متفاوت از نظر آماری تفاوت معنی دار دارند. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) و آزمون تعقیبی توکی استفاده شده است.

تنظیم شد. محاسبه مقدار HMF در نمونه‌ها از طریق اندازه‌گیری HMF استاندارد تجاری (Sigma, USA) صورت گرفت. برای تهیه منحنی استاندارد از غلظت‌های مختلفی از HMF (5-100 mg/lit) استفاده شد. همه آنالیزها در شرایط ثابت و برای هر گروه در ۵ بار تکرار صورت گرفت و مقادیر بر حسب میلی گرم به ازای کیلوگرم نمونه گزارش شدند.

- تجزیه و تحلیل آماری

برای اندازه‌گیری و مقایسه میزان پروتئین، کربوهیدرات و فروکتوز در هر گروه، از دستورالعمل مربوط به آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) استفاده شد. برای مقایسه معنی داری بین گروه‌ها از آزمون تعقیبی Tukey's استفاده شد. همبستگی بین میزان HMF و سطوح پروتئین، اسیدیت، رطوبت، کربوهیدرات و فروکتوز با استفاده از ضریب همبستگی پیرسون بررسی شد. P-value کمتر از 0.05 به عنوان سطح معنی داری در نظر گرفته شده و تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نگارش ۱۶ صورت گرفت.

۷۲

یافته‌ها

در جدول ۱ ویژگی‌های شیمیایی نمونه‌ها (رطوبت، اسیدیت، فروکتوز، پروتئین و قند کل) نمایش داده شده

جدول ۱- ویژگی‌های شیمیایی اندازه‌گیری شده در میوه‌های خشک

نمونه‌ها	رطوبت (%)	اسیدیت (%)	فروکتوز (%)	پروتئین (%)	قند کل (%)
انجیر	$۱۲/۴۰ \pm ۱/۸۵^a$	$۱/۰۰ \pm ۰/۰۹^a$	$۲۴/۷۹ \pm ۱/۳۴^a$	$۹/۴۲ \pm ۰/۳۴^a$	$۵۵/۶۸ \pm ۰/۷۷^e$
توت	$۱۰/۲۰ \pm ۱/۰۴^a$	$۰/۹۰ \pm ۰/۰۸^a$	$۲۴/۱۸ \pm ۰/۵۳^{ab}$	$۴/۲۷ \pm ۰/۱۲^b$	$۷۷/۴۲ \pm ۱/۱۸^b$
زردآلو	$۱۶/۸۸ \pm ۲/۱۹^{ab}$	$۲/۴۹ \pm ۰/۹۴^a$	$۲۱/۶۶ \pm ۰/۵۲^{ac}$	$۳/۸۱ \pm ۰/۱۷^b$	$۳۶/۴۲ \pm ۰/۸۷^c$
کشمش طلایی	$۷/۹۶ \pm ۰/۷۶^a$	$۱/۴۹ \pm ۰/۱۲^a$	$۲۱/۱۲ \pm ۰/۳۰^{ab}$	$۴/۸۸ \pm ۰/۲۵^b$	$۴۰/۷۹ \pm ۰/۶۷^c$
مویز	$۹/۹۲ \pm ۰/۴۵^a$	$۱/۵۱ \pm ۰/۰۴^a$	$۱۹/۳۶ \pm ۰/۵۶^c$	$۴/۷۸ \pm ۰/۱۷^b$	$۳۸/۸۴ \pm ۱/۶۴^c$
خرما	$۱۱/۷۲ \pm ۱/۲۵^a$	$۰/۳۰ \pm ۰/۰۳^a$	$۲۳/۷۸ \pm ۰/۸۸^a$	$۴/۵۱ \pm ۰/۲۱^b$	$۷۱/۷۱ \pm ۱/۶۹^b$
آلو	$۲۴/۰۴ \pm ۳/۲۵^b$	$۱/۸۵ \pm ۰/۲۶^a$	$۳/۲۳ \pm ۰/۴۱^b$	$۴/۱۶ \pm ۰/۲۹^b$	$۲۰/۶۵ \pm ۱/۱۵^e$
لواشک ۱	$۱۰/۴۰ \pm ۱/۳۴^a$	$۷/۵۹ \pm ۱/۵۱^b$	$۱۶/۶۵ \pm ۰/۵۶^{bc}$	$۲/۴۰ \pm ۰/۱۷^c$	$۵۹/۳۸ \pm ۴/۰۱^a$

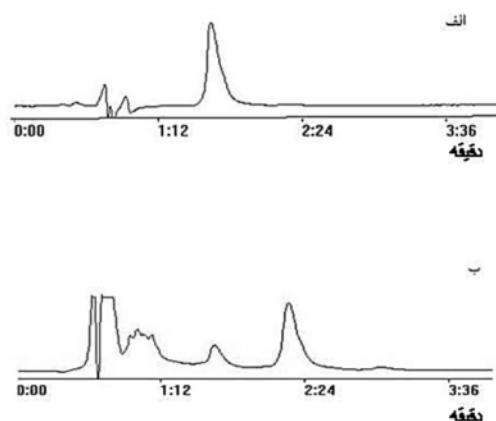
آماري تفاوت معنی‌دار دارند. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) و آزمون تعقیبی توکی استفاده شده است.

در جدول ۲ محتوای HMF حاصل از آنالیز نمونه‌ها نمایش داده شده است. مقدار HMF نمونه‌ها از mg/kg $80/49 \pm 61/21$ تا $8569/85 \pm 4/77$ متفاوت بود. بین میانگین مقدار HMF در انواع میوه‌های خشک آزموده شده تفاوت معنی‌دار وجود داشت ($p < 0.05$). بیشترین میزان HMF مربوط به لواشک نوع ۲ و کمترین مقدار آن مربوط به کشمش طلایی بود. لازم به ذکر است که در مویز و کشمش تیره همبستگی معنی‌دار بین میانگین HMF با درصد رطوبت نمونه‌ها وجود داشت ($p < 0/05$, $r = 0/86$)، همچنین بین میانگین HMF نمونه‌های لواشک و اسیدیته آنها همبستگی معنی‌دار وجود داشت ($p < 0/05$, $r = 0/81$). در نمونه‌های خرما نیز همبستگی معنی‌داری بین میانگین HMF و میزان قند کل نمونه‌ها دیده شد ($p < 0/05$, $r = 0/81$). در سایر موارد همبستگی معنی‌داری مشاهده نگردید.

جدول ۳ - بسامد مصرف خشکبارهای آزموده شده

محصول	بسامد مصرف بر حسب درصد			
	روزانه	هفتگی	ماهانه	هرگز
انجیر	۴۷/۸	۱۷/۴	۴/۳	۳۰/۴
توت	۱۳	۱۷/۴	۱۳	۵۶/۵
زردآلو	۳۰/۴	۳۰/۴	۱۳	۲۶
کشمش	۳۴/۸	۲۱/۸	۱۳	۳۰/۴
مویز	۳۴/۸	۱۳	۱۷/۴	۳۴/۸
خرما	۷۸/۳	۱۳	۰/۰۴	۰/۰۴
آلو	۲۱/۷	۸۷	۱۷/۴	۵۲/۲
لواشک	۳۴/۸	۱۷/۴	۱۷/۴	۳۰/۴

در جدول ۳ بسامد مصرف خشکبار در میان مردم از طریق تکمیل پرسشنامه نشان داده شده است (Jesionkowska et al., 2008). در بین همه نمونه‌ها، دو گروه خرما و انجیر به ترتیب با ۷۸/۳٪ و ۴۷/۸٪ دارای بیشترین تکرار مصرف و توت و آلو به ترتیب با ۱۳/۰٪ و ۲۱/۷٪ دارای کمترین تکرار مصرف در بین مردم بودند.



شکل ۱- کروماتوگرام حاصل از تزریق نمونه استاندارد HMF (الف) و یک نمونه از میوه‌های خشک (ب)

در شکل ۱ کروماتوگرام حاصل از تزریق نمونه استاندارد HMF به دستگاه HPLC و کروماتوگرام یک نمونه از میوه‌های خشک نمایش داده شده است. پیک نشان دهنده HMF در کمتر از ۲ دقیقه ایجاد شد. پیک شناساگر از طریق زمان نگهداری و همچنین مقایسه کروماتوگرام نمونه با کروماتوگرام استاندارد مشخص گردید.

جدول ۲- محتوای HMF اندازه‌گیری شده در میوه‌های خشک

نمونه‌ها	محتوای HMF (mg/kg)
انجیر	$159/08 \pm 81/35$ a
توت	$80/92 \pm 11/22$ a
زردآلو	$838/52 \pm 3/10$ a
کشمش طلایی	$80/49 \pm 61/21$ a
مویز	$2349/37 \pm 2/34$ a
خرما	$107/79 \pm 28/09$ a
آلو	$1288/30 \pm 3/14$ a
لواشک ۱	$850/60 \pm 2/48$ b
کشمش تیره	$451/61 \pm 1/01$ a
لواشک ۲	$8569/85 \pm 4/77$ b

مقادیر بر حسب میانگین \pm خطای استاندارد میانگین گزارش شده‌اند، میانگین‌های دارای حروف متفاوت از نظر

بحث

همانطور که گفته شد HMF ترکیب ناخواسته‌ای است که به طور طبیعی در مواد غذایی حرارت دیده وجود دارد. مقدار HMF مصرف شده در طول روز بسته به رژیم غذایی هر فرد متفاوت است. در یک رژیم غذایی غربی تخمین زده شده که مقدار HMF ورودی به بدن در طول روز ۱۰-۵ می‌باشد (Arribas-Lorenzo *et al.*, 2010). مقدار HMF تولید شده در مواد غذایی مختلف بسته به فرایند تولید و نگهداری آنها متفاوت است. مطالعه اخیر با هدف بررسی مقدار HMF در میوه‌های خشک پرمصرف بازار ایران و بررسی همبستگی بین ویژگی‌های شیمیایی خشکبارها با میزان HMF اندازه‌گیری شده انجام شد. آنچه در مطالعه اخیر حائز اهمیت می‌باشد وجود مقدار قابل توجهی از HMF در همه نمونه‌های بررسی شده است. در مطالعات مشابه مقدار زیادی از HMF در قهوه و سایر میوه‌های خشک یافت شده است. مقدار آن در انواع مختلف قهوه در محدوده ۲۰۰-۲۹۰۰ mg/kg می‌باشد که تاکنون در مطالعات پیشین بیشترین مقدار اندازه‌گیری شده را به خود اختصاص داده است (Murkovic *et al.*, 2006). در آلوی خشک نیز مقدار HMF، ۲۲۰۰ mg/kg بود. در نوشیدنی انگور قرمز مقدار آن ۱۳/۳ mg/kg بوده است (Husøy *et al.*, 2008). HMF اندازه‌گیری شده در فرآورده‌های نانی در محدوده ۱۵۱-۴/۱ mg/kg قرار گرفته است. حدود ۲۰ mg/kg HMF، در شربت فروکتوز یافت شده است (Matute *et al.*, 2010). نکته قابل اهمیت در مطالعه اخیر این است که مقدار HMF اندازه‌گیری شده در لواشک‌های نوع ۲۱ بالاتر از مقدار یافت شده در نمونه‌های اندازه‌گیری شده در مطالعات مشابه پیشین مانند قهوه بوده و در سایر میوه‌های خشک ارزیابی شده در این مطالعه نیز مقدار HMF در محدوده بالایی قرار داشت. میوه‌های خشک انتخاب شده جهت آزمایش جزو پرمصرف‌ترین خشکبارهای موجود در ایران هستند. مقدار HMF اندازه‌گیری شده در نمونه‌های ارزیابی شده دارای تفاوت معنی‌داری بودند. در درجه اول لواشک‌های نوع ۲۱ و پس از آنها مویز با مقدار زیادی اختلاف دارای بیشترین مقدار HMF بودند. توت و کشمش طلایی نیز با تفاوت اندکی دارای کمترین مقدار HMF در بین نمونه‌های

مطالعه شده بودند. مقادیر اندازه‌گیری شده HMF در این مطالعه دارای تفاوت زیادی با مقادیر به دست آمده در مطالعه‌ی مشابه انجام شده در مورد بررسی مقدار HMF در مربا و غذاهای بر پایه میوه توسط Maite Rada-Mendoza و همکاران بود (Rada-Mendoza *et al.*, 2008). به نظر می‌رسد که تفاوت موجود به دلیل غلظت کمتر میوه‌ها در نمونه‌های مورد آنالیز در مطالعه ذکر شده است.

همانطور که در بخش یافته‌ها گزارش شد، در تمامی گروه‌های خشکبار تنها بین مقدار HMF اندازه‌گیری شده در مویز و کشمش تیره و میزان رطوبت نمونه‌ها همبستگی معنی‌دار وجود داشت که این همبستگی از نوع غیرمستقیم است. می‌توان گفت که در این میوه‌ها کاهش میزان رطوبت در طی خشک شدن به دلیل تغلیظ آنتی‌اکسیدان‌ها و رنگدانه‌ها تاثیر بیشتری بر روی افزایش مقدار HMF داشته است. در مطالعه انجام شده توسط Bin Zhao و همکاران اشاره شده است که نمونه‌های دارای بیشترین مقدار HMF، بالاترین مقدار فعالیت آنتی‌اکسیدانی را نیز داشته‌اند (Bin *et al.*, 2008). که این امر نشان دهنده تاثیر افزایشی آنتی‌اکسیدان‌ها بر مقدار HMF تولیدی می‌باشد.

بین میانگین HMF اندازه‌گیری شده در نمونه‌های لواشک و میزان اسیدیته آنها همبستگی معنی‌دار مستقیم و قوی وجود داشت. نتیجه به دست آمده توسط Arribas-Lorenzo و همکاران تأیید کننده این مطلب است که شرایط اسیدی موجب افزایش HMF تولیدی می‌گردد (Arribas-Lorenzo *et al.*, 2010). با توجه به اینکه مقدار اسیدیته لواشک‌ها بسیار بیشتر از سایر نمونه‌ها بود می‌توان گفت که بالاتر بودن مقدار اسید در این نمونه‌ها بر روی افزایش مقدار HMF تاثیر بیشتری دارد.

در هیچ کدام از گروه‌های خشکبار همبستگی معنی‌داری بین میانگین HMF نمونه‌ها و مقدار فروکتوز آنها مشاهده نشد. با توجه به اینکه در مطالعه انجام شده توسط Ahmed Omer و همکاران ذکر شده است که قندهای احیا کننده حاصل از هیدرولیز کربوهیدرات‌ها در شروع واکنش میلارد نقش بسزایی دارند (Ahmed Omer *et al.*, 2012) و با توجه به اینکه فروکتوز ماده اصلی در فرایند تولید HMF است می‌توان گفت که وجود فروکتوز

ویژگی‌های شیمیایی با توجه به نوع میوه و شرایط فراوری و نگره داری آن می‌تواند بر روی مقدار HMF موجود نقش بسزایی داشته باشد. همانطور که گفته شد با توجه به اینکه اثرات ضدسلامتی HMF از طریق خوردن دقیقاً اثبات نگردیده است، در آینده سعی خواهد شد مطالعات بیشتری در زمینه بررسی عوامل مختلف در فرآیند خشک شدن میوه‌ها از جمله مدت زمان و درجه حرارت خشک کردن و نیز مدت زمان انبارداری بر روی مقدار HMF میوه‌های خشک آماده به عرضه به بازار صورت بگیرد. همچنین پیشنهاد می‌شود که مطالعات بیشتری در زمینه فرایند هضم و زیست دسترسی HMF و تاثیر آن بر روی بدن انجام بگیرد.

سپاسگزاری

این پروژه توسط معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تبریز حمایت مالی شده است. از جناب آقای مهندس جمال قائم مقامی به دلیل کمک در انجام آنالیزهای HPLC تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

- بقایی امند، م.، حیدری، ر. و جامعی، ر. (۱۳۹۲). بررسی تاثیر ساکارز بر پایداری آنتوسیانین آلبالو و شکل گیری فورفورال در دمای بالا. مجله زیست شناسی ایران جلد 26، شماره 2، ۱۶۸-۱۷۵.
- بی نام. (۱۳۴۹). روش اندازه گیری رطوبت خشکبار. استاندارد ملی ایران، شماره ۶۷۲، چاپ پنجم.
- Ahmed Omer, M. (2012). Infra-red analysis and the intermolecular interactions of ingredients during baking. enzymatic hydrolysis of starch, protein secondary structure and product characteristics. Department of Applied Chemistry School of Applied Sciences RMIT University.
- Alper, O. R., Dogan, M., Sarioglu, K. & Toker, Ö. S. (2012). 5-hydroxymethyl furfural formation and reaction kinetics of different pekmez samples: effect of temperature and storage. International Journal of Food Engineering, 4, 1-16.
- AOAC. (1998). Association of official Analytical Chemists.
- Arribas-Lorenzo, G., Morales, F. J. (2010). Estimation of dietary intake of 5-

نقطه آغازگر واکنش می‌باشد و با پیشرفت فرایند خشک شدن و کاهش درصد رطوبت و نیز وجود دمای بالا، واکنش‌های کاراملیزاسیون و کاتالیز با اسید نقش بیشتری در تولید HMF دارند.

همانطور که گفته شد در خرما نیز همبستگی معنی‌دار مستقیمی بین میانگین HMF نمونه‌ها و میزان قند کل آنها وجود داشت. با توجه به اینکه مقدار HMF اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خرما در محدوده پایین تری قرار داشت این همبستگی می‌تواند به دلیل شرایط متفاوت خشک کردن مانند دما و مدت زمان کمتر مورد نیاز برای خشک کردن و نیز مدت زمان نگره داری کمتر به دلیل مصرف بیشتر و در نتیجه عدم پیشرفت زیاد واکنش‌های تولید HMF و عدم پیشرفت هیدرولیز کربوهیدرات‌ها باشد.

در هیچ کدام از گروه‌های خشکبار همبستگی معنی‌داری بین میانگین HMF و درصد پروتئین نمونه‌ها وجود نداشت. در تأیید این یافته می‌توان به نتیجه به دست آمده از پژوهش Rufián Henares اشاره کرد. در نتایج وی نیز رابطه مشخصی میان مقدار HMF و پروتئین نمونه‌های آرد بو داده شده یافت نشد (Rufián-Henares *et al.*, 2009). در توجیه این گفته می‌توان گفت آمینواسیدهای موجود در طی خشک شدن، بیشتر در شروع واکنش می‌لارد نقش دارند و با پیشرفت خشک شدن واکنش‌های کاراملیزاسیون و کاتالیز با اسید که اسیدهای آمینه در انجام آنها نقشی ندارند تاثیر بیشتری در ایجاد آسیب‌های حرارتی دارند.

نکته دیگر در نتایج این پژوهش تکرر بالای مصرف خرما و انجیر در رژیم غذایی مردم ایران است. اگرچه نمونه‌های خرما و انجیر دارای بیشترین مقدار HMF نبودند، اما با توجه به اینکه درصد بالایی از مردم به صورت روزانه از این دو نوع خشکبار خصوصاً خرما استفاده می‌کنند، می‌توان گفت احتمال ورود HMF به بدن بیشتر مردم ایران از طریق خرما و انجیر بالاتر از سایر خشکبار است.

نتیجه گیری

به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت مقدار HMF میوه‌های خشک پرمصرف موجود در بازار ایران بسیار بالا و حتی بالاتر از نمونه‌های اندازه‌گیری شده تاکنون است.

hydroxymethylfurfural and related substances from coffee to Spanish population. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (2), 644–649.

Berg, H. E. & Van Boekel, M. A. J. S. (1994). Degredation of lactose during heating of milk. *Netherland Milk Dairy Journal*, 48, 157-175.

Bin, Z., Clifford, A. H. (2008). Composition and antioxidant activity of raisin extracts obtained from various solvents, *Food Chemistry*, 108, 511-518.

Capuano, E. & Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *Food Science and Technology*, 44, 793-810.

Delgado-Andrade, C. & Rufian-Henares, J. Á. (2009). assessing the generation and bioactivity of neo-formed compounds in thermally treated foods.

Faist, V. & Erbersdobler, H. F. (2001). Metabolic transit and in vitro effects of melanoidins and precursor compounds deriving from the Maillard reaction. *Ann. Nutr. Metab*, 45, 1-12.

Hansruedi, G., Schneider, H., Murkovic, M., Monien, B. H. & Meinel, W. (2012). Hydroxymethyl-substituted furans: mutagenicity in *Salmonella typhimurium* strains engineered for expression of various human and rodent sulphotransferases. *Mutagenesis* vol, 27, 41–48.

Husøy, T., Haugen, M., Murkovic, M., Jöbstl, D., Stølen, L. H., Bjellaas, T., Rønningborg, C. & Glatt, H. (2008). Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure". *Food and Chemical Toxicology*, 46 (12), 3697–3702.

Jesionkowska, K., Sijtsema, S., Simoneaux, R., Kon, D. & Plochanski, W. (2008). Preferences and consumption of dried fruit and dried fruit products among Dutch French and Polish consumers. *journal of Fruit and Ornamental Plant research*, 16, 261 -274.

Jiang, S. S., Ou, S.Y., Liang, E., Yu, M., Huang, C. H. & Zhang, G. W. (2013). Effect of chlorogenic acid on hydroxymethylfurfural in different Maillard reaction systems. *International Food Research Journal* , 20 (3), 1239-1242.

Korh, L. W. (1994). Caramelisation of food and beverages. *Food Chemistry*, 45, 1570-1573.

Kowalski, S., Lukasiewicz, M., Duda-Chodak, A. & Zięć, G. (2013). 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF) – Heat-Induced Formation, Occurrence in Food and Biotransformation. *Polish journal of food and nutrition sciences*, 4, 207-225.

Markowicz, B. D., Monaro, É., Siguemoto, É. & Séfora, M. (2012). Maillard Reaction Products in Processed Food: Pros and Cons. *Food Industrial Processes - Methods and Equipment*, 15, 281-300.

Matić, J. J., Šarić, B. M., Mandić, A. I., Milovanović, I. L., Jovanov, P. T. & Mastilović, J. S. (2009). Determination of 5-Hydroxymethylfurfural in apple juice, *Food Processing, Quality and Safety*, 1-2, 35-39.

Matute, A. I., Weiss, M., Sammataro, D., Finely, J. & Sanz, M. L. (2010). Carbohydrate composition of high-fructose corn syrups (HFCS) used for bee feeding effect on honey composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (12), 7317–7322.

Murkovic, M. & Pichler, N. (2006). Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine. *Molecular Nutrition & Food Research*, 50 (9), 842–846.

Rada-Mendoza, M., Olano, A. & Villamiel, M. (2008). Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and in fruit-based infant foods, *Food Chemistry*, 79, 513-518.

Rufián-Henares, J. A., Delgado-Andrade, C. & Morales, F. J. (2009). Assessing the Maillard reaction development during the toasting process of common flours employed by the cereal products industry. *Food Chem*, 114, 93-99.

Shaw, C. P., Roche, C. & Dunne, C. P. (1996). Changes in the hydroxymethylfurfural and the furfural content of applesauce and grape jelly in long-term storage. *Institute of food technologists annual meeting*, 1082-1236.

Vorlová, L., Borcovcová, I., Kalábová, K. & Večerek, V. (2006). Hydroxymethylfurfural contents in foodstuffs determined by HPLC method. *Journal of Food and Nutrition Research*, 1, 34-38.