

تأثیر عصاره متانولی آویشن و زنجبیل بر پایداری اکسیداتیو روغن آفتابگردان

اکرم پزشکی نجف‌آبادی^{۱*}، مریم خاکباز حشمتی^۱ و زهرا ابوطالبی^۲

تاریخ دریافت: ۹۷/۸/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۲/۱۰

^۱ استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

^۲ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

*مسئول مکاتبه: Email: akram.pezeshki@tabrizu.ac.ir

چکیده

زمینه مطالعاتی: روغن آفتابگردان یکی از مهم‌ترین روغن‌های خوراکی است که به دلیل دارا بودن بندهای دوگانه و غیراشباعیت نسبتاً بالا مستعد فساد اکسیداسیونی است. هدف: هدف از این پژوهش استفاده از عصاره متانولی در ترکیب باهم به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی جهت پایداری روغن آفتابگردان است. روش کار: در مطالعه حاضر، عصاره متانولی استخراج شده از دو گیاه آویشن و زنجبیل به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی در روغن آفتابگردان استفاده گردید و خاصیت آنتی‌اکسیدانی آنها در غلظت (۳۰۰ پی پی ام) به تنهایی و در مخلوط با هم در مقایسه با آلفا توکوفرول صنعتی در غلظت (۲۰۰ پی پی ام) در جلوگیری از اکسیداسیون روغن آفتابگردان بررسی شد. آزمون‌هایی از جمله بررسی اسیدیته، اندیس‌های پراکسید، تیوباربیتوریک اسید، فنول کل و فعالیت آنتی‌اکسیدانی بررسی گردیدند. نتایج: نتایج نشان داد اسیدیته تمامی نمونه‌ها در طی ۴۵ روز نگهداری در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) به طور معنی‌داری افزایش یافته است. میزان اندیس پراکسید و تیوباربیتوریک اسید در طی مدت نگهداری به طور معنی‌داری افزایش یافت. کمترین میزان اندیس پراکسید و تیوباربیتوریک اسید پس از ۴۵ روز مربوط به نمونه‌های حاوی آلفا توکوفرول و ۳۰۰ پی پی ام عصاره متانولی آویشن و زنجبیل توأم بود. نمونه حاوی عصاره‌های آویشن و زنجبیل توأم با هم دارای بیشترین ترکیبات فنولی بود که البته میزان فنول کل و همچنین درصد مهار رادیکال‌های آزاد تمامی نمونه‌های روغن به طور معنی‌داری در طی ۴۵ روز نگهداری کاهش یافت. بیشترین درصد مهار این رادیکال‌ها مربوط به نمونه حاوی آلفا توکوفرول بود و پس از آن نیز نمونه حاوی ۳۰۰ پی پی ام عصاره‌های متانولی آویشن و زنجبیل، دارای بیشترین درصد مهار بود. نتیجه‌گیری کلی: در کل می‌توان نتیجه‌گیری نمود عصاره متانولی انواع اسانس‌های روغنی (زنجبیل و آویشن) را می‌توان به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی برای مهار اکسیداسیون روغن‌های خوراکی با درجه غیراشباعیت بالا از جمله روغن آفتابگردان استفاده نمود.

واژگان کلیدی: روغن آفتابگردان، زنجبیل، آویشن، پایداری اکسیداتیو، فعالیت آنتی‌اکسیدانی

مقدمه

چربی‌ها، منابع گیاهی و حیوانی است. روغن‌های گیاهی در طی چند دهه گذشته اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند که منجر به دوبرابر شدن تولید این روغن‌ها در ۲۵ سال

روغن‌ها و چربی‌ها از اجزای مهم مواد غذایی هستند که نقش مهمی در کاربردهای غذایی دارند. منشأ روغن‌ها و

اخیر گشته است. روغن آفتابگردان روغن گیاهی سرشار از امگا ۳ و جایگزین مناسبی برای کاهش چربی‌های اشباع شده در برنامه غذایی است. روغن آفتابگردان به علت داشتن اسیدهای چرب غیراشباع در معرض انواع فساد از جمله واکنش‌های آنزیمی و اکسیداسیون لیپیدی است. در این راستا استفاده از آنتی‌اکسیدان به منظور افزایش مقاومت روغن نسبت به اکسیداسیون ضروری است. در صنعت برای به تأخیر انداختن اکسیداسیون چربی‌ها، از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی مانند TBHQ^۱ یا BHA^۲ و BHT^۳ استفاده می‌شود، اما به دلیل اثرات بد تغذیه‌ای و سرطان‌زا بودن این ترکیبات و نیز تمایل مصرف‌کنندگان به استفاده از ترکیبات طبیعی، استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به جای انواع آنتی‌اکسیدان صنعتی مورد توجه قرار گرفته است (مروندی و همکاران ۱۳۹۷) که ادویه‌جات (زنجبیل، فلفل، دارچین، هل، آویشن) و سبزیجات معطر مانند ریحان و نعناع با دارا بودن روغن‌های اسانس‌سی^۴ (EOS) حاوی پلی‌فنول‌های متعدد با خواص آنتی‌اکسیدانی و آنتی‌میکروبی، منبع خوب آن به شمار می‌روند (تیکسریا و همکاران ۲۰۱۳؛ سیرنیواسان ۲۰۱۷). EOS در دمای اتاق مایع هستند و حلالیت آنها در آب در مقایسه با چربی‌ها، الکل‌ها، حلال‌های آلی و سایر محلول‌های آبگریز کم است (ال-اسبهانویو همکاران ۲۰۱۵). تقطیر با آب و تقطیر با بخار و همچنین استخراج با حلال، کاربردی‌ترین روش‌ها در مقیاس اقتصادی برای استخراج اسانس‌ها هستند، با این وجود، چندین تکنولوژی استخراج جدید شامل استخراج با سیال فوق-بحرانی؛ استفاده از اولتراسوند و استخراج با کمک امواج مایکرو (کاردوسو-اوگارتو و همکاران ۲۰۱۳) به عنوان روش‌های جدید صنعتی شناخته شده و به عنوان جایگزین‌هایی برای روش‌های سنتی، توسعه داده شده‌اند. از جمله تحقیقات انجام گرفته در ارتباط با خواص آنتی‌اکسیدانی EOS می‌توان به بررسی فعالیت ضد

میکروبی و آنتی‌اکسیدانی ترکیبات فنولی استخراجی از پوست زنجبیل (الیزابت و همکاران ۲۰۱۳)؛ بررسی کارایی استخراج عصاره آویشن با استفاده از انواع حلال‌های زیست تخریب‌پذیر (لیمون، اتانول و اتیل لاکتات) (ویلیو برمجو و همکاران ۲۰۱۵)؛ بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره دانه رازیانه بر پایداری روغن زیتون (چانگ و همکاران ۲۰۱۳)؛ تثبیت روغن آفتابگردان توسط عصاره سیر (اقبال و بانگر ۲۰۰۷)؛ بررسی اثر آنتی‌اکسیدانی جعفری، آویشن و رازیانه در پایداری اکسیداتیو روغن آفتابگردان (لاهلو ۲۰۰۴) اشاره کرد. زنجبیل جزو گیاهان دارویی مهم است و دارای خواص متعددی از جمله خاصیت ضدتهوع، مقوی قلب، ضدلخته شدن خون، ضدباکتری، ضدسموم کبدی، ضدالتهاب، محرک سیستم ایمنی، ضدنفخ، افزایش ترشحات روده‌ای و معده‌ای، پایین آورنده کلسترول خون، محرک گردش خون مغزی و محرک هضم غذا است (کیزالایل و ساسیکومار ۲۰۱۱). وجود آنتی-اکسیدان در زنجبیل سبب پاکسازی رادیکال‌های آزاد می‌شود. جینجرول، مهم‌ترین جز تشکیل دهنده زنجبیل که مسئول ایجاد طعم و مزه در این گیاه است، از رشد سلول‌های سرطانی مخصوصاً سرطان روده بزرگ در انسان جلوگیری می‌کند. عموماً به بخش‌های زینجرول، جینجرول و شوگائول (یا شاگوال) زنجبیل، اولئورزین گفته می‌شود (سیرنیواسان ۲۰۱۷). میزان عصاره متانولی در زنجبیل بین ۳ تا ۱۱ درصد متغیر است که وابسته به ژنوتیپ، روش استخراج، حالت ریزوم، منشأ و فصل برداشت دارد (کیزالایلو ساسیکومار، ۲۰۱۱). انواعی از زنجبیل که بالاتر از ۱/۵ درصد اسانس داشته باشند ارزش دارویی دارند (سیرنیواسان ۲۰۱۷)؛ بایالا و همکاران (۲۰۱۴). یکی دیگر از گیاهان با ارزش آنتی-اکسیدانی و ضد میکروبی بالا، آویشن است که از نظر تراکم بالای آنتی‌اکسیدانی، یکی از برترین گیاهان جهان محسوب می‌شود. ترکیبات عمده در اسانس آویشن عبارتند از گاماترپین (۲۲/۳ درصد)، پاراسیم (۲۳/۸ درصد)، تیمول (۱۷/۱ درصد)، کارواکرول (۶/۲ درصد) و جرماکرن D (۴/۶ درصد) (سفیدکن و همکاران ۲۰۰۴). آنتی‌اکسیدان‌های فنولیک موجود در آویشن از جمله

1- Tert-Butyl hydro quinone
2- Butylated hydroxyanisole
3- Butylated hydroxytoluene
4- Essential oils

تهیه در نوع و غلظت‌های متفاوت به روغن آفتابگردان اضافه شد (تیمارهای استفاده شده در جدول ۱ نشان داده شده است). زمان ماندگاری روغن آفتابگردان ۴۵ روز در نظر گرفته شد.

جدول ۱- تیمارهای بکار رفته در پژوهش

Table 1- Different timars in research timars

1	Sunflower oil without antioxidant (blank sample)
2	Sunflower oil containing α -tocopherol (200ppm)
3	Sunflower oil containing methanolic extract of ginger (300 ppm)
4	Sunflower oil containing methanolic extract of thymol (300 ppm)
5	Sunflower oil containing methanolic extracts of ginger and thymol (300 ppm)

اندازه‌گیری اسیدیته

برای اندازه‌گیری اسیدیته حدود ۳ گرم از نمونه درون یک ارلن ریخته شد و سپس ۳۰ میلی‌لیتر از الکل خنثی و چند قطره فنل‌فتالئین ریخته شده و با سود ۰/۱ نرمال تیترا گردید تا رنگ صورتی کمرنگ ظاهر گردد. درصد اسیدیته با استفاده از فرمول ۱ محاسبه گردید (استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۴۶).

فرمول ۱

$$Q = \frac{28.2 \times N \times V}{W}$$

V = حجم سود مصرفی (میلی‌لیتر)، N = نرمالیه محلول سود مصرفی، W = وزن نمونه مصرفی (گرم)، Q = اسیدهای چرب آزاد بر حسب اسید اولئیک

اندازه‌گیری اندیس پراکسید

برای اندازه‌گیری پراکسید، حدود ۵ گرم از نمونه روغن درون ارلن ریخته شد و بعد به آن ۳۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک/کلروفرم (نسبت ۲ به ۳) و ۰/۵ میلی‌لیتر یدور پتاسیم اشباع اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۱ دقیقه در تاریکی گذاشته شد. در مرحله بعد ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر و چند قطره چسب نشاسته اضافه گردیده و بعد با تیوسولفیت سدیم ۰/۰۱ نرمال تا از بین رفتن رنگ آبی تیترا گردید (استاندارد ملی ایران، شماره ۱۴۴۶). عدد پراکسید بر حسب میلی‌اکی‌والان اکسیژن در کیلوگرم روغن بر اساس فرمول ۲ محاسبه گردید:

لوتئین، زیگزانتین و تیمونین همگی به خنثی‌سازی و از بین بردن رادیکال‌های آزاد و جلوگیری از استرس اکسیداتیو در تمام سیستم‌های بدن و همچنین مسیرهای عصبی، قلب، چشم‌ها و پوست کمک می‌کنند (سان و همکاران ۲۰۱۱).

علی‌رغم مطالعات در زمینه استفاده در پایداری اکسیداسیون روغن‌ها، تاکنون استفاده از عصاره متانولی زنجبیل و آویشن به تنهایی و در ترکیب باهم به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی جهت پایداری روغن آفتابگردان بررسی نشده است. با استخراج عصاره متانولی این دو گیاه و اضافه نمودن به روغن آفتابگردان می‌توان انتظار داشت که عصاره متانولی موجود در این عصاره‌های گیاهی، در مقایسه با آنتی‌اکسیدان صنعتی، باعث افزایش پایداری اکسیداتیو روغن آفتابگردان گردد.

مواد و روش‌ها

گیاه آویشن و زنجبیل به صورت خشک از بازار محلی تبریز (عطاری) تهیه شده و در ادامه جهت انجام آزمایشات پس از جداسازی ناخالصی‌ها توسط آسیاب آزمایشگاهی آسیاب گردیده و از الک شماره ۴۰ عبور داده شد. روغن آفتابگردان نیز به صورت خام و تصفیه نشده از روغن‌کشی تحت پرس (تبریز) تهیه شد. تمام مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک (آلمان) و رادیکال آزاد DPPH از شرکت سیگما (آلمان) خریداری شدند و دارای بالاترین درصد خلوص بودند.

استخراج عصاره متانولی از زنجبیل و آویشن

۲۵ گرم از پودر زنجبیل و یا آویشن در انگشتانه سلولزی دستگاه سوکسله قرار گرفتند. سپس عصاره متانولی آنها با استفاده از حلال متانول استخراج گردید. استخراج در دمای بالاتر از دمای جوش حلال (۶۵ درجه سلسیوس) انجام شد و تا زمان استخراج کامل ادامه یافت. سپس حلال با استفاده از اواپراتور چرخان حذف گردید و عصاره متانولی استخراج شده خنک گردیده و برای آزمایشات بعدی در یخچال نگهداری گردید (سید و همکاران ۲۰۱۵). در ادامه عصاره متانولی

فرمول ۲

$$P = \frac{1000 \times N \times V}{W}$$

V = میلی‌لیتر هیپوسولفیت سدیم مصرفی، N = نرمالیت
محلول هیپوسولفیت سدیم، W = وزن روغن به گرم،
 P = عدد پراکسید بر حسب میلی‌اکی‌والان گرم اکسیژن در
کیلوگرم روغن

تعیین اندیس تیوباربیتوریک اسید (TBA)

برای اندازه‌گیری TBA از روش ککمی و همکاران (۲۰۱۴) استفاده شد. ۱۰ گرم نمونه توزین و با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد. مخلوط حاصل با ۴۷/۵ میلی لیتر آب مقطر به ارلن‌های تقطیر انتقال داده شد. ۲/۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۴ نرمال به همراه مواد ضد کف و ضد جوش (اتیلن اکساید، پروپیلن اکساید پیوند یافته با پلی دی متیل سیلوکسان) به مخلوط، اضافه و ارلن مایر در دستگاه تقطیر وصل شد. مخلوط حرارت داده شده و ۵۰ میلی‌لیتر از ماده تقطیر شده پس از زمان جوش از مخلوط جمع‌آوری شد. ۵ میلی لیتر از ماده تقطیر شده و ۵ میلی‌لیتر معرف TBA به لوله‌های درب‌دار منتقل و پس از تکان دادن کامل به مدت دقیقاً ۳۵ دقیقه در آب جوش قرار دادند. نمونه‌ها پس از اینکه ۳۵ دقیقه در حرارت جوش قرار گرفتند، به مدت ۱۰ دقیقه سرد شده و دانسیته نوری آن‌ها در سل‌های ۱ سانتی‌متری در مقابل شاهد در طول موج ۵۲۸ نانومتر خوانده شد.

$$TBA = \text{دانسیته نوری} \times 7/8$$

فرمول ۳

اندازه‌گیری مقدار فنول تام

روش فولین-سیوکالتو از رایج‌ترین روشهای اندازه‌گیری ترکیبات فنلی است. اساس کار این روش، احیای معرف فولین توسط عصاره متانولی در محیط قلیایی و ایجاد کمپلکس آبی‌رنگ است. مخلوط متانول-آب و یا متانول به تنهایی برای استخراج ترکیبات فنلی از بافت گیاهی به کار می‌رود (ونگ و همکاران ۲۰۱۷). برای اندازه‌گیری مقدار فنول کل از روش سینگلتون و روسی (۱۹۶۵) با کمی تغییر استفاده شد. ابتدا، مقدار ۲۰۰ میکرولیتر نمونه رقیق شده با متانول را با مقدار ۰/۱ میلی‌لیتر معرف فولین-سیوکالتو مخلوط کرده و ۸

دقیقه در دمای اتاق نگهداری شد. سپس ۰/۸ میلی لیتر محلول کربنات سدیم (۷/۵ درصد) به مخلوط فوق اضافه شده و پس از ۳۰ دقیقه نگهداری در دمای محیط، جذب نمونه‌ها در طول موج ۷۶۵ نانومتر خوانده شد. غلظت معادل، با قرار دادن میزان جذب در منحنی استاندارد بدست آمد. نتایج به صورت معادل اسید گالیک در ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه گزارش گردید (میلی‌گرم اسید گالیک بر لیتر). برای رسم منحنی استاندارد گالیک اسید، غلظت‌های ۸۰-۸ میلی گرم در لیتر گالیک اسید تهیه شده و طبق روش آزمایش، جذب آن‌ها در طول موج ۷۶۵ نانومتر خوانده شد.

ارزیابی فعالیت آنتی اکسیدانی

فعالیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌های روغن براساس قدرت آن‌ها در مهار رادیکال‌های آزاد ۲-۲ دی فنیل-۱ پیکریل هیدرازیل^۱ (DPPH) اندازه‌گیری شد. برای این منظور ابتدا محلول متانولی DPPH با غلظت ۰/۱ میلی‌مولار ساخته شد. ۰/۱ میلی‌لیتر از محلول نمونه به همراه ۳/۹ میلی لیتر از محلول DPPH مخلوط گردید. سپس مخلوط مورد نظر به مدت یک ساعت در دمای محیط و جای تاریک نگهداری شد. سپس جذب نمونه‌ها پس از ۲۰ دقیقه در طول موج ۵۱۷ نانومتر با استفاده از اسپکتروفوتومتر قرائت گردید. نمونه شاهد نیز حاوی آب به جای عصاره بود. در نهایت درصد مهارکنندگی رادیکال آزاد عصاره‌ها با استفاده از فرمول ۴ محاسبه گردید (تمیناگو و همکاران ۲۰۰۵).

$$\text{Inhibition percentage (\%)} = (A_{\text{control}} - A_{\text{sample}} / A_{\text{control}}) \times 100$$

فرمول ۴

A= ذب در ۵۱۷ نانومتر

متغیرهای مورد استفاده در این تحقیق شامل متغیرهای مستقل (میزان افزودن آنتی‌اکسیدان و زمان) و متغیر وابسته (ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی) بود. نتایج به‌دست آمده بر اساس طرح بلوک‌های کاملاً تصادفی در طی مدت زمان نگهداری ۴۵ روزه تجزیه و تحلیل شد و برای پیاده‌سازی کردن تکنیک آماری، از نرم افزار آماری SPSS (نسخه ۱۹) استفاده شد. برای بررسی

تفاوت معنی‌دار نیز از آزمون چند متغیره دانکن در سطح احتمال ۵٪ استفاده شد.

نتایج و بحث

اسیدیته

اندازه‌گیری اسیدیته از فاکتورهای مهم کیفی روغن‌ها در شرایط ذخیره‌سازی است (روشن و کناری ۱۳۹۶). تمام چربیها و روغن‌های خوراکی دارای مقداری اسید چرب آزاد هستند ولی ممکن است در اثر هیدرولیز گلیسریدها این مقدار از حد معینی تجاوز کند. وجود اسید، رطوبت، تند شدن هیدرولیتیک دما و آنزیم‌های هیدرولیزکننده لیپاز از جمله عوامل تشدیدکننده هیدرولیز روغن‌ها و چربیها است. با توجه به اینکه اسیدهای چرب آزاد تأثیر منفی بر طعم محصولات غذایی دارند و همچنین با توجه به نقش آن‌ها در تشدید پدیده اکسیداسیون چربی‌ها، استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی می‌تواند موجب حفظ خصوصیات کیفی محصولات غذایی مانند روغن‌های خوراکی و یا محصولات حاوی روغن گردد. نتایج مربوط به اسیدیته (برحسب درصد اسید اولئیک) نمونه‌های روغن آفتابگردان حاوی انواع و غلظت‌های متفاوت آنتی‌اکسیدان در جدول ۲ آورده شده است. طبق نتایج بدست آمده اسیدیته تمامی نمونه‌ها در طی ۴۵ روز نگهداری به‌طور معنی‌داری ($p < 0.05$) افزایش یافت، نمونه حاوی ۳۰۰ پی‌پی‌ام مخلوط عصاره متانولی آویشن و زنجبیل در روز ۴۵ دارای کمترین اسیدیته (0.12 ± 0.08) بود و بیشترین اسیدیته مربوط به

نمونه بدون آنتی‌اکسیدان (نمونه شاهد) (0.97 ± 0.31) است. در واقع در حضور آنتی‌اکسیدان‌ها شاید به دلیل آزادسازی هیدروژن از ترکیبات فنولی آنها و تغییر شرایط pH محیط میزان اسیدهای چرب آزاد در محیط کمتر شده است و به‌همین دلیل اسیدهای چرب آزاد یا میزان اسیدیته در حضور آنتی‌اکسیدان‌ها کمتر از نمونه کنترل است (پوررضا ۲۰۱۳). هم‌راستا با نتایج تحقیق حاضر، زندی‌نوا (۱۳۹۶) در بررسی پایداری اکسیداتیو روغن زیتون با به‌کارگیری غلظت‌های مختلف عصاره متانولی زنجبیل نشان داد که نمونه حاوی ۹۰۰ پی‌پی‌ام عصاره متانولی زنجبیل دارای کمترین میزان اسیدیته در بین نمونه‌ها پس از ۳۰ روز نگهداری بود و اسیدیته تمامی نمونه‌ها در طی نگهداری به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. حسینی‌پرور و همکاران (۱۳۹۱) نیز گزارش نمودند میزان اسیدیته روغن موجود در ماهی قزل‌آلای رنگین‌کمان در حضور عصاره برگ زیتون و آنتی‌اکسیدان BHT کمتر از نمونه شاهد بود.

PH

در جدول ۳ نتایج مربوط به pH نمونه‌های روغن در طی ۴۵ روز نگهداری نشان داده شده است. PH تمامی نمونه‌ها در طی این مدت به‌طور معنی‌داری کاهش یافت که این نتیجه با توجه به نتایج بدست آمده در مورد اسیدیته قابل پیش‌بینی بود. با افزایش اسیدیته و تولید اسیدهای چرب آزاد pH نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند. این امر با نتایج تحقیقات سایر محققین نیز مطابق است (آسنسیو و همکاران ۲۰۱۵؛ زندی‌نوا ۱۳۹۶).

جدول ۲- اسیدیته (بر حسب درصد اسید اولئیک) نمونه‌های مختلف روغن آفتابگردان حاوی انواع مختلف عصاره متانولی (زنجبیل و آویشن) و آلفاتوکوفرول (۲۰۰ پی‌پی‌ام) در طی ۴۵ روز نگهداری در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد)

Table 2- Acidity (% oleic acid) of sunflower oil samples containing different methanol extracts (ginger and thymol) and α -tocopherol (200ppm) in storage time (45 day) at 25°C

Storage time (day)					
timar	1st	10th	20th	30th	45th
1	0.65 ± 0.01^{cE}	6.10 ± 0.00^{cD}	14.40 ± 0.75^{aB}	20.30 ± 2.11^{aA}	310.30 ± 5.97^{aA}
2	0.67 ± 0.00^{bcD}	4.16 ± 0.08^{cD}	2.22 ± 0.00^{bD}	17.76 ± 3.58^{aA}	22.76 ± 23.58^{aA}
3	0.68 ± 0.00^{abD}	3.20 ± 0.00^{cD}	12.71 ± 0.4^{abB}	18.54 ± 0.99^{aA}	23.94 ± 3.11^{aA}
4	0.69 ± 0.01^{abD}	2.22 ± 0.00^{bD}	13.72 ± 0.4^{abB}	17.83 ± 1.68^{aA}	21.53 ± 1.61^{aA}
5	0.71 ± 0.01^{aD}	1.41 ± 0.00^{aD}	12.55 ± 0.35^{cB}	14.03 ± 0.12^{aA}	18.87 ± 0.12^{aA}

Different letters in each row (upper) and column (lower) show a significant difference between the means ($p < 0.05$)

جدول ۳- pH نمونه‌های مختلف روغن آفتابگردان حاوی انواع مختلف عصاره متانولی (زنجبیل و آویشن) و آلفاتوکوفرول (۲۰۰ پی‌پی‌ام) در طی ۴۵ روز نگهداری در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد)

Table 3-PH of sunflower oil samples containing different methanol extracts (ginger and thymol) and α -tocopherol (200ppm) in storage time (45 day) at 25°C

Storage time (day)					
timar	1st	10th	20th	30th	45th
1	5.695± 0.021 ^{aA}	5.245± 0.007 ^{bcB}	5.245± 0.007 ^{bcB}	5.105± 0.007 ^{aD}	4.85± 0.063 ^{aE}
2	5.595± 0.007 ^{bA}	5.265± 0.007 ^{aB}	5.265± 0.007 ^{aB}	5.125± 0.007 ^{aD}	4.96± 0.014 ^{aE}
3	5.245± 0.007 ^{cA}	5.260± 0.007 ^{abB}	5.260± 0.007 ^{abB}	5.12± 0.014 ^{aD}	5.45± 0.007 ^{aE}
4	5.495± 0.007 ^{cA}	5.245± 0.007 ^{bcB}	5.245± 0.007 ^{bcB}	5.12± 0.014 ^{aD}	5.050± 0.014 ^{aE}
5	5.430± 0.014 ^{dA}	5.235± 0.007 ^{dB}	5.235± 0.007 ^{dB}	5.13± 0.014 ^{aD}	5.06± 0.014 ^{aE}

Different letters in each row (upper) and column (lower) show a significant difference between the means ($p < 0.05$)

اندیس پراکسید

به دلیل اهمیتی که اکسیداسیون چربی‌ها در ایجاد بدطعمی در مواد غذایی دارد، سنجش این فاکتور دارای اهمیت است (حسن‌فامیان و پزشکی‌نجف‌آبادی ۱۳۹۶). بیشتر اسانس‌های گیاهی به دلیل داشتن ترکیبات فیتوشیمیایی از قبیل ترکیبات فنولی، فعالیت آنتی‌اکسیدانی قابل توجهی نشان می‌دهند. میزان این اندیس در طی مدت نگهداری ۴۵ روزه به طور معنی‌داری افزایش یافت. در تمامی روزها نمونه شاهد دارای بیشترین مقدار پراکسید بود، زیرا که حضور آنتی‌اکسیدان‌ها در نمونه‌های مختلف سبب خنثی شدن پراکسید و در نتیجه کاهش مقدار آن شدند و در مقابل کمترین میزان این اندیس پس از ۴۵ روز مربوط به نمونه‌های حاوی آلفا توکوفرول ($0.42 \pm 0.30/16$) و ۳۰۰ پی‌پی‌ام عصاره متانولی آویشن و زنجبیل توام باهم ($0.56 \pm 0.40/18$) است (شکل ۱ A)). زندی‌نوا (۱۳۹۶) در بررسی پایداری اکسیداتیو روغن زیتون با به‌کارگیری غلظت‌های مختلف عصاره متانولی زنجبیل در مقایسه با آلفاتوکوفرول صنعتی نشان داد که نمونه حاوی ۹۰۰ پی‌پی‌ام عصاره متانولی زنجبیل و نمونه حاوی آلفاتوکوفرول نسبت به سایر نمونه‌ها دارای اثر آنتی‌اکسیدانی بالاتری هستند. در مطالعه‌ای که اخیراً توسط آسنسیو و همکاران (۲۰۱۵) انجام شده تاثیر اسانس‌های پونه کوهی و آویشن بر ویژگی‌های کیفی پنیر کاتیج طی دوره نگهداری ۳۰ روزه بررسی شد. نمونه‌های تیمار شده با اسانس، شاخص دی‌ان کنژوگه پایین‌تری نسبت به نمونه

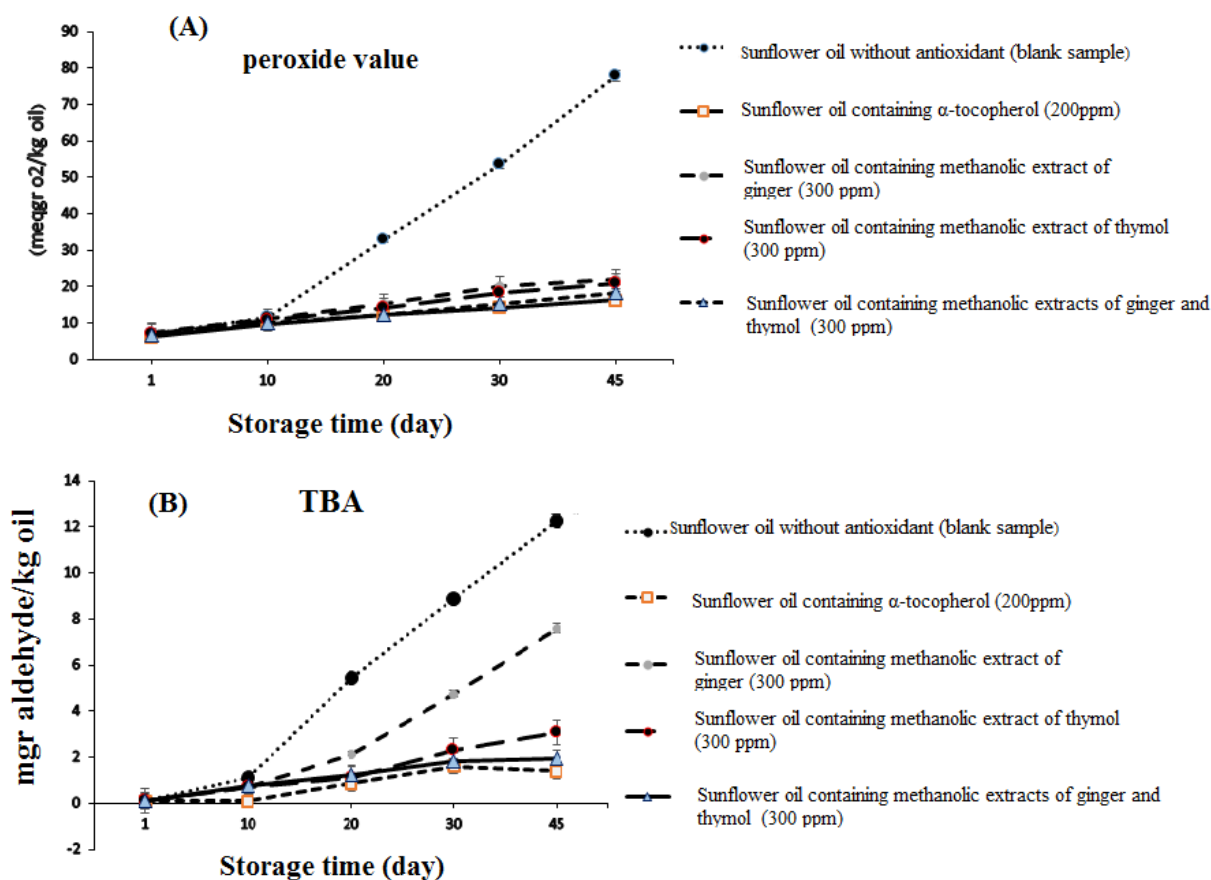
کنترل نشان دادند. همچنین، میزان اسیدهای چرب غیراشباع حاصل از تخریب اکسیداتیو به میزان قابل ملاحظه‌ای در نمونه‌های حاوی اسانس درمقایسه با نمونه کنترل کمتر بود. سلمانیان و همکاران (۱۳۹۲) نیز تاثیر عصاره میوه ولیک را روی خصوصیات آنتی‌اکسیدانی روغن سویا را بررسی کردند. نتایج پژوهش این محققین نشان داد در روزهای ابتدایی که اکسیداسیون به مقدار زیاد پیشرفت نکرده بود میزان اندیس پراکسید در تمامی نمونه‌ها اختلاف زیادی با یکدیگر نداشت اما با گذشت ۳۰ روز میزان این اندیس به طور معنی‌داری حتی در نمونه‌های حاوی آنتی-اکسیدان سنتزی (BHT و BHA) افزایش یافت که این افزایش طبیعتاً مربوط به پیشرفت اکسیداسیون است. با این وجود این محققین گزارش کردند نمونه‌های حاوی عصاره ولیک نسبت به نمونه‌های شاهد دارای میزان اندیس پراکسید کمتری بوده و این نشان‌دهنده فعالیت آنتی‌اکسیدانی این عصاره است. همچنین محققین دیگر به بررسی اثر عصاره زنجبیل بر اندیس پراکسید روغن آفتابگردان در طی ۶ ماه نگهداری پرداختند و گزارش کردند میزان اندیس پراکسید روغن حاوی ۱۶۰۰ و ۲۴۰۰ پی‌پی‌ام از عصاره زنجبیل کمتر از نمونه کنترل بوده است (الیزابت و همکاران ۲۰۱۳). بنابراین با توجه به نتایج تحقیق حاضر و همچنین پژوهش‌های پیشین می‌توان بیان داشت عصاره متانولی زنجبیل و آویشن را می‌توان به عنوان آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی برای مهار

فنولیک و فلاونوئیدی، پروآنتوسیانیدها و تانن در عصاره‌ها است. ککمی و همکاران (۲۰۱۴) نیز با بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف اسانس زیره سیاه در کره طی دوره نگهداری ۹۰ روزه بیان نمودند که این اسانس به‌طور قابل ملاحظه‌ای از افزایش شاخص تیوباربیتوریک اسید ممانعت می‌نماید. نتایج تحقیقات آنها مشابه مطالعه رفیعی و همکاران (۱۳۹۶) در استفاده از اسانس‌های خوراکی زیره سیاه و ترخون جهت جلوگیری از اکسیداسیون در ماده غذایی بود. در تحقیق مشابه دیگری حسینی‌پور و همکاران (۱۳۹۱) تأثیر افزودن عصاره برگ زیتون را روی مدت ماندگاری روغن ماهی قزل‌آلا مورد بررسی قرار دادند. این محققین بیان داشتند اگر چه اندیس تیوباربیتوریک اسید در تمامی نمونه‌های روغن ماهی پس از گذشت یک ماه افزایش یافته است اما در نمونه‌های حاوی عصاره برگ زیتون این شاخص کمتر از نمونه‌های شاهد است. همچنین در تحقیقی دیگر سینگ و همکاران در سال ۲۰۰۸، فعالیت آنتی‌اکسیدانی اولئورزین زنجبیل را در روغن خردل با استفاده از تعیین اندیس تیوباربیتوریک اسید طی ۲۸ روز سنجیدند. نتایج این مطالعه نشان داد نمونه‌های روغن حاوی اولئورزین زنجبیل از نظر این شاخص دارای وضعیت بهتری نسبت به نمونه شاهد بودند. همچنین این محققین گزارش نمودند توانایی اولئورزین زنجبیل در جلوگیری از گسترش اکسیداسیون بیشتر از آنتی-اکسیدان سنتزی BHA و کمتر از پروپیل گالات است. کمالی روستا و همکاران نیز در سال ۱۳۹۰ نتایج مشابهی را در زمینه اثر عصاره دارچین بر اکسیداسیون گزارش کردند. این محققین فعالیت آنتی-اکسیدانی عصاره دارچین را مربوط به حضور ترکیبات آنتی‌اکسیدانی فنولیک و غیر فنولیک قوی دانسته‌اند که توانایی جلوگیری از تشکیل محصولات اولیه و ثانویه اکسیداسیون را دارا هستند.

اکسیداسیون روغن‌های خوراکی و در نتیجه کاهش عددپراکسید استفاده نمود.

اندیس تیوباربیتوریک اسید

شکل ۱ (B) میزان اندیس تیوباربیتوریک اسید (میلی-گرم آلدئید در کیلوگرم) نمونه‌های روغن را طی ۴۵ روز نگهداری نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها، میزان این اندیس به طور معنی‌داری افزایش یافته است، این در حالی است که کمترین میزان از اندیس تیوباربیتوریک اسید پس از ۴۵ روز نگهداری مربوط به نمونه حاوی آلفا توکوفرول (0.70 ± 1.40) و 300 پی‌پی‌ام عصاره متانولی آویشن و زنجبیل (1.95 ± 0.07) بود. همچنین لازم به ذکر است که تفاوت معنی‌داری نیز بین این دو نمونه مشاهده نشد. در مورد سایر تیمارها نیز می‌توان بیان داشت که بیشترین میزان این اندیس مربوط به نمونه شاهد فاقد هر نوع آنتی‌اکسیدان است. اندیس تیوباربیتوریک اسید میزان محصولات ثانویه اکسیداسیون به ویژه آلدئیدها را نشان می‌دهد. روند افزایش این شاخص در طول مدت نگهداری ممکن است به دلیل افزایش پراکسیدان‌های مختلف باشد که خود از عوامل تشدیدکننده پیشرفت میزان اکسیداسیون هستند. همچنین آلدئیدها بعنوان محصول ثانویه اکسیداسیون از تجزیه هیدروپراکسیدها ایجاد می‌شوند (برمنر، ۲۰۰۲). بنابراین استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها می‌تواند مانع از پیشرفت اکسیداسیون و تولید آلدئید گردد. در این بین می‌توان به نقش ترکیبات فنولی نیز اشاره کرد که با دادن هیدروژن سبب خنثی شدن رادیکال‌های آزاد و در نتیجه کاهش پیشرفت اکسیداسیون می‌شوند. در مطالعه‌ای که توسط شان و همکاران (۲۰۱۱) جهت بررسی اثر عصاره‌های گیاهی مختلف بر تغییرات شاخص تیوباربیتوریک اسید طی دوره نگهداری پنیر دردمای محیط انجام شد گزارش گردید که تمامی عصاره‌های طبیعی، به طور موثر فساد اکسیداتیو پنیر را به تعویق می‌اندازند و علت این امر بالابودن ترکیبات



شکل ۱- الف) میزان اندیس پراکسید (میلی‌اکی والان اکسیژن به ازای کیلوگرم روغن) و ب) میزان اندیس تیوباربیتریک اسید (میلی گرم آلدئید در کیلوگرم) نمونه‌های مختلف روغن آفتابگردان حاوی انواع مختلف عصاره متانولی (زنجبیل و آویشن) و آلفاتوکوفرول (۲۰۰ پی‌پی‌ام) در طی ۴۵ روز نگهداری (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

Figure 1- A) Peroxide value (m.eq O₂/kg oil), B) tiobarbitic acid (mg aldehyde/ kg) of sunflower oil samples containing different methanol extracts (ginger and thymol) and α -tocopherol (200ppm) in storage time (45 day)

فنول کل

ترکیبات فنولی گروهی از متابولیت‌های ثانویه آروماتیک گیاهی هستند که به‌طور گسترده در سراسر گیاه و عصاره‌های حاصل از آن‌ها وجود داشته و تاثیرات بیولوژیکی متعددی چون فعالیت آنتی‌اکسیدانی و فعالیت ضد باکتریایی دارند. فعالیت آنتی‌اکسیدانی این ترکیبات عمدتاً به علت ویژگی‌های اکسایش و کاهش و ساختار شیمیایی آن‌ها بوده که نقش مهمی در خنثی کردن رادیکال‌های آزاد، احاطه کردن فلزات انتقالی و تجزیه پراکسیدها دارند. این ویژگی‌ها با تاثیرات مفید آنتی-اکسیدان‌های فنولیک بر روی سلامت در ارتباط است که به دلیل تاثیرات بازدارندگی این ترکیبات در مقابل

پیشرفت بسیاری از بیماری‌های وابسته به تنش چون بیماری‌های قلبی-عروقی، سندرم روده التهابی و بیماری آلزایمر است (پوررضا ۲۰۱۳). در تحقیق حاضر، میزان فنول کل (میلی گرم اسید گالیک بر لیتر) نمونه‌های روغن حاوی غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان در جدول ۴ نشان داده شده است. با گذشت زمان از میزان این اندیس در تمامی نمونه‌ها به طور معنی‌داری کاسته شده است. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان بیان داشت که با افزایش غلظت ترکیبات فنولیک عصاره متانولی در نمونه‌های روغن، میزان فنول کل نیز افزایش یافته است. این می‌تواند مربوط به حضور ترکیبات فنولیک در هر دو اسانس روغنی

آویشن و زنجبیل باشد. ترکیبات فنولیک به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختارشان و توانایی آنها در اهدای هیدروژن به رادیکال‌های آزاد نقش اساسی در فعالیت آنتی‌اکسیدانی ایفا می‌کنند. مرسی و گوتام (۲۰۱۵) نیز گزارش نمودند عصاره متانولی زنجبیل حاوی میزان بالایی از ترکیبات فنولیک است که این ترکیبات به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختارشان و توانایی آنها در اهدای هیدروژن به رادیکال‌های آزاد نقش اساسی در فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره متانولی زنجبیل ایفا می‌کنند. سیدی دامه و نیاکوثری (۲۰۱۶) نیز به بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی روغن اسانس زنجبیل تحت تأثیر محیط شیمیایی

پرداختند. نتایج آنها نشان داد راندمان استخراج برای ترکیبات فنولی و روغن اسانسی به ترتیب ۱۰/۲۳ و ۰/۴۸ درصد بود. میزان ترکیبات فنولیک نیز حدود ۶۷/۶ میلی‌گرم معادل گالیک اسید در گرم از عصاره خشک بود. سوری و همکاران (۲۰۰۸) به بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسانس زیره سبز با استفاده از دو آزمون DPPH و محتوای فنول کل پرداختند. نتایج مطالعه ایشان نشان داد که اسانس زیره سبز واجد فعالیت آنتی‌اکسیدانی قابل ملاحظه‌ای بوده و می‌تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی در مواد غذایی عمل کند.

جدول ۴- میزان فنول کل (میلی گرم اسید گالیک بر لیتر) نمونه‌های مختلف روغن آفتابگردان حاوی انواع مختلف عصاره متانولی (زنجبیل و آویشن) و آلفاتوکوفرول (۲۰۰ پی‌پی‌ام) در طی ۴۵ روز نگهداری

Table 4-Total phenol (mgr. galic acid/lit) of sunflower oil) samples containing different methanol extracts (ginger and thymol) and tocopherol (200ppm in storage time (45 day)

Storage time (day)					
timar	1st	10th	20th	30th	45th
1	154.7 ± 0.8 ^{eB}	166.5 ± 1.1 ^{dA}	178.8 ± 0.3 ^{cC}	132.4 ± 1.0 ^{eD}	115.0 ± 0.4 ^{dE}
2	204.6 ± 2.0 ^{dB}	216.8 ± 3.4 ^{dA}	200.3 ± 0.9 ^{bC}	169.2 ± 1.4 ^{cD}	131.3 ± 0.4 ^{bE}
3	247.8 ± 0.3 ^{cA}	255.3 ± 1.9 ^{cB}	203.0 ± 0.7 ^{bC}	157.6 ± 0.2 ^{dD}	226.5 ± 0.2 ^{bE}
4	252.6 ± 0.4 ^{bA}	253.7 ± 1.1 ^{bA}	208.7 ± 2.3 ^{bB}	167.2 ± 0.6 ^{bC}	129.9 ± 1.1 ^{dE}
5	265.7 ± 0.6 ^{aB}	283.9 ± 2.3 ^{aA}	212.4 ± 0.8 ^{aC}	189.9 ± 2.2 ^{aD}	141.7 ± 1.1 ^{aE}

Different letters in each row (upper) and column (lower) show a significant difference between the means (p < 0.05)

فعالیت آنتی‌اکسیدانی

درصد مهار رادیکال‌های آزاد تمامی نمونه‌ها به طور معنی‌داری در طی ۴۵ روز نگهداری کاهش یافت که بیشترین درصد مهار این رادیکال‌ها مربوط به نمونه حاوی آلفاتوکوفرول صنعتی (۱/۶۷ ± ۳۱/۸۶) بوده و پس از آن نیز نمونه حاوی عصاره‌های متانولی آویشن و زنجبیل (۲۹/۷۸ ± ۱/۶۱) دارای بیشترین درصد مهارکنندگی بود (شکل ۲). همچنین کمترین درصد مهار این رادیکال‌ها پس از ۴۵ روز نگهداری مربوط به نمونه شاهد (۴/۳۲ ± ۷/۹۷) بود که حاوی هیچ‌گونه آنتی‌اکسیدان نبود. فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های متانولی آویشن و زنجبیل به دلیل وجود ترکیبات آنتی‌اکسیدان فنولیک و غیر فنولیک است که حضور ترکیبات فنولیک در بخش‌های قبلی تایید گردید. از جمله آنتی-

اکسیدان‌های طبیعی آویشن می‌توان به لوتئین، زیگزانتین و تیمونین (سان و همکاران ۲۰۱۱) و در زنجبیل به اکسی‌متیل‌فنل‌ها مانند شاگوال، زینجرون و جینجرو (الیزابت و همکاران ۲۰۱۳) اشاره کرد که همگی به خنثی‌سازی و از بین بردن رادیکال‌های آزاد در روغن‌های غذایی و همچنین در بدن انسان کمک می‌کنند. سالاریا و حبیب (۲۰۰۳) نیز به بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسانس روغنی زنجبیل بر روغن آفتابگردان پرداختند و به نتایج مشابه با تحقیق حاضر دست یافتند.

با افزایش ترکیبات فنولی در نمونه حاوی دو اسانس روغنی آویشن و زنجبیل به دلیل حضور این ترکیبات، فعالیت ضد رادیکالی افزایش یافت که این نتایج مشابه با گزارشات لیو و یائو (۲۰۰۷)، آلوتمان و همکاران

زنجبیل و آویشن مربوط به حضور ترکیبات آنتی-اکسیدانی فنولیک و غیرفنولیک قوی است که توانایی جلوگیری از تشکیل محصولات اولیه و ثانویه اکسیداسیون را دارا هستند. کمترین درصد مهار رادیکال‌های آزاد پس از ۴۵ روز نگهداری مربوط به نمونه شاهد بود که هیچ گونه آنتی اکسیدانی نداشت. در کل می‌توان نتیجه‌گیری نمود از عصاره‌های متانولی آویشن وزنجبیل می‌توان به عنوان آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی برای مهار اکسیداسیون روغن‌های خوراکی از جمله روغن‌های حاوی مقادیر بالای امگا ۶ و امگا ۳ استفاده نمود.

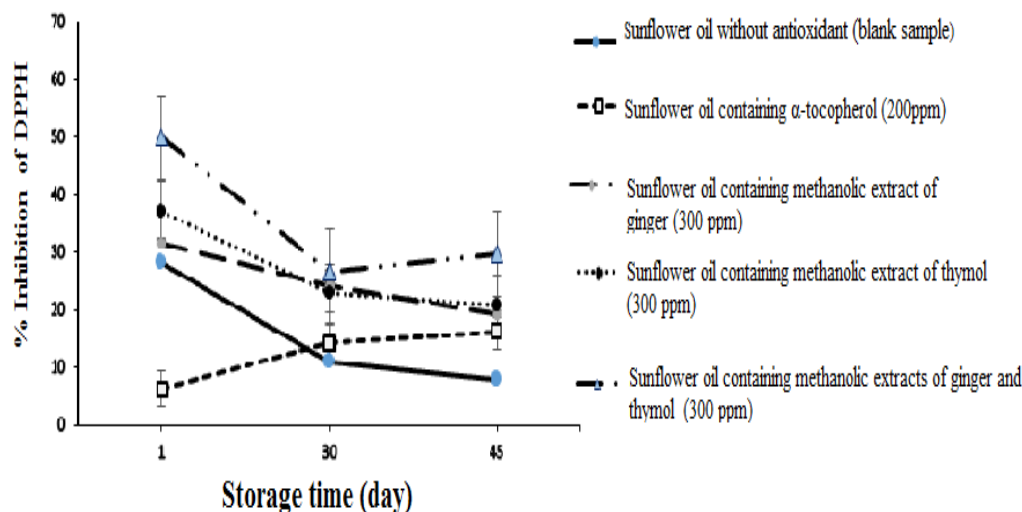
(۲۰۰۹) وسان و همکاران (۲۰۱۱) است. این محققین بیان نمودند که فعالیت مهارکنندگی رادیکال‌های آزاد DPPH عصاره‌های گیاهی وابسته به غلظت بوده و با افزایش غلظت اثر مهارکنندگی افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت، توانایی دادن الکترون‌ها به رادیکال‌های آزاد و در نتیجه قدرت مهارکنندگی شدت می‌یابد و واکنش زنجیره‌های رادیکال‌های آزاد متوقف می‌شود. بالا بودن نسبی اثر آنتی‌اکسیدانی اسانس آویشن بدلیل وجود ترکیبات فنولی تیمول و کارواکرول در اسانس آن است و پس از آنها مونوترپنهای ترپینولن^۱ و هیدروکرپنه نظیر گاما- ترپین^۲ در مرتبه بعدی قرار گرفتند. تیمول ماده اصلی اسانس آویشن است و این ماده در طی مدت زمان کوتاهی با ترکیبات اکسیدان واکنش می‌دهد، لذا در مدت زمان ۲۰ دقیقه اسانس گیاه اثر آنتی اکسیدانی خوبی را نشان می‌دهد (شریفی‌فر و همکاران ۲۰۰۷). توانایی و قدرت مهارکنندگی فنول‌ها به دلیل گروه‌های هیدروکسیل در ملکول‌های آنهاست. در غلظت‌های بالاتر ترکیبات فنولی، به دلیل افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل حلقه‌های آروماتیک در محیط واکنش، احتمال دادن هیدروژن به رادیکال‌های آزاد و به دنبال آن قدرت مهارکنندگی ترکیبات فنولی افزایش می‌یابد (حاتمینیا و همکاران ۲۰۱۴). در بین ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها ترکیبات آنتی‌اکسیدانی قویتری محسوب می‌شوند. آنها بازدارنده‌های قوی رادیکال‌های هیدروکسیل و پراکسید هستند (صادقی و همکاران ۲۰۱۴). علاوه بر احیا رادیکال‌های آزاد، ترکیبات دارای خواص آنتی‌اکسیدانی می‌توانند باعث افزایش احیاء آهن شوند و آن را از محیط واکنش خارج سازند (پوررضا و همکاران ۲۰۱۳؛ میرزایی و همکاران ۲۰۱۱).

نتیجه‌گیری کلی

با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان بیان داشت که با استفاده توام عصاره متانولی آویشن و زنجبیل در نمونه‌های روغن، میزان اندیس پراکسید و فنول کل افزایش یافت. فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره متانولی

^۱- terpinolene

^۲- γ -terpinene



شکل ۲ - فعالیت آنتی اکسیدانی نمونه‌های مختلف روغن آفتابگردان حاوی انواع مختلف عصاره متانولی (زنجبیل و آویشن) و آلفاتوکوفرول (۲۰۰ پی پی ام) در طی ۴۵ روز نگهداری

Figure 2- %Inhibition of DPPH free radical in sunflower oil samples containing different methanol extracts (ginger and thymol) and α-tocopherol (200ppm) in storage time (45 day)

منابع مورد استفاده

- حسن فامیان ف و پزشکی نجف آبادی الف، تولید نانوامولسیون حاوی لینولئیک اسیدکونژوگه (CLA) به روش تشکیل خود به خودی و غنی سازی شیر کم چرب پاستوریزه با آن، نشریه پژوهشهای صنایع غذایی، (۲۷(۴)، ۱۳۵-۱۴۵.
- مرندی الف، محمدی م، فتح الهی ع و پزشکی نجف آبادی الف، تولید نانوامولسیون حاوی لینولئیک اسیدکونژوگه (CLA) به روش تشکیل خود به خودی و غنی سازی شیر کم چرب پاستوریزه با آن، نشریه پژوهشهای صنایع غذایی، (۲۸(۴)، ۱۵۷-۱۶۷.
- Alothman M, Bhat R & Karim AA, 2009. Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. Food Chemistry 115(3): 785-788.
- Aluyor E O, & Ori-Jesu M, 2008. The use of antioxidants in vegetable oils-A review. African Journal of Biotechnology: 7(25).
- Asensioa CM, Grossob NR, & Juliania HR, 2015. Quality preservation of organic cottage cheese using oregano essential oils. LWT - Food Science and Technology 60(2): 664-671.
- Bayala B, Bassole IH, Scifo R, Gnoula C, Morel L, Lobaccaro JMA, & Simpoire J, 2014. Anticancer activity of essential oils and their chemical components - A review. American Journal of Cancer Research 4: 591-607.
- Bellik Y, Benabdesselam F, Ayad A, Dahmani Z, Boukraa L, Nemmar A, & Iguer-Ouada M, 2013. Antioxidant activity of the essential oil and oleoresin of *Zingiber Officinale Roscoe* as affected by chemical environment. International journal of Food Properties 16(6): 1304-1313.
- Cakmakci S, Gundogdu E, Dagdemir E, & Erdogan U, 2014. Investigation of the Possible Use of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) essential oil on butter stability. The Journal of the Faculty of Veterinary Medicine 20 (4): 533-539.
- Cañizares-Macías MP, García-Mesa JA, & De Castro ML, 2004. Determination of the oxidative stability of olive oil, using focused-microwave energy to accelerate the oxidation process. Analytical and bioanalytical chemistry 378(2): 479-483.
- Chang S, Bassiri A, & Jalali H, 2013. Evaluation of antioxidant activity of fennel (*Foeniculum vulgare*) seed extract on oxidative stability of olive oil. Journal of Chemical health risks 3(2): 53-61.
- El Asbahani A, Jilale A, Voisin SN, HAddi EA, Casabianca H, Mousadik A, Hartmann DJ, & Renaud FNR, 2015. Chemical composition and antimicrobial activity of nine essential oils obtained by steam

- distillation of plants from the Souss-Massa Region (Morocco). *Journal of Essential Oil Research* 27: 34–44.
- Elizabeth I, Ifeanyi G, & Veronica O, 2013. Production of oleoresin from ginger (*Zingiber officinale*) peels and evaluation of its antimicrobial and antioxidative properties. *African Journal of Microbiology Research* 7(42): 4981-4989.
- Garcia JL, Luque de Castro MD, 2004. Ultrasound assisted soxhlet extraction, an expeditive approach for solid sample treatment, application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatograph Analysis* 1034: 237–42.
- Hosseini pour SH, Peyghambari SY, & Rostamza H, 2012. Comparison of olive leaf extract and BHT antioxidant on the shelf life of Rainbow trout fish (*Oncorhynchus mykiss*) in cold storage at 4 ± 1 . *Journal of Food Processing and Preservation* 4 (2): 67-83.
- Iqbal S, & Bhanger MI, 2007. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. *Food Chemistry* 100: 246-254.
- Kizhakkayil J, & Sasikumar B, 2011). Diversity, characterization and utilization of ginger: A review. *Plant Genetic Resources* 9(3): 464-477.
- Lahlou M, 2004. Methods to study the phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytother Research PTR* 18: 435–448.
- Liu Q, & Yao H, 2007. Antioxidant activities of barley seeds extracts. *Food Chemistry* 102(3): 732-737.
- Mirzaei A, Mohammadi J, Mirzaei N, & Mirzaei M, 2011. The antioxidant capacities and total phenolic contents of some medicinal plants in Iran. *Journal of Fasa University of Medicinal Sciences* 1(3): 160-166.
- Murthy PS, & Gautam R, 2015. Ginger oleoresin chemical composition, bioactivity and application as bio-preservatives. *Journal of Food Processing and Preservation* 39(6): 1905-1912.
- Özkan G, & Özcan MM, 2017. Antioxidant activity of some medicinal plant extracts on oxidation of olive oil. *Journal of Food Measurement and Characterization* 11(2), 812-817.
- Pourreza N, 2013. Phenolic compounds as potential antioxidant. *Jundishapur Journal Pharmacological Production* 8(4): 149-50.
- Rafei S, Azizkhani M, Areaei P, 2017. Impact of antioxidative properties of cumin and tarragon essential oils on the quality of full-fat white cheese. *Food Technology & Nutrition* 14(4): 79-90.
- Roshan M, Esmaeel-zade Kenari R, 2017. Antioxidant effect of strawberry leave extracts on stabilization of sunflower oil during storage condition. *Journal of Food Science and Technology* 65(14): 301-308.
- Sadeghi Z, Kuhestani K, Abdollahi V, & Mahmood A, 2014. Ethno-pharmacological studies of indigenous medicinal plants of Saravan region, Baluchistan. *Iranian Journal of Ethnopharmacol* 153: 111–118.
- Said PP, Arya OP, Pradhan RC, Singh RS, & Rai BN, 2015. Separation of oleoresin from ginger rhizome powder using green processing technologies. *Journal of Food Process Engineering* 38(2):107-114.
- Salariya AM, & Habib F, 2003. Antioxidant activity of ginger extract in sunflower oil. *Journal of Food Science and Agriculture* 83(7): 624-629.
- Salmanian S, Sadeghi Mahoonak AR, Alami M, Ghorbani M, 2013. Antioxidant activity of hawthorn (*Crataegus elbursensis*) extract on stability of soybean oil. *Journal of Food Research* 23(2): 199-209.
- Sefidkon F, Dabiri M, & Mirmostafa SA, 2004. The Composition of *thymus serpyllum L.* oil. *Journal of Essential Oil Research* 16: 184-5.
- Seidi Damyeh, M, & Niakousari M, 2016. Impact of ohmic-assisted hydrodistillation on kinetics data, physicochemical and biological properties of Prangos ferulacea Lindle. *Essential oil: Comparison with conventional hydrodistillation. Innovative Food Science Emerging Technology* 33: 387–396.
- Sharififar F, Moshafi MH, Mansouri SH, Khodashenas M, Khoshnoodi M, 2007. *In vitro* evaluation of antibacterial and antioxidant activities of the essential oil and methanol extract of endemic Zataria multiflora. *Boisystem Food Control* 18: 800-5.
- Singh S, & Singh RP, 2008. *In vitro* methods of assay of antioxidants: An overview. *Food reviews international* 24(4): 392-415.
- Singleton VL, Rossi JA, 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphor molybdic-phosphotungstic. *American Journal of Enology and Viticulture* 16:144-58.
- Souri E, Amin G, Farsam H, & Barazandeh Tehrani M, 2008. Screening of antioxidant activity and phenolic content of 24 medicinal plant extracts. *Daru* 16(2): 83-87.
- Srinivasan K, 2017. Ginger rhizomes (*Zingiber officinale*): A spice with multiple health beneficial potentials.

- PharmaNutrition 5(1): 18-28.
- Sun L, Zhang J, Lu X, Zhang, L & Zhang, Y, 2011. Evaluation to the antioxidant activity of total flavonoids extract from persimmon (*Diospyros kaki L.*) leaves. Food and Chemical Toxicology 49(10): 2689-2696.
- Teixeira B, Marques A, Ramos C, Neng NR, Nogueira JMF, Saraiva JA, & Nunes ML, 2013. Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. Indian Crops Products 43: 587–595.
- Tominaga H, Kobayashi Y, Goto T, Kasemura K, Nomura M, 2005. DPPH radical scavenging effect of several phenyl propanoid compounds and their glycoside derivatives. Yakucaku Zasshi 125(4): 371-5.
- Villanueva Bermejo D, Angelov I, Vicente G, Stateva RP, Rodriguez Garcia-Risco M, Reglero G, Ibanez E, & Fornari T, 2015. Extraction of thymol from different varieties of thyme plants using green solvents. Journal of Food Science and Agriculture 95: 2901–2907.
- Wang W, Jung J, Zhao Y, 2017. Chitosan-cellulose nanocrystal microencapsulation to improve encapsulation efficiency and stability of entrapped fruit anthocyanins. Carbohydrate Polymers 157: 1246–1253.
- Zandinava F, 2017. Effect of ginger oleoresin on oxidative stability of olive oil. MS. thesis, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Effect of thyme and ginger metanoic extraction on the oxidative stability of sunflower oil

A Pezeshki^{1*}, M Khakbaz Heshmati¹ and Zahra Abutalebi²

Received: November 19, 2018

Accepted: February 29, 2020

¹Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²PHD student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

*Corresponding author: Email: a_pezeshky62@yahoo.com

Introduction: Sunflower oil is one of the most important edible oils and due to its high unsaturation, it is sensitive to oxidative deterioration. Due to unsaturated fatty acids of GSO, is exposed to various types of chemical reactions, including enzymatic reactions and lipid oxidation. In this regard, the use of antioxidants for increasment the resistance of the oil to oxidation, is essential. Due to the poor nutritional and cancerous effects of these compounds and the consumer's desire to use natural compounds, the use of natural antioxidants is considered by researchers instead of industrial antioxidants. Spices (ginger, pepper, cinnamon, cardamom, thyme) and aromatic vegetables such as basil and peppermint with essential oils (EOS) containing multiple polyphenols with anti-oxidant and anti-microbial properties are a good source of natrul antioxidant (Teixeira et al., 2013; Srinivasan, 2017). Ginger is an important medicinal herb and has several properties, including anti-nausea, cardiovascular, antibacterial, liver anti-inflammatory, lowering blood cholesterol stimulates brain circulation and stimulates digestion. The presence of antioxidants in ginger causes the removment of free radicals from oil. Thyme is the other valuable herbs with high antioxidant and antimicrobial activity and is one of the world's best herbs in terms of high levels of antioxidants. The phenolic antioxidants in thyme, eliminate free radicals and prevent oxidative stress in all body systems. In spite of studies on the use of phenolic compounds in oxidation stability of oils, the use of ginger and thyme EOS in combination, as a natural antioxidant has not been investigated for the stability of grape seed oil (Salmanian et al., 2013). By extracting these phenolic compounds and adding to grape seed oil, it can be expected that the oleoresin in these plant extracts, in comparison to industrial antioxidants, increases the oxidative stability of grape seed oil. In the present study, metanoic extraction of thyme and ginger have been used as natural antioxidant in sunflower oil and its antioxidant activity (alone and in the mixture) compared to industrial α -tocopherol was measured. The properties of sunflower oil including acidity, peroxide and tiobarbiotic acid (TBA) indices, total phenol and antioxidant activity were studied during 45 days of storage.

Material and methods: For extraction phenolic compounds from ginger and thyme, 25 gr of powdered ginger or thyme was placed in a cellulose ring of suksele apparatus. Then their phenolic compounds were extracted using methanol solvent. Extraction was done at a temperature higher than boiling point of solvent (65 °C) and continued until extraction complete. The solvent was removed using a rotary evaporator and the extracted compounds was stored for further experiments in the refrigerator (Seidi Damyeh and Niakousari, 2015). Different types and concentrations of metanoic extraction were added to GSO and experiments was done during 45 days of storage. The properties of sunflower oil including acidity, peroxide and tiobarbiotic acid (TBA) indices, total phenol and antioxidant activity were studied during 45 days of storage. The results were

analyzed using completely randomized blocks during 45 days of the storage time. One-way ANOVA and Duncan's mean comparison tests were used at 5% significance ($p < 0.05$).

Results and discussions: Acidity of the all samples increased significantly during the 45 days of storage ($p < 0.05$). The sample contained 300 ppm of (thyme and ginger) phenolic compounds on the 45th day had the lowest acidity and the highest acidity was observed in the sample without antioxidants (control sample). GSO containing two species of thyme and ginger had fewer amounts of FFA and were able to prevent oxidation, resulting in less acidity. The rate of peroxide index increased significantly during the 45 days of storage. In all days, the control sample had the highest amount of peroxide because the presence of antioxidants in different samples caused the peroxide to be neutralized and consequently reduced its amount and against the lowest index after 45 days of the sample. In all samples, the level of TBA index increased significantly, while the lowest amount of the index after 45 days of storage was related to the sample containing α -tocopherol and the sample containing 300 ppm of thyme metanoic extraction. It should also be noted that no significant difference was found between them. In the case of other treatments, it can be stated that the highest level of this index is related to the control sample without any antioxidants. TBA index shows the amount of secondary oxidation products, especially aldehydes. (Mirzaei et al., 2011). Over time, Total phenol (mg of gallic acid per liter) of oil samples containing different concentrations of antioxidants has been significantly reduced in all samples. According to the results, it can be stated that with increasing concentrations of phenolic compounds in oil samples, the total phenol content also increased. This can be attributed to the presence of phenolic compounds in both essential oils of thyme and ginger. Phenolic compounds play an essential role in antioxidant activity due to the presence of hydroxyl groups in their structure and their ability to donate hydrogen to the free radicals.

Conclusion: The results showed acidity of the samples increased during storage. Peroxide value and TBA of sunflower oil samples were significantly increased during storage. The lowest amount of these indices after 45 days was related to the samples containing α -tocopherol and 300 ppm mixture of ginger and thyme, respectively. The total phenol also was increased by increasing the concentration of extract which can be due to the presence of phenolic compounds in the ginger and thyme extracts. The radical scavenging activity of all samples was decreased during storage. The highest antioxidant activity was related to the samples containing α -tocopherol and then those containing 300 ppm of ginger +thyme extract in general, it can be concluded that the metanoic extraction of ginger and thyme can be used as a natural antioxidant in the edible oils to prevent their oxidation. Acidity of the samples increased during storage. Peroxide value and TBA of sunflower oil samples were significantly increased during storage. The lowest amount of these indices after 45 days was related to the samples containing α -tocopherol and 300 ppm mixture of ginger and thyme, respectively. The total phenol also was increased by increasing the concentration of extract which can be due to the presence of phenolic compounds in the ginger and thyme extracts. The radical scavenging activity of all samples was decreased during storage. The highest antioxidant activity was related to the samples containing α -tocopherol and then those containing 300 ppm of ginger +thyme extract in general, it can be concluded that the metanoic extraction of ginger and thyme can be used as a natural antioxidant in the edible oils to prevent their oxidation.

Key words: sunflower oil, thyme, ginger, oxidative stability, antioxidant activity