



## اثر اسانس‌های پونه، آویشن و رزماری در مقایسه با ترشیو بوتیل هیدروکینون بر ویژگی‌های کیفی روغن سیاه دانه در طی نگهداری

رقیه سلطانی<sup>۱</sup>، صدیف آزادمرد دمیرچی<sup>۲\*</sup>، مهدی قره خانی<sup>۳</sup>، محمد علی تربتی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، تبریز، ایران.

۲- استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۳- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، تبریز، ایران.

۴- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و علوم غذایی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی - درمانی تبریز، تبریز، ایران.

### چکیده

### اطلاعات مقاله

تاریخ‌های مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۰۱

کلمات کلیدی:

آنتی‌اکسیدان طبیعی،

اسانس،

پایداری حرارتی،

سیاه دانه.

علیرغم اینکه آنتی اکسیدان‌های سنتزی در پایداری روغن‌ها در مقابل اکسیداسیون موثر عمل می‌کنند، اما اثرات منفی آنها بر سلامت مصرف کنندگان مورد بحث و استفاده از آنها در حال محدود شدن است. بنابراین، استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی همچون اسانس برخی از گیاهان رو به افزایش است. در این پژوهش، اثر سه نوع اسانس گیاهی پونه، آویشن و رزماری به عنوان آنتی اکسیدان طبیعی در غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ ppm و آنتی اکسیدان سنتزی هیدروکینون ترشیو بوتیل (TBHQ) در غلظت ۱۰۰ ppm بر ویژگی‌های کیفی روغن سیاه‌دانه (شاخص OSI، عدد پروکسید، عدد اسیدی و مقدار تیموکینون) در روزهای تولید، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین و کمترین عدد پروکسید به ترتیب مربوط به روغن بدون آنتی‌اکسیدان (۶۱/۱۳ meqO<sub>2</sub>/kg oil) و روغن حاوی ۷۵۰ ppm اسانس رزماری (۷/۷ meqO<sub>2</sub>/kg oil) بود. همچنین نتایج نشان داد که نمونه‌های روغن از لحاظ اسیدیته تفاوت معنی داری ( $p < 0/05$ ) با هم نداشتند. تیموکینون بعنوان ماده موثره روغن سیاه‌دانه در روغن‌های حاوی اسانس گیاهی بهتر حفظ شد، بصورتی که بیشترین و کمترین مقدار به ترتیب مربوط به روغن حاوی ۵۰۰ ppm اسانس رزماری (۱۶۸۴ ppm) و روغن بدون آنتی‌اکسیدان (۱۲۳۰ ppm) بود. در کل نتایج نشان داد که می‌توان برای پایداری روغن سیاه‌دانه و حفظ ویژگی‌های آن از بین اسانس‌ها، اسانس رزماری بهترین کارایی را داشت و در غلظت ۷۵۰ ppm می‌توان به جای TBHQ استفاده کرد.

DOI: 10.52547/fsct.18.116.195

\* مسئول مکاتبات:

sodeifazadmard@yahoo.com

## ۱- مقدمه

سیاه دانه جز دانه‌های روغنی دارای ۲۵ - ۳۵ درصد روغن است که روغن آن در پزشکی، صنایع غذایی، دارویی و طب سنتی استفاده فراوان دارد. روغن سیاهدانه را می‌توان به تنهایی یا با سایر روغن‌های گیاهی در فرآورده‌های غذایی یا فرمولاسیون انواع محصولات غذایی استفاده کرد [۱]. امروزه روغن سیاهدانه به عنوان یک محصول چند منظوره مورد توجه محققین و تولیدکنندگان محصولات مختلف قرار دارد. اما متأسفانه این روغن هرچند دارای خواص درمانی و تغذیه‌ای فراوانی است، ولی دارای پایداری کمی بوده و عدد پروکسید و اسیدیته بالایی دارد که استفاده از آن را محدود کرده است [۱ و ۲].

روغن سیاه دانه حاوی ترکیبات فنلی و سلامت افزای فراوانی است که مهمترین آن تیموکینون می‌باشد [۳]. گزارش شده است که این ترکیب دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی قوی بوده و در پیشگیری و درمان انواع بیماری‌ها موثر است [۴ و ۵].

اکسیداسیون چربی‌ها از مهمترین دلایل فساد مواد غذایی به حساب می‌آید که بر روی رنگ، طعم، بافت و ارزش تغذیه‌ای تأثیر گذاشته و منجر به فساد و از دست رفتن ارزش تغذیه‌ای از طریق نابودی اسیدهای چرب ضروری، ترکیبات زیست فعال و ایجاد ترکیبات سمی می‌گردد که جهت جلوگیری از اکسیداسیون و اثرات آن، از انواع آنتی اکسیدان ها استفاده می‌شود [۵].

آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی طی فرایندهای حرارتی و شرایط ذخیره‌سازی موثر عمل می‌کنند اما استفاده نمودن از این آنتی‌اکسیدان‌ها به خاطر احتمال اثرات سو آنها بر سلامتی بحث برانگیز بوده و کاربرد آنها در حال محدود شدن است [۶]. امروزه استفاده از اسانس برخی از گیاهان به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی در حال گسترش است. از این ترکیبات می‌توان به اسانس‌های گیاهان پونه، آویشن و رزماری اشاره کرد.

گیاه پونه با نام علمی *Mentha Pulegium* گیاهی است متعلق به خانواده نعنائیان که اکثر گیاهان این خانواده دارای ترکیبات فنلی و فلاونوئیدی بسیار مهمی می‌باشند که به عنوان آنتی اکسیدان قوی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷ و ۸].

آویشن شیرازی با نام علمی گیاهی از خانواده گیاهان نعنائیان می‌باشد. نام علمی *Zataria multiflora Boiss* می‌باشد. این گیاه با سرشاخه‌های هوایی حاوی ۶۹ ppm ترکیبات فنولی می‌باشد که عمده ترکیب فنلی آن کارواکرول بوده مهم‌ترین ترکیب غیر فنولی آن پاراسمین می‌باشد. این گیاه سالهاست که در نقاط مختلف جهان به عنوان گیاه دارویی و ادویه ای مهم استفاده می‌شود [۹].

رزماری یا همان اکلیل کوهی با نام علمی *Rosmarinus Officinalis* از نظر سطح زیرکشت در مرتبه سیزده درمیان گیاهان دارویی ایرانی قرار گرفته است. از ترکیبات مهم آن می‌توان به آنتی اکسیدان قوی اسیدکارنوسیک و انواع فلاونوئیدها و فنول دی‌ترین ها با خاصیت آنتی باکتریالی قوی اشاره کرد. ترکیبات گیاه رزماری در صنایع غذایی، دارویی، آرایشی بهداشتی و... دارای اهمیت و جایگاه خاصی می‌باشد برای مثال گیاه رزماری به دلیل عطر و طعم منحصر به فرد خود به عنوان طعم دهنده، نگهدارنده، آرامبخش و آنتی اکسیدان قوی مصرف فراوان دارد [۱۰ و ۱۱].

با توجه به مطالب ذکر شده، هدف از این پژوهش، کاربرد سه نوع اسانس گیاهی پونه، آویشن و رزماری بعنوان آنتی اکسیدان طبیعی در مقایسه با آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ برای کنترل اکسیداسیون و افزایش پایداری اکسیداسیونی روغن سیاه دانه تا جایگزین مناسبی برای آنتی اکسیدان سنتزی معرفی شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد اولیه

دانه‌های سیاه دانه و برگ‌های پونه، آویشن و رزماری از بازار تبریز خریداری شد. تمامی مواد شیمیایی و همچنین TBHQ مورد استفاده از شرکت سیگما با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شدند.

### ۲-۲- اسانس‌گیری

برگ‌های گیاهان پونه، آویشن و رزماری بعد از تمیز نمودن بطور جداگانه در آون با دمای ۴۵ °C خشک شدند، سپس، با استفاده از آسیاب دستی پودر شده و از الک با مش ۴۰ عبور

عبور داده شد تا ماده‌ای عاری از مواد روغنی و چرب بدست آید. آنالیز بر روی روغن به منظور تعیین تیموکینون توسط سیستم Agilent 1200 HPLC مجهز به آشکارساز آرایه دیودی (HPLC-DAD) انجام گرفت. یک ستون Prevail C18 (Agilent Technologies، آمریکا) به همراه فاز متحرک آب: متانول: ۲- $5 \mu\text{m}$  ID  $4/6 \text{ mm}$   $\times 250$ ، با قطر ذرات  $5 \mu\text{m}$ ، پروپانول ( $50:40:10 \text{ V/V}$ ) استفاده شد که با فیلتر  $0.45 \text{ Millipore}$   $20 \mu\text{L}$  بود. آنالیز تیموکینون در  $254 \text{ nm}$  در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. سرعت جریان برابر با  $1/5 \text{ mL/min}$  مورد استفاده قرار گرفت و شناسایی بوسیله مقایسه زمان با زمان ماند ترکیب استاندارد با نمونه روغن صورت گرفت و محاسبه کمی با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون استاندارد خطی صورت گرفت [۱۵ و ۱۴].

## ۲-۸- آنالیز آماری

در این مطالعه از طرح آماری کاملاً تصادفی ساده استفاده شد. آزمون‌ها در سه تکرار انجام شده و میانگین محاسبه شد. داده‌های بدست آمده با استفاده از آنالیز واریانس تحلیل و برای بررسی و معین کردن اختلاف بین میانگین نمونه‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح  $5\%$  با استفاده از نرم افزار SPSS استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تعیین پایداری روغن‌ها و چربی‌ها در

#### مقابل اکسیداسیون

پایداری اکسایشی نشانگر مقاومت روغن‌ها و چربی‌های خوراکی به تندی اکسایشی و افت کیفی ناشی از آن است. آزمون رنسیمت در بین روش‌های تسریع شده از جمله روش‌های بسیار مناسبی است که در آن ترکیبی از دو عامل موثر در اکسایش یعنی دما و حضور اکسیژن به صورت همزمان بر نمونه روغن اعمال می‌شود. از روی نتایج رنسیمت می‌توان کاربرد روغن را در صنایع غذایی پیش بینی کرد. نتایج نشان داد که نمونه کنترل که بدون آنتی‌اکسیدان سنتزی و اسانس‌ها بود

داده شد. اسانس گیاهان به روش تقطیر با آب اسانس به دست آمده با سولفات سدیم بدون آب خشک شد و در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۸- نگهداری گردید [۱۲].

### ۲-۳- استخراج روغن

برای استخراج روغن سیاه دانه، ابتدا دانه های سیاه دانه غربال و از ناخالصی‌های احتمالی تمیز و به مخزن پرس سرد ریخته شدند و استخراج روغن با پرس سرد طبق روش مظاهری و همکاران [۲] انجام شد. بلافاصله بعد از استخراج روغن، TBHQ در غلظت  $100 \text{ ppm}$  و اسانس‌های پونه، آویشن و رزماری هر سه در غلظت های صفر (نمونه کنترل)،  $250$ ،  $500$ ،  $750$  و  $1000 \text{ ppm}$  به روغن اضافه شد. جهت انجام آزمایش‌ها، نمونه‌های روغن در بطری‌های شیشه‌ای رنگی و در محیط تاریک در دمای اتاق به مدت ۹۰ روز نگهداری گردید. آزمون‌های کیفی در روز تولید و هر ۳۰ روز روی نمونه‌های روغن استخراجی انجام شد.

### ۲-۴- تعیین پایداری روغن‌ها و چربی‌ها در

#### مقابل اکسیداسیون (OSI)<sup>۱</sup>

زمان پایداری اکسیداسیونی با استفاده از رنسیمت مدل Metrohm برای  $2/5$  گرم نمونه روغن و در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری گردید [۱۳].

### ۲-۵- اسیدیته

اسیدیته نمونه های روغن طبق روش AOAC(2017) با استفاده از تیتراسیون اندازه گیری شد.

### ۲-۶- عدد پروکسید

عدد پروکسید نمونه های روغن طبق روش AOAC(2017) براساس یدومتری و تیتراسیون اندازه‌گیری شد.

### ۲-۷- اندازه گیری تیموکینون

برای تعیین مقدار تیموکینون با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)، نمونه‌های روغن از یک ستون C18 که قبلاً با متانول شستشو داده شده بود؛ عبور داده شد.  $20 \mu\text{L}$  از نمونه روغن و به دنبال آن  $800 \mu\text{L}$  ( $2 \times 400 \mu\text{L}$ ) متانول از ستون

1. Oxidative Oil Stability Index

اسانس آویشن در بین اسانس‌ها کمترین مقدار برای فاکتور محافظتی را کسب کرد و در غلظت‌های بالاتر نیز خاصیت پروکسیدانی نشان داد. لازم به ذکر است که ترکیبات فنلی در غلظت‌های بالاتر می‌توانند بعنوان پروکسیدان عمل کنند [۱۰] که نتایج بدست آمده در این مطالعه نیز همین پدیده را نشان داد. اسماعیلی و همکاران (۱۳۹۴) اسانس گیاه نعناع فلفلی را برای افزایش پایداری روغن پسته خام بکار بردند. نتایج نشان داد که اسانس نعناع فلفلی به خوبی توانسته در غلظت ۳۰۰۰ ppm موجب افزایش مقاومت روغن پسته در مقابل اکسایش شود که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد [۱۳].

کمترین پایداری اکسیداسیونی (۱۳ ساعت) را داشت. این مقدار پایداری نشان می‌دهد که این روغن در مقابل حرارت دهی‌های شدید مناسب نیست. برای روغن‌هایی که برای اهداف سرخ کردن و فرآورده‌های حرارتی شدید به کار می‌روند مقاومت رنسیمت بالای ۱۵ ساعت مناسب است [۱۶]. اسانس‌های گیاهی افزوده شده در تمامی مقادیر توانستند مقاومت اکسیداسیونی روغن سیاهدانه را بیشتر از TBHQ افزایش دهند. در بین اسانس‌ها نیز اسانس رزماری در غلظت ۷۵۰ ppm بیشترین تاثیر را در مقاومت اکسیداسیونی داشت و بالاتر از این غلظت موجب کاهش مقاومت اکسیداسیونی شد (جدول ۱). همچنین،

**Table 1** Effect of essential oils and TBHQ content on the OSI (hr) value of the black cumin seed oil.

Sample (ppm)*	Rancimate (OSI)	PF
Control**	13.1 f***	1f
TBHQ 100	17.6 e	1.34 e
Rosemary 250	20.9 a	1.59 a
Rosemary 500	20.9 a	1.59 a
Rosemary 750	21.0 a	1.60 a
Rosemary 1000	20.4 ab	1.55 ab
Oregano 250	19.2 c	1.46 c
Oregano 500	20.1 b	1.53 b
Oregano 750	20.3 b	1.54 b
Oregano 1000	20.1 b	1.53 b
Thyme 250	20.5 ab	1.56 ab
Thyme 500	20.0 bc	1.52 bc
Thyme 750	20.0 bc	1.52 bc
Thyme 1000	18.16 d	1.38 d

\*Samples containing essential oils and TBHQ, \*\* Sample without any added antioxidants

\*\*\* Means within with different small and capital letters are significantly different ( $p < 0.05$ ) in columns and rows, respectively.

### ۳-۲- اسیدیت

کاهشی در اسیدیت مشاهده شد. البته این نتیجه با توجه به ماهیت واکنش هیدرولیز و آزاد شدن اسیدهای چرب آزاد قابل توجه است. مطالعات قبلی نیز نشان دادند که آنتی‌اکسیدان‌ها و اسانس‌ها اثر قابل توجهی بر مقدار تشکیل اسیدهای چرب آزاد در روغن ندارند [۱۰].

نتایج همچنین نشان داد که در طی نگهداری نیز تشکیل اسیدهای چرب آزاد افزایش داشته است که نشانگر هیدرولیز تری‌آسیل‌گلیسرول‌های موجود در روغن سیاه دانه است. در طی نگهداری نیز نمونه روغن حاوی اسانس پونه در بین نمونه‌های روغن اسیدیت پایینی نشان داد (جدول شماره ۲).

اسیدیت یکی از فاکتورهای مهم در ارزیابی کیفیت روغن‌های خوراکی است. مقدار بالای اسیدیت نشانگر هیدرولیز تری‌آسیل‌گلیسرول‌ها و تولید اسیدهای چرب آزاد است. مقدار بالایی از اسیدهای چرب آزاد می‌تواند موجب کاهش نقطه دود روغن و همچنین پایداری کم روغن در مقابل اکسیداسیون شود. افزایش اسیدیت ممکن است در اثر فعالیت آنزیم لیپاز، نگهداری روغن در شرایط نامناسب و حرارت‌دهی روغن در حضور رطوبت اتفاق بیافتد [۱۷]. نتایج نشان دادند که اسانس‌های گیاهی تاثیر قابل توجهی بر میزان عدد اسیدی نداشته‌اند. فقط در مورد اسانس پونه بطور خیلی جزئی با افزایش غلظت اسانس،

**Table 2** Effect of essential oils and TBHQ content (ppm) on the acidity (mgKOH/Kg oil) of the black cumin seed oil.

Sample*	Storage time (day)			
	1	30	60	90
Control**	1.8 aA***	2.5 bB	4.4 aC	7.7 aD
TBHQ 100	1.8 aA	2.6 abB	4.3 aC	7.8 aD
Rosemary 250	1.8 aA	2.7 aB	4.2 abC	7.5 bD
Rosemary 500	1.8 aA	2.7 aB	4.1 bC	7.5 bD
Rosemary 750	1.9 aA	2.6 abB	4.4 aC	7.5 bD
Rosemary 1000	1.9 aA	2.8 aB	4.2 abC	7.5 bD
Oregano 250	1.8 aA	2.4 bB	4.0 bC	6.8 cD
Oregano 500	1.7 aA	2.3 bB	3.8 cC	6.8 cD
Oregano 750	1.8 aA	2.5 bB	3.9 bcC	6.9 cD
Oregano 1000	1.8 aA	2.5 bB	3.9 bcC	6.8 cD
Thyme 250	1.7 aA	2.6 abB	4.3 aC	7.4 bD
Thyme 500	1.7 aA	2.5 bB	4.3 aC	7.8 aD
Thyme 750	1.8 aA	2.5 bB	4.2 abC	7.5 bD
Thyme 1000	1.8 aA	2.7 aB	4.0 bC	7.4 bD

\*Samples containing essential oils and TBHQ, \*\* Sample without any added antioxidants

\*\*\* Means within with different small and capital letters are significantly different ( $p < 0.05$ ) in columns and rows, respectively.

اکسیدانی مختلفی است که مهمترین آن ترکیبی به نام تیموکینون<sup>۲</sup> است. نتایج نشان داد که اسانس‌ها اثر آنتی اکسیدانی قوی داشته و از اکسیداسیون روغن و افزایش پروکسید جلوگیری می‌کنند (جدول ۳). که در این میان، اثرات آنتی اکسیدانی اسانس رزماری نسبت به دیگر اسانس‌های گیاهی بیشتر بود. روغن سیاه دانه حاوی ۷۵۰ppm اسانس رزماری و نمونه کنترل به ترتیب کمترین (۷/۱ meq O<sub>2</sub>/kg oil) و بیشترین (۶۱/۱ meq O<sub>2</sub>/kg oil) عدد پروکسید را داشتند. البته اسانس‌های بکار رفته در مقادیر بالاتر از ۷۵۰ppm اثر پروکسیدانی داشتند و موجب افزایش عدد پروکسید شدند که با نتایج حاصل از رنسیمت نیز همخوانی دارد. ونگ و همکاران (۲۰۱۸)، نشان دادند که استفاده از اسانس رزماری، موجب افزایش پایداری اکسیداسیونی و کاهش پروکسید روغن شد که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد [۱۰ و ۱۸].

همچنین طریقتی و همکاران (۱۳۹۸) اسانس گیاه پونه را در غلظت‌های ۵۰۰ppm و ۱۰۰۰ppm به روغن سویا اضافه کردند. نتایج آنها نشان داد که اسانس پونه توانست در غلظت ۵۰۰ppm در کنترل و مهار رادیکال موثر عمل کند. همچنین آنها نشان دادند که این روند کنترلی در غلظت‌های بالاتر اسانس پونه اثر معکوس دارد. که این اثر معکوس به این دلیل است که ترکیبات فنولی تا یک غلظت خاص و محدود اثر کنترلی بر روی اکسیداسیون و مهارکنندگی رادیکالی دارند [۱۹].

هر چند در تمامی نمونه‌ها بعد از گذشت ۶۰ روز، میزان اسیدیته بیشتر از حد تعیین شده در استاندارد می‌باشد [۱۰]. بنابراین نیاز است که برای کنترل افزایش اسیدیته در روغن سیاه دانه مطالعات بیشتری صورت بگیرد.

### ۳-۳- عدد پروکسید

محصولات اولیه حاصل از اکسیداسیون روغن‌ها که همان هیدرو پروکسیدها می‌باشند، شاخصی در ارتباط با فساد اکسیداسیونی روغن‌ها محسوب می‌شوند که مقدار آن را با عدد پروکسید می‌سنجند. مقدار تولید این محصولات اولیه تابعی از ترکیب اسیدهای چرب، زمان و شرایط نگهداری در روغن است. بطور کلی هرچه قدر درجه غیر اشباعیت روغن‌ها بیشتر باشد، آمادگی بیشتری برای اکسید شدن دارند [۵ و ۱۶]. همانطوری که اشاره شد روغن سیاه دانه هرچند دارای خواص درمانی و تغذیه ای فراوانی است ولی دارای پایداری کمی بوده و عدد پروکسید بالایی دارد.

در مورد عدد پروکسید، روغن حاصل از سیاه دانه نسبت به سایر روغن استخراجی از سایر دانه‌های روغنی تفاوت آشکاری دارد. معمولاً، این روغن از همان لحظه استخراج عدد پروکسید بالاتری نسبت به سایر روغن‌های گیاهی دارد [۲ و ۱۷].

در این پژوهش، عدد پروکسید اندازه‌گیری شده در روز اول روغن سیاه دانه (۴/۲ meq /kg oil) بود به همین خاطر لازم است که با روش‌های مختلف افزایش عدد پراکسید در این روغن کنترل شود. هرچند، روغن سیاه دانه حاوی ترکیبات آنتی

**Table 3** Effect of essential oils and TBHQ content (ppm) on the peroxide value (meqO<sub>2</sub>/Kg oil) of the black cumin seed oil.

Sample*	Storage time (Day)			
	1	30	60	90
Control**	4.2 aA***	20.7 aB	48.3 aC	61.13 Ad
TBHQ 100	4.1 aA	5.2 eB	6.0 eC	7.3 Fd
Rosemary 250	4.1 aA	5.4 eB	6.3 eC	8.19 Ed
Rosemary 500	4.3 aA	5.5 eB	7.1 dC	8.41 Ed
Rosemary 750	4.2 aA	4.9 eB	6.2 eC	7.1 Ed
Rosemary 1000	4.2 aA	7.4 cB	10.0 bcC	13.1 bcD
Oregano 250	4.1 aA	6.3 dB	7.5 dC	11.6 Dd
Oregano 500	4.0 aA	7.0 cB	11.2 bC	14.8 Bd
Oregano 750	4.2 aA	6.9 cB	10.8 bC	13.1 bcD
Oregano 1000	4.2 aA	7.1 cB	9.6 cD	12.7 Cd
Thyme 250	4.1 aA	5.0 eB	7.1 dC	8.3 Ed
Thyme 500	4.3 aA	5.4 eB	7.5 dC	8.8 Ed
Thyme 750	4.2 aA	5.1 eB	6.2 eC	7.8 Ed
Thyme 1000	4.0 aA	8.0 bB	10.3 bC	13.3 bcD

\*Samples containing essential oils and TBHQ, \*\* Sample without any added antioxidants.

\*\*\* Means within with different small and capital letters are significantly different ( $p < 0.05$ ) in columns and rows, respectively.

### ۳-۴- تیموکینون

روز استخراج روغن در حدود ۱۶۶۰-۱۶۷۰ ppm بود. در طول ۹۰ روز نگهداری به صورت معنی‌داری ( $p < 0.05$ ) کاهش یافت؛ اما سرعت کاهش آن برای نمونه‌های روغن حاوی اسانس‌های گیاهی، به علت خواص آنتی‌اکسیدانی آنها به صورت آهسته‌تری انجام گرفت. به‌طوری که بعد از ۳ ماه نگهداری در دمای اتاق و تاریکی، نمونه‌های روغن حاوی اسانس پونه ۱۰۰۰ ppm دارای بیشترین مقدار و نمونه کنترل دارای کمترین مقدار (۱۲۳۰ mg/kg) از این ترکیب بودند.

تیموکینون ترکیب فنلی است که قسمت عمده اسانس روغن سیاه‌دانه را به خود اختصاص می‌دهد. این ترکیب خاصیت آنتی‌اکسیدانی قوی دارد و مسئول اصلی فعالیت بیولوژیکی و اثرات سلامت‌بخشی مرتبط با دانه و روغن سیاه‌دانه است [۱۴و۱۵]. البته باید توجه داشت که تیموکینون ترکیب زیست فعال بسیار حساسی است و با قرارگرفتن در معرض حرارت بالا و یا نور، به سرعت تجزیه می‌شود [۲۰]. مقدار تیموکینون در

**Table 4** Effect of essential oils and TBHQ content (ppm) on the thymoquinone content (ppm) of the black cumin seed oil.

Sample *	Storage time (day)			
	1	30	60	90
Control**	1670 aA***	1450 dB	1400 d	1230 Ad
TBHQ 100	1660 aA	1581 bB	1504 Cc	1458 Fd
Rosemary 250	1672 aA	1550 cB	1502 Cc	1408 Dd
Rosemary 500	1684 aA	1557 bB	1500 Cc	1401 Dd
Rosemary 750	1680 aA	1604 bB	1564 Bc	1499 Dd
Rosemary 1000	1677 aA	1602 bB	1580 Bc	1491 bD
Oregano 250	1670 aA	1650 aB	1600 Ac	1573 aD
Oregano 500	1667 aA	1650 aB	1602 Ac	1586 aD
Oregano 750	1665 aA	1641 aB	1610 Ac	1580 aD
Oregano 1000	1660 aA	1653 aB	1624 Ac	1591 aD
Thyme 250	1681 aA	1594 bB	1541 Bc	1493 bD
Thyme 500	1674 aA	1590 bB	1583 Ac	1492 bD
Thyme 750	1676 aA	1602 bB	1598 Ac	1490 bD
Thyme 1000	1661 aA	1625 aB	1601 Ac	1499 bD

\*Samples containing essential oils and TBHQ, \*\* Sample without any added antioxidants

\*\*\*\* Means within with different small and capital letters are significantly different ( $p < 0.05$ ) in columns and rows, respectively.

- Algerian *Nigella sativa* extracted by microwave and hydrodistillation. *Flavour and Fragrance Journal*. 22(2): 148-153.
- [4] Burits, M. and F. Bucar. 2000. Antioxidant activity of *Nigella sativa* essential oil. *Phytotherapy Research*. 14(5): 323-328.
- [5] Gharachorlou, M. Ghavami, M. 2012. Oils and fats: Structures and chemical reactions. Islamic Azad University Publications.
- [6] Anbudhasan, P. Surendraraj, A. Karkuzhali, S and Sathishkumaran, S. 2014. Natural antioxidants and Its benefits. *International Journal of Food and Nutritional Sciences*. 3(6):225-236.
- [7] Attay-Salehi, E. Soleimanpour, N. 2019. Evaluation of the antioxidant effect of oregano essential oil on the oxidative stability of frying oil. *Journal of Food Industry Research*, 29(3): 1-11.
- [8] Kheradmandi, M. Ataye-Salehi, E and Esmaeilzadeh-Kenari, R. 2019. The effect of *Mentha Pulegium* extract on thermal stability of Canola oil. *JFST* 93(16): 155-162.
- [9] Shahsavari, N. Barzegar, M. Sahari, M and Naghdi-Badi, H. 2009. Evaluation of antioxidant activity of *Zataria multiflora* essential oil in soybean oil. *Quarterly Journal of Medicinal Plants* pp:56-68.
- [10] Afkhami-Sarai, E. Azadmard-Damirchi, S. Gharekhani, M. 2019. Oil extraction from black cumin seeds incorporated with Rosemary leaf by cold screw press and evaluation of some of its qualitative properties. *Journal of the food science and technology*.
- [11] Nasri, Z. 2011. Application and production methods of Rosemary extract and its antioxidants as additives in meat products, 20<sup>th</sup> National Congress of Food Science and Technology Tehran, Sharif Industry University.
- [12] Keramat, M. Golmakani, M, T. Lari, M, A. Alavi, N. Norouzi, M. Shekarforosh, Sh. 2017. Evaluation of oxidation stability of virgin olive oil using Rosemary essential oil. *Journal of Food Science and Technology* 60 (13):157-172.
- [13] Esmaili, M. Goli, A. Shaker-Ardakani, H, A. 2016. The effect of using peppermint essential oil (*Mentha piperita*) on the shelf life of pistachio oil. *Journal of Pistachio science and technology* 2: 94-106.
- [14] Lutterodt, H., M. Luther, M. Slavin, J.-J. Yin, J. Parry, J.-M. Gao and L. L. Yu. 2010. Fatty acid profile, Thymoquinone content,

نتایج همسو با این پژوهش در مورد کاهش مقدار تیموکینون در روغن سیاه دانه و نیز مخلوط روغن سیاه دانه-آفتابگردان در مدت نگهداری در دمای اتاق گزارش شده است [۲۰ و ۲۱]. سرعت پایین کاهش تیموکینون در نمونه های روغن حاوی اسانس های گیاهی می تواند مربوط به خاصیت آنتی اکسیدانی این ترکیبات باشد که با کاهش اکسیداسیون و تولید پروکسیدها از اکسیداسیون و تجزیه تیموکینون نیز جلوگیری می کند.

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به اینکه روغن سیاه دانه بسیار ناپایدار بوده و بلافاصله بعد از استخراج نیز دارای عدد پروکسید و اسیدیته بالایی دارد و از طرفی با توجه به تقاضای بالای مصرف آن در طب سنتی، آرایشی و بهداشتی و همچنین ارزش اقتصادی بالای آن، بنابراین استفاده از روش های برای حفظ کیفیت آن بسیار ضروری است. نتایج بررسی ها نشان داد که اسانس رزماری با غلظت ۷۵۰ppm در اغلب شاخص های مورد اندازه گیری (عدد پروکسید، پایداری اکسیداسیونی و مقدار تیموکینون) عملکرد بهتری نسبت به دیگر اسانس ها و آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ داشت. بنابراین، اسانس رزماری در مقدار مناسب به عنوان ترکیبی جایگزین برای آنتی اکسیدان سنتزی در پایداری سازی و نگهداری روغن سیاه دانه پیشنهاد گردد. البته نیاز است که مطالعات بیشتری در زمینه کنترل تشکیل اسیدهای چرب آزاد در این روغن انجام گیرد.

#### ۵- منابع

- [1] Ahmad, A., Husain, A., Mujeeb, M., Khan, S, A., Najmi, A. K., Siddique, N. A., Damanhour, Z. A., and Anwar, F. 2013. A review on therapeutic potential of *Nigella sativa*: a miracle herb. *Asian Pacific Journal trop. Biomedical* 3: 337-352.
- [2] Mazaheri, Y., Fekri, A. Torbati, M, A., Azadmard-Demirchi, S. 2019. A review of nutritional properties and useful properties of black seed oil, 2nd international congress and 25<sup>th</sup> national congress of food science and technology of Iran, Sari university of agricultural sciences and natural resources, science and science association Iranian food industry.
- [3] Benkaci-Ali, F., A. Baaliouamer, B. Y. Meklati and F. Chemat. 2007. Chemical composition of seed essential oils from

- officinalis* L.) extract, on lipid stability of plant-derived omega-3 fatty-acid rich oil. LWT-Food Science and Technology 89: 210-216.
- [19] Tarighati, H. Raftani-Amiri, Z. Esmailzadeh-Kenari, R. 2019. Evaluation of antioxidant effect of *Mentha pulegium* leaf extract on the oxidative stability of soybean oil. Journal of Food Science and Technology 92(16): 143-152.
- [20] Karaman, K. 2020. Characterization of *Saccharomyces cerevisiae* based microcarriers for encapsulation of black cumin seed oil: Stability of thymoquinone and bioactive properties. Food Chemistry 313: 126129.
- [21] Kiralan, M. Ustaş, M. Özyaydin, A, G and Özdemir, N. 2017. Blends of cold pressed black cumin oil and sunflower oil with improved stability: A study based on changes in the levels of volatiles, tocopherols and thymoquinone during accelerated oxidation conditions. Journal of Food Biochemistry. 41(1): e12272.
- oxidative stability, and antioxidant properties of cold-pressed black cumin seed oils. LWT-Food Science and Technology. 43(9): 1409-1413.
- [15] Ghosheh, O. A., Houdi, A, A. and Crooks, P, A. 1999. High performance liquid chromatographic analysis of the pharmacologically active quinones and related compounds in the oil of the black seed (*Nigella sativa* L.). Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 19(5): 757-762.
- [16] Azadmard-Damirch, S. 2015. Extraction and refining technology of vegetable oils. Amidi publisher. Tabriz, Iran.
- [17] Kiralan, M. 2014. Changes in Volatile Compounds of black Cumin (*Nigella Sativa* L.) seed oil during thermal oxidation. International Journal of Food Properties. 17(7): 1482-1489.
- [18] Wang, Y. Z., Fu, S. G., Wang, S. Y., Yang, D. J., Wu, Y. H. S., & Chen, Y. C. 2018. Effects of a natural antioxidant, polyphenol-rich rosemary (*Rosmarinus*





## Effect of Oregano, Thyme and Rosemary essential oils in comparison with tert-butyl hydroquinone on the quality characteristics of *Nigella Sativa* seed oil during storage

Soltani, R.<sup>1</sup>, Azadmard-Demirchi, S.<sup>2\*</sup>, Gharakhani, M.<sup>3</sup>, Torbati, M. A.<sup>4</sup>

1. Ph.D Student, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Tabriz Branch, Tabriz, Iran.
2. Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Tabriz Branch, Tabriz, Iran.
4. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Nutrition and Food Science, Tabriz University of Medical Sciences

### ARTICLE INFO

### ABSTRACT

#### Article History:

Received 2021/ 03/ 04

Accepted 2021/ 04/ 21

#### Keywords:

Natural antioxidant, Essential Oil,  
Thermal stability,  
*Nigella sativa*.

DOI: 10.52547/fsc.t.18.116.195

\*Corresponding Author E-Mail:  
sodeifazadmard@yahoo.com

Although synthetic antioxidants are effective in stabilizing oils against oxidation, because of their negative effects on the health of consumers, their use are being limited. Therefore, the use of natural antioxidants such as essential oils of some plants is increasing. In this study, the effect of three types of essential oils of oregano, thyme and rosemary as natural antioxidants at concentrations of 0 (control sample) 250, 500, 750 and 1000 ppm and synthetic antioxidant hydroquinone tertiary butyl (TBHQ) at a concentration of 100 ppm on the oil quality characteristics of *Nigella Sativa* seed oil (OSI index, peroxide value, acidity and thymoquinone content) were evaluated on the extraction days, 30, 60 and 90 days of storage. The results showed that the highest and lowest peroxide values were related to antioxidant-free oil (61.13 meqO<sub>2</sub>/kg oil) and oil containing 750 ppm rosemary essential oil (7.7 meqO<sub>2</sub> / kg oil), respectively. The results also showed that the oil samples did not differ significantly in terms of acidity ( $p < 0.05$ ). Thymoquinone as the active ingredient of the oil was better preserved in oils containing essential oils, so that the highest and lowest values were related to oils containing 750 ppm rosemary essential oil (1684 ppm) and oil without antioxidants (1230 ppm), respectively. In general, the results showed that rosemary essential oil at a concentration of 750 ppm instead of TBHQ can be used to stabilize black seed oil and maintain its properties.