مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی_پژوهشی

بهینه‌سازی عصاره‌های اتانولی پوست سبز گردو استخراج شده به روش ماکروویو و بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی آنها

مهناز شعبانیان[۱]، عباسعلی ساری[۲*]، امیر دارایی گرمه خانی[۳]

۱- کارشناسی ارشد، بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی، دانشکده پیرادامپزشکی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۲- استادیار، گروه بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی، دانشکده پیرادامپزشکی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده‌ی فنی و منابع طبیعی تویسرکان، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

اطلاعات مقاله

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۹۹ /۱۱/۲٤

تاریخ پذیرش: ۱٤۰۰/۰۱/۲۹

کلمات کلیدی:

آنتی اکسیدان طبیعی،

پوست سبز گردو،

عصاره،

ماکروویو.

DOI: 10.29252/fsct.18.06.23

* مسئول مکاتبات:

sari@basu.ac.ir

چکیده

اکسیداسیون روغن‌ها و چربی‌ها منجر به کاهش ارزش تغذیه‌ای و ویژگی‌های حسی آن‌ها می‌گردد. امروزه رویکرد جدیدی برای استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی نظیر اسانس‌ها و عصاره‌های گیاهی به عنوان جایگزینی مناسب برای آنتی‌اکسیدان‌های شیمیایی در مواد غذایی ایجاد شده است. در این مطالعه عصاره‌ی پوست سبزگردو با حلال اتانول (در غلظت‌های ۰ ، ۵۰ و ۱۰۰ درصد) در توان‌های مختلف ماکروویو (۹۰ ، ٤۵۰ و ۹۰۰ وات) و فواصل زمانی متفاوت (۱، ۸ و ۱۵ دقیقه) استخراج گردید و به منظور تعیین عصاره‌ی بهینه جهت افزودن به روغن، میزان کل ترکیبات فنولی و فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها به روش‌های قدرت احیاءکنندگی، مهار رادیکال فعال DPPH و ظرفیت آنتی‌اکسیدانی کل اندازه‌گیری شد. آنالیز داده‌ها نشان داد عصاره‌ی اتانولی ۵۳٪ (زمان استخراج ٦ دقیقه و توان مایکروویو ۷۰۰ وات) عصاره‌ی بهینه می‌باشند. سپس مقادیر مختلفی از عصاره‌ی بهینه (۱۰۰۰ ppm و ۶۰۰، ۲۰۰) به روغن سویا اضافه شد و در دمای ٦۵ درجه‌ی سانتی‌گراد طی۱٦ روز نگهداری گردید. پایداری اکسایشی تیمارهای مختلف با اندازه‌گیری عدد پراکسید، عدد TBA، عدد آنیزیدن، اندیس توتوکس و مقدار کل ترکیبات قطبی در روزهای ۰، ۸ و ۱٦ در مقایسه با تیمار حاوی ۲۰۰ ppm BHT مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت‌های مختلف از عصاره‌ی بهینه‌ی اتانولی پوست سبز گردو قادر به کاهش اکسیداسیون در تیمارهای مختلف می‌باشند (۰/۰۵ >p). غلظت ۱۰۰۰ ppm عصاره‌ی اتانولی از BHT مؤثرتر بود و تاثیر نامطلوبی بر رنگ، بو و طعم روغن نداشت. در نتیجه می‌توان از عصاره‌ی پوست سبز گردو به عنوان یک آنتی‌اکسیدان طبیعی و مؤثر جهت کاهش سرعت اکسیداسیون روغن سویا استفاده نمود.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

۱- مقدمه

روغن‌ها و چربی‌ها به عنوان ماده‌ی مغذی تأمین‌کننده‌ی انرژی، دارای ارزش غذایی بالایی هستند، روغن‌های مایع گیاهی در مقایسه با روغن‌های جامد به علت اشباعیت پایین مضرات کمتری دارند اما از آن‌جایی که روغن‌های غیراشباع بیشتر در معرض اُکسایش قرار می‌گیرند، فساد اکسیداتیو در روغن‌های مایع گیاهی بیشتر صورت می‌گیرد [۱].

اکسیداسیون روغن‌ها و چربی‌ها یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب موادغذایی در طول فرآوری و انبارمانی می‌باشد که موجب اثرات نامطلوب بر روی عطر، رنگ، ارزش‌غذایی و همچنین تولید ترکیبات سمی در مواد غذایی می‌گردد. یکی از مؤثرترین روش-های به تأخیر انداختن اکسیداسیون لیپیدها، به‌کارگیری آنتی-اکسیدان‌ها می‌باشد.

آنتی‌اکسیدان‌ها با مکانیسم‌های مختلفی مانند کنترل سوبستراها یا اکسیداسیون (لیپیدها و اکسیژن)، کنترل پروکسیدان‌ها و همچنین غیرفعال نمودن رادیکال‌های آزاد، عمل می‌نمایند [۲]. بدلیل اثرات جانبی نامطلوب آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی تمایل به استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی روبه افزایش است [۳].

برای جایگزینی آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی با آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی باید به دنبال استخراج ماده‌ای ارزان و با کارایی بالا بود. از آنجایی که سالانه مقادیر زیادی ضایعات گیاهی حین برداشت محصولات کشاورزی تولید می‌شود که در بیشتر مواقع بدون استفاده کنار گذاشته می‌شوند. در این پژوهش از ضایعات پوست سبز گردو که حاوی ترکیبات فنولی و آنتی‌اکسیدانی است به عنوان منبعی برای تولید آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی استفاده شده است. جهت استخراج ترکیبات مؤثر پوست سبز گردو، از روش استخراج به کمک امواج ماکروویو و غلظت‌های مختلف حلال اتانول استفاده گردید.

عصاره‌ی برگ و پوست سبز درخت گردو حاوی ۱۳ ترکیب فنولی شامل: هیدروکسی سینامیک اسیدها (اسیدکلروژنیک، اسید کافئیک، اسیدفرولیک و اسید سیناپیک)، هیدروکسی بنزوئیک اسیدها (اسید گالیک، اسید الاژیک، اسید پروتوکاتئیک، اسید سیرینژیک و اسید وانیلیک)، فلاونوئیدها (کاتکین، اپی‌کاتکین، میرستن) و ژوگلون یا جوگلون (۵ هیدروکسی ۱ و ٤ نفتوکینون) است که خاصیت ضد میکروبی دارد [٤].

در زمینه استفاده از ترکیبات گیاهی در جلوگیری از اکسیداسیون روغن ها تحقیقات زیادی صورت گرفته است که در ادامه مورد بحث قرار می گیرد. در مطالعه ای که مشیری و همکاران انجام دادند، عصاره دانه زنیان تحت شرایط مختلف استخراج با حلال اتانول در غلظت‌های (۰ ،۵۰ و۱۰۰٪)، مدت زمان استخراج (۰/۲۵، ۱۲ و ۲٤ ساعت) و دمای استخراج ۲۰ ،۵۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد تهیه شد. از عصاره‌های استخراجی در شرایط بهینه غلظت‌های مختلف (۰/۲، ۰/٤، و ۰/٦ درصد) تهیه و به روغن سویا بدون آنتی‌اکسیدان اضافه شد. تیمارهای مختلف در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ روز نگهداری شدند و هر روز شاخص‌های عدد اسیدی، عدد پراکسید و عدد تیوباربیتوریک اسید مربوط به هر کدام از تیمارها ارزیابی شد. در نهایت بهترین نتایج مربوط به BHT و غلظت‌های بالاتر عصاره‌های اتانولی بود [۵].

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

در این مطالعه گردوی تازه (دارای پوست سبز) از سطح شهر همدان خریداری شد، پوست‌های سبز آن جدا گردید و در فریزر (دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد. همچنین روغن سویای بکر (فاقد آنتی اکسیدان) از کارخانه‌ی روغن نگین نهاوند تهیه و تا شروع آزمایشات در فریزر (دمای ۱۸- درجه سانتی-گراد) نگهداری شد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- استخراج عصاره‌ی پوست سبز گردو با استفاده از ماکروویو

پوست سبز گردو قبل از یخزدایی توسط آسیاب (سانی، ایران) خرد شد و ۵ گرم از آن با ۵۰cc حلال (اتانول دارای غلظت‌های ۰، ۵۰ و۱۰۰درصد) داخل ارلن ۲۵۰

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

میلی‌لیتری (با نسبت ۱۰:۱) مخلوط شد. سپس نمونه‌ها طی زمان-های ۱، ۸ و ۱۵ دقیقه در داخل ماکروویو (مدل MWS-280GS اسماری ایران) (با توان‌های مختلف۹۰، ٤٥٠ و۹۰۰ وات) قرار داده شدند. جهت جلوگیری از اتلاف حلال توسط تبخیر، دهانه‌ی ارلن توسط پلیت شیشه‌ای مسدود گردید. عصاره-ها بعد از صاف کردن درون ظروف تیره در فریزر دمای ۱۸- درجه‌ی سانتی‌گراد نگهداری شدند [٦].

۲-۲-۱-۱- آزمون‌های ارزیابی عصاره

ارزیابی عصاره‌ها با استفاده از آزمون‌های میزان کل ترکیبات فنولی با استفاده از روش رنگ‌سنجی فولین سیوکالتو [۷]، اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی به روش قدرت احیاءکنندگی آهن سه ظرفیتی توسط روش ییلدریم و همکاران [۸]، اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی به روش به دام‌اندازی رادیکال DPPH طبق روش کُلِوا و همکاران [۹]، اندازه‌گیری فعالیت آنتی اکسیدانی به روش ظرفیت آنتی اکسیدانی کل با احیای مولیبدنوم (VI) به مولیبدنوم (V) طبق روش پریتو و همکاران [۱۰] انجام شد.

۲-۲-۲- نحوه‌ی آماده‌سازی نمونه‌های روغن حاوی عصاره جهت بررسی پایداری اکسایشی

پس از انجام آزمایش‌های مختلف روی عصاره‌های حاصل، بهترین شرایط استخراج برای عصاره با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین گردید و عصاره‌گیری در شرایط بهینه انجام شد. سپس از عصاره‌ی استخراجی در شرایط بهینه غلظت‌های مختلف (۱۰۰۰ ppm و ٦۰۰، ۲۰۰) تهیه و به روغن بدون آنتی‌اکسیدان اضافه شد. روغن‌های حاوی عصاره‌ها در شرایط اکسیداسیون نسبتاً سریع (آون با دمای ٦٥ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۱٦ روز نگهداری شدند و در روزهای صفر، ۸ و۱٦ شاخص‌های عدد پراکسید، عدد تیوباربیتوریک اسید، عدد آنیزیدین، عدد توتوکس و میزان کل ترکیبات قطبی آن‌ها مورد ارزیابی قرارگرفت. همچنین یک نمونه روغن بدون آنتی‌اکسیدان (نمونه شاهد) و یک نمونه روغن حاوی ۲۰۰ppm آنتی‌اکسیدان BHT نیز جهت مقایسه قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها با آنتی‌اکسیدان سنتزی تهیه و در شرایط مذکور نگهداری شد.

۲-۲-۱-۲- آزمون‌های ارزیابی پایداری اکسایشی روغن‌های حاوی عصاره‌ی پوست سبز گردو

ارزیابی روغن های حاوی عصاره توسط آزمون‌های تعیین عدد پراکسید طبق روش شانتا و دکر [۱۱]، اندازه‌گیری عدد تیوباربیتوریک اسید (TBA) بر اساس روش AOAC، اندازه-گیری مقدار کل ترکیبات قطبی طبق روش شولت و اِرهارد با کمی تغییر [۱۲]، اندازه‌گیری عدد پارا-آنیزیدین و محاسبه اندیس توتوکس به روش تادس و همکاران [۱۳] انجام گردید.

۲-۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری

بهینه‌سازی داده‌ها به روش سطح پاسخ در قالب طرح مرکب مرکزی (CCD)، رسم نمودارها (سه‌بعدی و الگوهای بهینه‌ی طرح) و به دست آوردن معادلات توسط نرم‌افزار Expert Design (نسخه‌ی ۱۱) انجام گرفت.

به منظور بهینه‌سازی شرایط استخراج عصاره‌ی پوست سبز گردو تحت تأثیر غلظت حلال، توان ماکروویو و زمان استخراج از روش سطح پاسخ استفاده گردید. به این منظور طرح مرکب مرکزی با ۳ سطح و ٦ تکرار در نقطه‌ی مرکزی برای بررسی تأثیر شرایط استخراج بر خواص آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ی حاصل مورد استفاده قرار گرفت (۱+، ۰، ۱-). در این تحقیق محدوده‌ی متغیرهای مستقل غلظت حلال مورد استفاده (X_1)، دمای استخراج (X_2) و توان ماکروویو (X_3) از آزمون‌های اولیه استنتاج گردید.

همچنین به منظور بهینه‌سازی پایداری حرارتی روغن خوراکی، تحت تأثیر شرایط مختلف فرآیند حرارتی نظیر غلظت عصاره‌ی پوست سبز گردو و زمان ذخیره‌سازی روغن از روش سطح پاسخ استفاده شد و به این منظور طرح مرکب مرکزی با ۳ سطح و ٥ تکرار در نقطه‌ی مرکزی برای بررسی تأثیر شرایط فرآیند حرارتی بر خواص کیفی و پایداری اکسیداتیو روغن نگهداری شده در دمای ٦٥ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد استفاده قرار گرفت و محدوده-ی متغیرهای مستقل غلظت عصاره‌ی پوست سبز گردو (X_1) و زمان ذخیره‌سازی روغن (X_2) از نتایج حاصل از آزمون‌های اولیه به دست آمد.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

Table 1 Independent variables and levels used to optimize the antioxidant properties of ethanolic extracts of walnut green peel under the influence of different extraction conditions

Independent variables	Levels and limits of variables		
	-1	0	+1
Extraction time (minutes)	0	8	15
Microwave power (watts)	90	495	900
Solvent concentration (v/v)	0	50	100

Table 2 Independent variables and surfaces used to optimize the thermal stability of edible oil, under the influence of different thermal process conditions

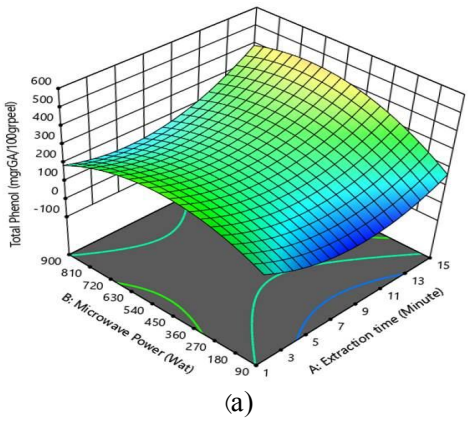
Independent variables	Levels and limits of variables		
	-1	0	+1
Oil storage time (days)	0	8	16
Concentration of Walnut green peel extract (ppm)	200	600	1000

۳- نتایج و بحث

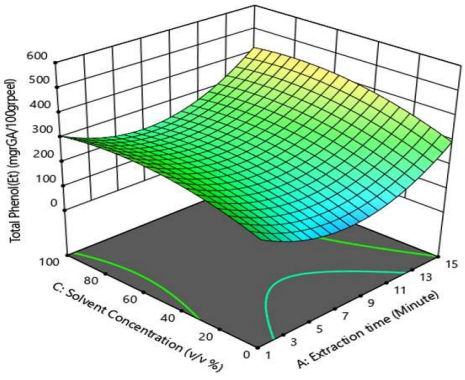
۳-۱- بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی و ترکیبات فنولی عصاره‌های استخراجی پوست سبز گردو

۳-۱-۱- ترکیبات فنولی کل عصاره‌های استخراجی

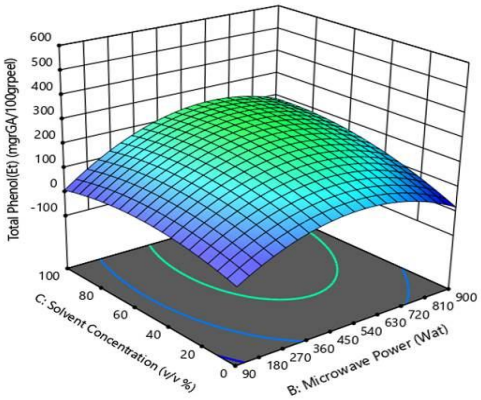
روند تغییرات ترکیبات فنولی کل در شکل (۱)، ارائه شده است. مطابق قسمت a شکل(۱) با افزایش توان ماکروویو، میزان ترکیبات فنولی کل عصاره‌ی اتانولی ابتدا با شیب نسبتاً تندی افزایش می‌یابد و سپس کاهش پیدا می‌کند علت این تغییر را این‌گونه می‌توان توجیه کرد که با افزایش توان ماکروویو تا حد متوسط (توان ٤٥٠ وات)، میزان گرمای مطلوب ایجاد شده موجب خروج راحت‌تر ترکیبات مؤثر از دیواره‌ی سلول‌های گیاهی و حلالیت بهتر این ترکیبات در حلال مورد استفاده جهت استخراج می‌گردد.



(a)



(b)



(c)

Fig 1 3D diagram of changes in the amount of total phenolic compounds (mg of Gallic acid per 100 g of walnut green skin) ethanolic extracts of walnut green skin (a) under the influence of extraction time (minutes) and microwave power (watts) at a concentration of 50 %, (b) under the influence of solvent concentration (v/v%) and extraction time at constant power of 495 watts, (c) under the influence of solvent concentration and microwave power at constant extraction time of 8 minutes.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

از طرفی افزایش دما منجر به افزایش انتقال جرم طی فرآیند استخراج می‌شود، بنابراین میزان ترکیبات فنولی کل عصاره افزایش می‌یابد اما در توان‌های بالای ماکروویو به علت بالا رفتن دمای استخراج پایداری ترکیبات فنولی به علت تجزیه‌ی آنزیمی یا تجزیه‌ی حرارتی تحت تأثیر قرار می‌گیرد و یا در اثر تبخیر، مقدار ترکیبات فنولی کاهش می‌یابد. این نتایج با نتایج پژوهشی که رضایی و همکاران (۲۰۱۵) [۱٤] بر روی پوست سبز گردو انجام داده‌اند مطابقت دارد. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش توأم زمان استخراج و توان ماکروویو میزان ترکیبات فنولی کل روند نزولی را طی می‌کند که می‌تواند به دلیل از بین رفتن ترکیبات فنولی کل بر اثر نگهداری طولانی مدت نمونه‌ها در دمای بالا باشد. که نتایج این تحقیق با نتایج حاصل از تحقیق بِس‌بِس و همکاران (۲۰۰٤) [۱۵] مطابقت دارد. این محققین اثر تخریبی دماهای بالا بر ترکیبات فنولی خرما را گزارش نمودند.

همچنین مطابق قسمت b شکل (۱) در توان ثابت ماکروویو (٤۹۵ وات) با افزایش غلظت حلال اتانول (غلظت‌های بالاتر از۵۰٪) میزان ترکیبات فنولی کل روند نزولی جزئی را طی می‌کند. به طوری که میزان ترکیبات فنولی کل برای عصاره‌ی اتانولی۵۰٪، ۵۳۲/٦۳ (میلی‌گرم اسید گالیک در ۱۰۰ گرم پوست سبز گردو) می‌باشد. که علت را می‌توان قطبیت کمتر اتانول خالص نسبت به مخلوط اتانول و آب دانست زیرا حلال‌های قطبی توانایی بالاتری برای استخراج ترکیبات فنولی از ساختار سلولی گیاهان دارند و کارایی استخراج با مایکروویو زمانی که ترکیب‌های هدف یا حلال غیرقطبی باشند و یا زمانی که آن‌ها فرار باشند، خیلی‌کم و ضعیف است [۱٦]. چن و همکاران (۲۰۱٦) [۱۷] بیان کردند که وجود مقدار کمی آب در حلال استخراجی نفوذ حلال را به درون بافت‌های گیاهی آسان کرده و باعث حرارت‌دهی بهتر ماده گیاهی می‌شود. این امر به نوبه خود انتقال جرم اجزای فعال به درون حلال استخراجی را افزایش می‌دهد.

همانطور که در قسمت c شکل (۱) مشاهده می‌شود در زمان ثابت استخراج با افزایش توان ماکروویو میزان ترکیبات فنولی کل عصاره‌های اتانولی ابتدا دارای روند صعودی و سپس دارای روند نزولی می‌باشد. علت آن است که اعمال دمای بالا به راحتی می‌تواند اجزای گیاهی را تخریب کند و ترکیبات گیاهی را از این طریق وارد محیط نماید به همین دلیل با افزایش توان ماکروویو و به تبعیت از آن افزایش دمای استخراج، میزان ترکیبات فنولی استخراج شده روند صعودی دارد اما در توان‌های بالای ماکروویو به علت حساس بودن ترکیبات فنولی به دمای بالا، ترکیبات فنولی آسیب می‌بینند و این روند نزولی می‌گردد. همچنین مشاهده می‌شود که در زمان ثابت استخراج با افزایش غلظت حلال میزان ترکیبات فنولی کل دارای روندی تقریباً افزایشی و توأم با کاهش جزئی است که علت آن تفاوت در قطبیت حلال‌ها است.

عصاره‌های آبی دارای کمترین میزان ترکیبات فنولی کل می‌باشند. پایین‌تر بودن مقدار ترکیبات فنولی استخراج شده با حلال آب در امواج مایکروویو به این علت است که آب ثابت دی‌الکتریک بالایی دارد و در نتیجه گرمای زیادی را جذب می‌کند اما فاکتور اتلاف آن پایین است و در نتیجه گرمای کمتری را به محیط می‌دهد که این امر موجب پدیده‌ی گرم شدن بیش از حد و در نتیجه تخریب گرمایی بعضی از ترکیبات فنولی می‌شود [۱۸].

همچنین استفاده از آب به عنوان حلال استخراج، یک محیط کاملاً قطبی ایجاد می‌کند که در آن برخی از ترکیبات فنولی با درجه‌ی قطبیت پایین‌تر به میزان کمتری استخراج می‌شوند اما افزودن آب به حلال‌های آلی با تشکیل یک محیط نسبتاً قطبی همراه بوده و بنابراین از استخراج مقادیر و انواع بیشتری از ترکیبات فنولی در این شرایط اطمینان حاصل می‌گردد. علاوه بر این عصاره‌ی آبی حاوی مقادیر زیادی از ناخالصی‌هایی نظیر اسیدهای آلی، پروتئین و قندهای محلول می‌باشد که می‌توانند در تشخیص و تعیین مقدار ترکیبات فنولی تداخل ایجاد نمایند [۱۹]. زمان و حرارت (توان ماکروویو) در استخراج، از پارامترهای مهمی برای بهینه‌سازی کاهش مصرف انرژی برای جداشدن از ماتریکس و ورود به حلال را دارند [۲۰]. در پژوهش حاضر نتایج حاصل از تجزیه‌ی واریانس داده‌های حاصل از اندازه‌گیری میزان ترکیبات فنولی کل برای عصاره‌ی اتانولی با مدل آماری درجه‌ی دوم در سطح آماری ۵٪ معنی‌دار شد. معادله‌ی درجه‌ی دوم مدل آماری جهت محاسبه‌ی میزان ترکیبات فنولی کل عصاره‌ی اتانولی در رابطه ی (۱) آورده شده است، در این معادله، A: زمان استخراج (دقیقه)، B: توان ماکروویو (وات) و C: غلظت حلال(v/v) می‌باشد.

رابطه ی (۱)

$$Y1= +132.04581- 49.99852* A+0.67811* B+2.00165* C+0.019938* A* B+0.033288* A* C+0.001725* B* C+2.78459* A^2-0.000795* B^2-0.02118* C^2$$

۳-۱-۲- خاصیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH عصاره‌ی اتانولی پوست سبزگردو

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

روند تغییرات خاصیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH، عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو تحت تأثیر شرایط مختلف استخراج (زمان‌ها، توان‌های مختلف ماکروویو و غلظت‌های مختلف حلال) در شکل (۲) ارائه شده است.

همان طور که در قسمت a شکل (۲) مشاهده می‌شود، در غلظت ثابت (۵۰٪) حلال اتانول با افزایش زمان استخراج، فعالیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH عصاره‌های اتانولی دارای روند نزولی می‌باشد. به طوری که در غلظت ثابت اتانول، فعالیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال DPPH برای عصاره‌ی اتانولی استخراج شده در زمان ۸ دقیقه و توان ٤٩٥ وات ماکروویو ۳٤۸/۹ ٪ و برای عصاره‌ی استخراج شده با همین توان ماکروویو در زمان ۱۵ دقیقه ۲۷٤/۰۸٪ می‌باشد. مطابق شکل بالاترین میزان قدرت مهارکنندگی رادیکال فعال DPPH عصاره-ی اتانولی در محدودهی توان‌های ماکروویو بالاتر از٤٩٥ وات و در زمان‌های بیشتر از ۸ دقیقه مشاهده شد.

اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد. چون عصاره‌ها دارای ترکیبات فنولی مختلف هستند، بنابراین در هر روش تعدادی از آن‌ها مورد شناسایی قرار می‌گیرد. تفاوت در فعالیت آنتی‌اکسیدانی روش‌های مختلف (روش فولین سیوکالتو، سنجش مهار DPPH، سنجش فعالیت آنتی‌اکسیدانی کل و نیروی احیاءکنندگی) به اندازه‌ی زیادی، به طبیعت آب‌دوست و آب‌گریز ترکیبات فنولی موجود و نسبت آن‌ها وابسته می‌باشد. آزمون اندازه گیری میزان مهارکنندگی رادیکال DPPH به طور اساسی فعالیت آنتی‌کسیدانی ترکیبات فنولی محلول در آب را سنجش می‌کند. بنابراین وقتی دو عصاره در روش DPPH نتایج مشابهی دارند نشان‌هنده‌ی این است که مقدار مولکول‌های آب‌دوست مشابه دارند [۲۱].

از آنجا که رابطه‌ی مستقیمی بین فعالیت گیرندگی رادیکال با میزان ترکیبات فنولی در میوه‌ها وجود دارد [۲۲, ۲۳]. بنابراین با افزایش مقدار ترکیبات فنولی کل عصاره‌های استخراج شده انتظار میرود که درصد مهارکنندگی رادیکال فعال DPPH عصاره‌ها افزایش یابد ولی در تحقیق حاضر (در برخی از موارد) علی‌رغم افزایش مقدار ترکیبات فنولی تحت تأثیر افزایش دما (در پی افزایش توان ماکروویو) و زمان استخراج، با افزایش دما و زمان استخراج، میزان قدرت مهارکنندگی رادیکال فعال DPPH عصاره‌های حاصل کاهش یافت که با نتایج سایر محققین متفاوت است که علت آن را می‌توان تفاوت در شرایط و روش استخراج عصاره‌ها تلقی نمود.

در قسمت b شکل (۲) مشاهده می‌شود که در توان ثابت ماکروویو عصاره‌ی اتانولی۵۰٪ دارای بیشترین (٤۱۱/۷۸٪) میزان فعالیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH می‌باشد و با افزایش غلظت حلال اتانول (غلظت‌های بالاتر از۵۰٪) فعالیت DPPH عصاره‌ی اتانولی دارای روند نزولی می‌باشد به طوری که مقدار فعالیت رادیکال DPPH برای عصاره‌ی اتانولی ۱۰۰٪، ۲۱۸/۸۵٪ می‌باشد. این نتایج با نتایج مطالعه‌ای فرناندز و همکاران (۲۰۱۳) [۲٤] مطابقت دارد. آنان اعلام کردند که عصاره‌ی اتانولی ۵۰٪ پوست سبز گردو دارای بالاترین فعالیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH و بالاترین قدرت احیاءکنندگی است.

مطابق قسمت c شکل (۲) در زمان ثابت استخراج (۸ دقیقه)، فعالیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH عصاره‌ی اتانولی با افزایش توان ماکروویو افزایش می‌یابد به طوری که درصد مهار رادیکال فعال DPPH عصاره‌ی اتانولی ۵۰٪ در توان ٤۹۵ وات،۳٤۸/۹٪ و در توان ۹۰۰ وات ۵۳ /۳۸٤٪ می‌باشد. همچنین مطابق شکل در زمان ثابت استخراج با افزایش غلظت حلال (غلظت‌های بالاتر از ۵۰٪) فعالیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH عصاره‌ی اتانولی کاهش می‌یابد که علت آن کاهش میزان ترکیبات فنولی استخراج شده تحت همین شرایط می‌باشد. همچنین مطابق شکل، افزایش غلظت حلال اتانول (غلظت‌های بالاتر از۵۰٪) موجب کاهش فعالیت مهارکنندگی رادیکال DPPH عصاره‌ی اتانولی می‌گردد.

نتایج تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان داد غلظت حلال تأثیر معنی‌داری بر میزان مهار رادیکال‌های آزاد داشت. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری میزان فعالیت آنتی‌اکسیدانی مهار رادیکال فعال DPPH برای عصاره‌ی اتانولی با مدل آماری درجه‌ی دوم در سطح آماری ۵٪ معنی‌دار بودند. معادله‌ی درجه‌ی دوم برای محاسبه‌ی درصد مهارکنندگی رادیکال DPPH عصاره‌ی اتانولی در رابطه‌ی (۲) آورده شده است.

رابطه ی (۲)

$$Y2= +119.03260-6.19474*A+0.414722*B+5.60414*C-0.001747*A*B-0.085262*A*C-0.001095*B*C+0.464915*A^2-0.000282*B^2-0.044054*C^2$$

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

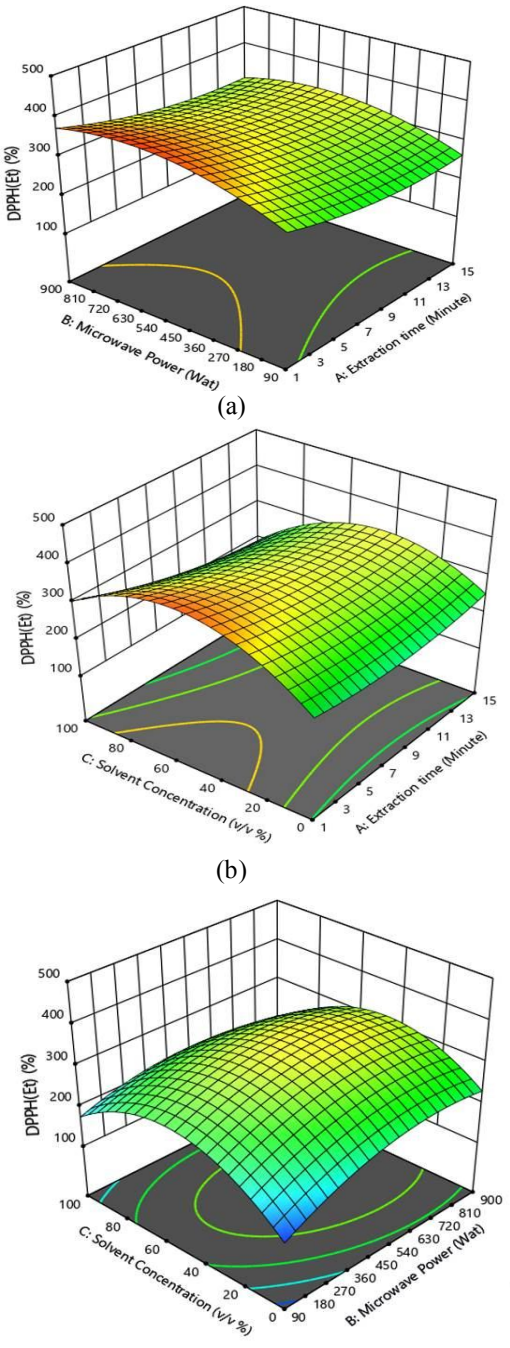


Fig 2 3D diagram of Changes in the antioxidant properties of DPPH activated radical inhibition (%) ethanolic extracts of walnut green skin (a) under the influence of extraction time (minutes) and microwave power (watts) at a concentration of 50 %, (B) under the influence of solvent concentration (v/v%) and extraction time at constant power of 495 watts, (c) under the influence of solvent concentration and microwave power at constant extraction time of 8 minutes.

۳-۱-۳- قدرت احیاءکنندگی عصارهی اتانولی

روند تغییرات قدرت احیاءکنندگی عصارهی اتانولی پوست سبز گردو تحت تأثیر شرایط مختلف استخراج (زمانها، تواناهای مختلف ماکروویو و غلظتهای مختلف حلال) در شکل(۳) ارائه شده است.

همان طور که در قسمت a شکل (۳) مشاهده میشود در غلظت ثابت (۵۰٪) حلال اتانول با افزایش توأم زمان استخراج و توان ماکروویو قدرت احیاءکنندگی عصارهی اتانولی کاهش مییابد. به طوری که میزان قدرت احیاءکنندگی در زمان ۸ دقیقه و توان ۹۰۰ وات برای عصارهی اتانولی در غلظت ثابت ۲۸۰/۵ (میلیگرم اسید گالیک در ۱۰۰ گرم پوست سبز گردو) میباشد.

افزایش میزان قدرت احیاءکنندگی با افزایش زمان و توان ماکروویو نیز میتواند به علت افزایش میزان ترکیبات فنولی کل عصارهها تحت شرایط استخراج طولانی مدت با دمای بالا باشد [۲۱].

باتوجه به قسمت b شکل (۳) در توان ثابت (۴۹۵ وات) با افزایش غلظت حلال و زمان استخراج، قدرت احیاءکنندگی عصارهی اتانولی دارای روند نزولی میباشد، علت آن است که میزان ترکیبات فنولی عصارههای استخراجی با افزایش غلظت حلال اتانول روند نزولی داشت. طبق مطالعاتی که بنزی و زتو در سال ۱۹۹۹ [۲۲]. و گائو و همکاران در سال ۲۰۰۰ [۲۳]. انجام دادند قدرت احیاءکنندگی رابطهی مستقیمی با میزان ترکیبات فنولی دارد، هر چند طبق مطالعهای که ییلدریم و همکاران در سال ۲۰۰۱ [۸] انجام دادند مشاهده کردند که این رابطه همیشه خطی نمیباشد. در کل ویژگیهای احیاءکنندگی با حضور ترکیبات اهداءکنندهی الکترون همراه است. به عبارتی با افزایش میزان ترکیبات فنولی موجود در عصارهها قدرت احیاءکنندگی آنها افزایش مییابد [۲۵]. مطابق قسمت c شکل (۳) در زمان ثابت استخراج (۸ دقیقه) با افزایش غلظت حلال اتانول، قدرت احیاءکنندگی عصارهی اتانولی دارای روند نزولی میباشد که علت آن میتواند کاهش میزان ترکیبات فنولی استخراج شدهی عصارهی اتانولی در غلظتهای بالا (بیش از ۵۰٪) باشد. همچنین مشاهده میشود که در زمان ثابت با افزایش توان ماکروویو قدرت احیاءکنندگی عصارهی اتانولی افزایش مییابد به طوری که میزان قدرت احیاءکنندگی در زمان ثابت استخراج برای عصارهی اتانولی ۵۰٪ در توانهای ۴۹۵ و ۹۰۰ وات به ترتیب ۲۶۷/۸ و ۲۸۰/۰۵ (میلیگرم اسید گالیک در ۱۰۰ گرم پوست سبز گردو) به دست آمد. همچنین عصارههای آبی در شرایط مختلف

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

استخراج به علت ترکیبات فنولی پایین‌تر از قدرت احیاءکنندگی کمتری نسبت به عصاره‌های اتانولی برخوردار بودند.

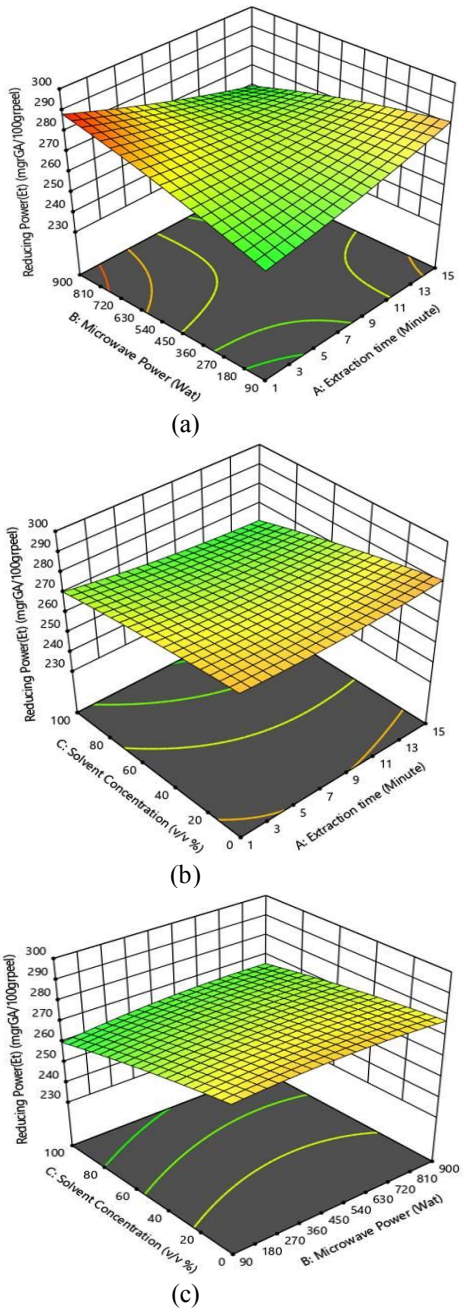


Fig 3 3D diagram of Reducing power changes (mg Gallic acid per 100 g of walnut green skin) Ethanol extracts ethanolic extracts of walnut green skin (a) under the influence of extraction time (minutes) and microwave power (watts) at a concentration of 50 %, (B) under the influence of solvent concentration (v/v%) and extraction time at constant power of 495 watts, (c) under the influence of solvent concentration and microwave

داده‌های حاصل از اندازه‌گیری میزان قدرت احیاءکنندگی عصاره‌ی اتانولی با مدل آماری درجه‌ی دوم در سطح ۵٪ معنی‌دار بودند. معادله‌ی درجه‌ی دوم جهت محاسبه‌ی قدرت احیاءکنندگی عصاره‌ی اتانولی از رابطه ی (۳) استفاده شد.

رابطه ی (۳)

$$Y3= +261.70533-1.70825*A+0.045122*B-0.084243*C- 0.004273* A* B+0.007432* A* C+0.00076* B* C+0.030974* A^2-0.000012* B^2-0.000418* C^2$$

۳-۱-٤- خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی

روند تغییرات خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌های اتانولی پوست سبز گردو تحت تأثیر شرایط مختلف استخراج (زمان‌ها، توان‌های مختلف ماکروویو و غلظت‌های مختلف حلال) در شکل (٤) ارائه شده است.

همان‌طور که در قسمت a شکل (٤) مشاهده می‌شود در غلظت ثابت حلال اتانول با افزایش هر یک از متغیرهای زمان استخراج یا توان ماکروویو خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی روندی صعودی را طی می‌کند اما با افزایش توأم زمان استخراج و توان ماکروویو خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی کاهش می‌یابد علت آن است که نگهداری طولانی مدت عصاره‌ها در توان‌های بالای ماکروویو موجب تخریب و آسیب ترکیبات فنولی و کاهش خواص آنتی‌اکسیدانی آن‌ها می‌گردد. عصاره‌ی اتانولی (غلظت ۵۰٪) استخراج شده در زمان ۸ دقیقه و توان ۹۰۰ وات دارای بیشترین (۵/۱۵) خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل می‌باشد و این به آن مفهوم است که جهت بهبود خواص آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی باید از زمان متوسط و کمتری در استخراج به کمک توان‌های بالای ماکروویو، استفاده نمود. قسمت b شکل (٤) نشان می‌دهد که در توان ثابت ماکروویو با افزایش زمان استخراج خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی روند نسبتاً ثابتی دارد و با افزایش توان ماکروویو خاصیت آنتی اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی در توان‌های بالا (بیشتر از ٤۹۵ وات) دارای روند نزولی می‌باشد که علت آن تغییر میزان ترکیبات فنولی در این شرایط استخراج عصاره می‌باشد. همان‌طور که در قسمت c شکل (٤) مشاهده می‌شود در زمان ثابت استخراج (۸ دقیقه)، با افزایش توان ماکروویو خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی دارای روندی صعودی به سمت ثابت می باشد و با افزایش غلظت حلال اتانول خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی ابتدا دارای روند صعودی و سپس در غلظت‌های بالاتر از ۵۰٪ دارای روندی نسبتاً نزولی می‌باشد.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

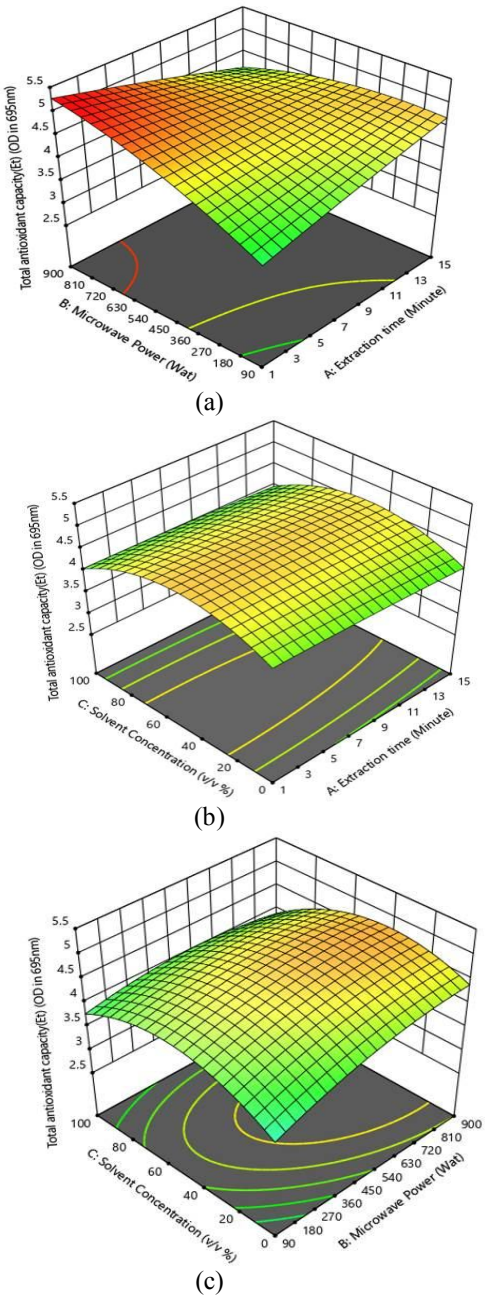


Fig 4 3D diagram of Total antioxidant properties changes (mg gallic acid per 100 g of walnut green skin) Ethanol extracts ethanolic extracts of walnut green skin (a) under the influence of extraction time (minutes) and microwave power (watts) at a concentration of 50 %, (b) under the influence of solvent concentration (v/v%) and extraction time at constant power of 495 watts, (c) under the influence of solvent concentration and microwave power at constant extraction time of 8 minutes.

داده‌های حاصل از اندازه‌گیری خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل عصاره‌ی اتانولی با مدل آماری درجه‌ی دوم در سطح آماری ۵٪ معنی‌دار بودند. معادله‌ی درجه‌ی دوم جهت محاسبه‌ی خاصیت آنتی‌اکسیدانی از رابطه ی (٤) استفاده شد.

رابطه ی (٤)

$$Y4= +2.69242+0.088425 * A+0.003691 * B+0.0262 * C-0.000179 * A * B+ 0.00003 * A* C – (8.07963 E – 0.6) * B * C – 0.000497 * A^2 – (1.23069 E- 0.6) * B^2 – 0.000234 * C^2$$

در این معادله، A: زمان استخراج (دقیقه)، B: توان ماکروویو (وات)، C: غلظت حلال(v/v) و E: ضریب تصحیح می‌باشد.

۳-۲- بهینه‌سازی فرآیند استخراج عصاره از پوست سبز گردو تحت شرایط مختلف استخراج با حلال

بعد از آنالیز داده‌ها توسط نرم‌افزار Design Expert (نسخه‌ی ۱۱)، این نرم‌افزار مدلی را جهت استخراج عصاره‌ی بهینه‌ی اتانولی ارائه داد (شکل۵). عصاره‌ی اتانولی مطابق شرایط ذکر شده در مدل (با رُند کردن اعداد برخی از متغیرها) استخراج شد. از آنجا که در فرآیندهای استخراج هدف دستیابی به بالاترین فعالیت آنتی‌اکسیدانی و حفظ ترکیبات فعال و به حداقل رساندن خسارت حرارتی در زمان‌های طولانی استخراج می‌باشد جهت اطمینان از بهینه بودن عصاره‌های بهینه استخراج شده شاخص-های ترکیبات فنولی کل، خاصیت مهار رادیکال فعال DPPH، قدرت احیاءکنندگی و خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل برای آن‌ها مورد ارزیابی قرارگرفت.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

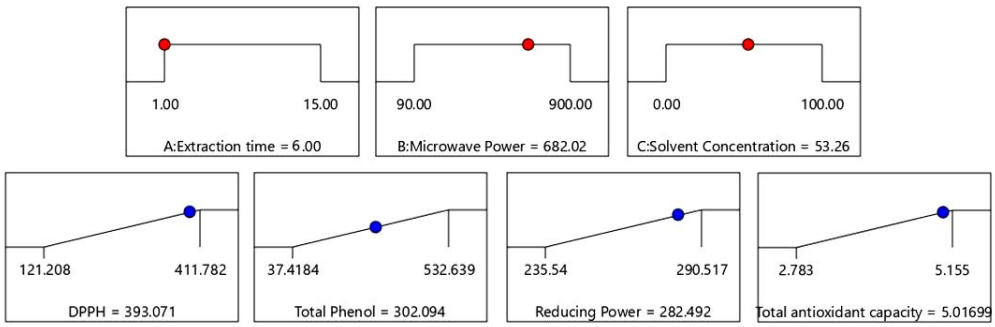


Fig 5 Results of optimization of extraction of walnut green extract using ethanol solvent

Table 7 Conditions for extracting the optimal ethanolic extract

Concentration (v/v %)	Extraction time (minutes)	Microwave (watts)
53	6	700

Table 8 Data obtained from the measurement of the evaluated indicators of the optimal ethanolic extract

Total antioxidant properties	Reducing power (mgGA/100gr)	DPPH (%)	The amount of total phenolic compounds (mgGA/100gr)
3.025	282.35	156.19	564.7

جهت مقایسه‌ی داده‌های به دست آمده از آزمون‌های انجام شده بر روی عصاره‌ی اتانولی با داده‌های پیش‌بینی شده برای همین آزمون‌ها توسط نرم‌افزار (شکل۵)، از درون‌یابی نقطه‌ای استفاده شد. نتایج حاصل از درون‌یابی نقطه‌ای شاخص‌های مورد ارزیابی عصاره‌ی اتانولی به صورت درصد، در جدول (۹) آورده شده است.

Table 9 - Results of point interpolation of the evaluated indicators of ethanolic extract

Index evaluation	Total antioxidant properties	Reducing power	DPPH	The amount of total phenolic compounds (mgGA/100gr)
Percentage of interpolation	60.03	99.94	39.73	53.49

۳-۳- پایداری اکسایشی روغن بدون آنتی-اکسیدان طی شرایط اکسیداسیون تسریع یافته تحت تأثیر عصاره‌ی استخراجی

۳-۳-۱- اثر افزودن عصاره‌ی استخراجی بر عدد پراکسید نمونه‌های روغن بدون آنتی‌اکسیدان

نمودار سه بعدی تغییرات میزان عدد پراکسید نمونه‌های روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو تحت تأثیر غلظت عصاره (ppm) و مدت زمان نگهداری (روز) در دمای ٦٥ درجه‌ی سانتی‌گراد، در شکل (٦) ارائه شده‌است.

همانطور که در شکل (٦a) مشاهده می‌شود با افزایش زمان نگهداری نمونه‌های روغن حاوی غلظت‌های عصاره‌ی اتانولی، میزان عدد پراکسید نمونه‌ها تا روز ١٦ ذخیره‌سازی روند صعودی یکنواختی را طی می‌کند که علت آن جلوگیری از تسریع اکسیداسیون روغن توسط غلظت‌های مختلف از عصاره‌ی پوست سبز گردو می‌باشد، در این بین شاخص عدد پراکسید روغن حاوی ppm١٠٠٠ عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو (در روز ٨ نگهداری)، از نمونه‌ی روغن حاوی ppm٢٠٠ آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT پایین‌تر بود که علت آن می‌تواند وجود ترکیبات آنتی‌اکسیدانی مؤثر بیشتر در عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو باشد. همچنین مطابق شکل (٦a) بعد از روز ١٦ شاخص عدد پراکسید روندی ثابت به سمت نزولی را طی می‌نماید. که علت این امر می‌تواند تجزیه‌ی هیدروپراکسیدها و تبدیل شدن آن‌ها به محصولات ثانویه‌ی اکسیداسیون باشد. این نتایج با گزارشی که رضایی ارمی و همکاران (١٣٩١) [٢١]جهت مؤثر بودن غلظت-

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

های ppm ۱۰۰۰ عصاره‌های اتانولی و متانولی پوست سبز گردو بر پایداری روغن سویا اعلام نمودند مطابقت دارد. همچنین آن‌ها اعلام کردند که غلظت ppm۱۰۰۰ عصاره‌ی اتانولی یا متانولی پوست سبز گردو عملکردی بهتر از آنتی‌اکسیدان سنتزی BHA در جلوگیری از تسریع اکسیداسیون روغن سویا دارد.

۳-۳-۲- اثر افزودن عصاره‌ی استخراجی بر عدد TBA نمونه‌های روغن بدون آنتی‌اکسیدان

نمودار سه بعدی تغییرات عدد TBA تحت تأثیر غلظت عصاره (ppm) و مدت زمان نگهداری(روز) در دمای ٦٥ درجه‌ی سانتی‌گراد، در شکل (٦b) ارائه شده‌است. مطابق شکل با افزایش زمان نگهداری، عدد TBA نمونه‌های روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو روندی صعودی را طی می‌کند. از آن‌جا که مالون آلدئید از تجزیه‌ی هیدروپراکسیدها حاصل می‌گردد، بنابراین در روزهای ابتدایی مقدار تیوباربیتوریک اسید پایین است، اما بعد از گذشت زمان که مقدار محصولات اولیه اکسیداسیون افزایش می‌یابد و شروع به تجزیه شدن می‌نماید، مقدار این اندیس افزایش می‌یابد [۲۱]. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت عصاره‌ی اتانولی افزوده شده به روغن میزان عدد TBA روغن حین نگهداری کاهش پیدا می‌کند. بیشترین کاهش عدد TBA (۲۳/٥) روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی در روز ١٦ ذخیره‌سازی مربوط به نمونه روغن حاوی غلظت ppm ۱۰۰۰ عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو می‌باشد که این مقدار از عدد TBA نمونه روغن حاوی ppm ۲۰۰، BHT (۳۷/٥) در روز ١٦ ذخیره سازی نیز کمتر می‌باشد. همچنین در روز ١٦، عدد TBA تمامی روغن‌های فرموله شده با عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو از عدد TBA روغن حاوی ppm۲۰۰، BHT کمتر بود. این نتایج با نتایج پژوهشی که دولت آبادی و همکاران (۱۳۹۳) [٢٦] به دست آوردند مطابقت دارد، آنان اعلام کردند که عصاره‌ی اتانولی ۵۰٪ پوست سبز گردوی مناطق شمال ایران دارای خواص آنتی‌اکسیدانی بالاتری نسبت به سایر عصاره‌های استخراج شده از پوست گردو می‌باشد.

۳-۳-۳- اثر افزودن عصاره‌ی استخراجی بر میزان کل ترکیبات قطبی نمونه‌های روغن بدون آنتی‌اکسیدان

نمودار سه بعدی تغییرات میزان کل ترکیبات تحت تأثیر غلظت عصاره (ppm) و مدت زمان نگهداری(روز) در دمای ٦٥ درجه-ی سانتی‌گراد، در شکل (٦c) ارائه شده‌است. مطابق شکل با افزایش زمان نگهداری، میزان کل ترکیبات قطبی نمونه‌های روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو روندی صعودی را طی می‌کند. مطابق این شکل با افزایش غلظت عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو در روغن، شیب افزایشی میزان کل ترکیبات قطبی، کاهش می‌یابد. میزان کل ترکیبات قطبی روغن حاوی ppm ٦۰۰ عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو (۸۲ میلی‌گرم در ۱۰۰ گرم روغن)، کمتر از میزان کل ترکیبات قطبی روغن حاوی ppm۲۰۰، BHT (۸۸ میلی‌گرم در ۱۰۰ گرم روغن) می‌باشد.

۳-۳-٤- اثر افزودن عصاره‌ی استخراجی بر عدد پارا-آنیزیدین نمونه‌های روغن بدون آنتی‌اکسیدان

نمودار سه بعدی تغییرات عدد پارا آنیزیدین تحت تأثیر غلظت عصاره (ppm) و مدت زمان نگهداری(روز) در دمای ٦٥ درجه-ی سانتی‌گراد، در شکل (٦d) ارائه شده‌است. طبق شکل با افزایش زمان نگهداری، عدد پارا-آنیزیدین نمونه‌های روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو دارای روند صعودی می‌باشد. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو در روغن (غلظت‌های بالاتر از ppm ٦۰۰)، شیب افزایشی عدد پارا-آنیزیدین نمونه‌های روغن، کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد عدد پارا-آنیزیدین روغن حاوی ppm ۱۰۰۰ عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو (۱۳/۳) کمتر از عدد پارا-آنیزیدین روغن حاوی ppm ۲۰۰، BHT (۱۳/٤) می‌باشد.

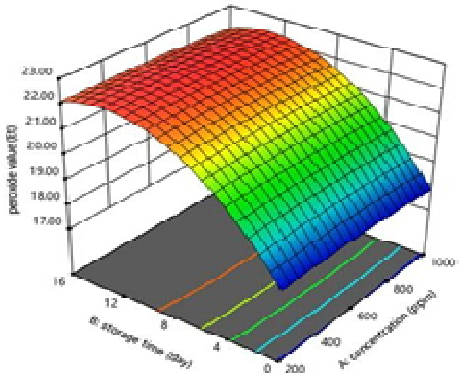
۳-۳-٥- اثر افزودن عصاره‌ی استخراجی بر اندیس توتوکس نمونه‌های روغن بدون آنتی‌اکسیدان

نمودار سه بعدی تغییرات اندیس توتوکس نمونه‌های روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو تحت تأثیر غلظت عصاره (ppm) و مدت زمان نگهداری (روز) در دمای ٦٥ درجه‌ی سانتی‌گراد، در شکل (٦e) ارائه شده‌است. همان‌طور که در شکل (٦e) مشاهده می‌شود با افزایش زمان نگهداری، اندیس توتوکس نمونه‌های روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو افزایش می‌یابد. مطابق شکل با افزایش غلظت عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو در روغن (غلظت‌های بالاتر از ppm ٦۰۰)، شیب افزایشی اندیس‌توتوکس نمونه‌های روغن، کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد اندیس‌توتوکس روغن حاوی ppm ۱۰۰۰

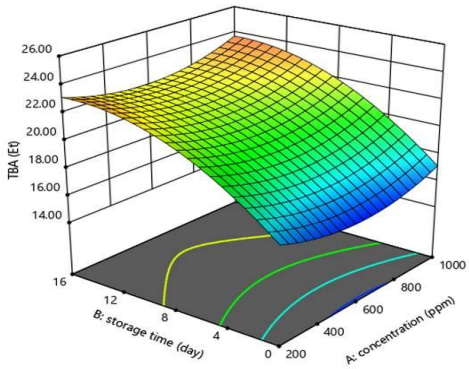
[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

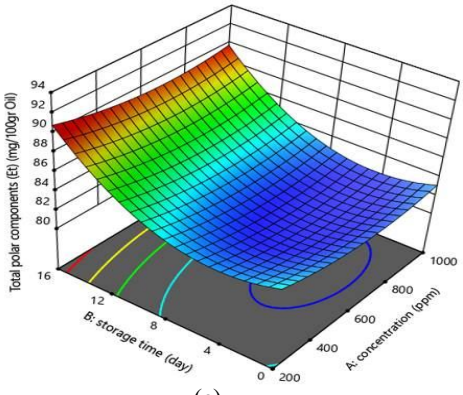
عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو (۵۶/۵) کمتر از اندیس‌توتوکس روغن حاوی ppm ۲۰۰، BHT (۵۸) می‌باشد. بنابراین با افزایش غلظت عصاره‌ها در روغن میزان تولید محصولات ثانویه‌ی اتواکسیداسیون کاهش می‌یابد. این نتایج با نتایج کلهرودی و همکاران (۲۰۱٤) [۲۷]که اعلام کردند افزایش غلظت عصاره‌ی اتانولی دانه‌ی رازیانه در روغن سویا موجب کاهش سرعت اکسیداسیون این روغن می‌گردد مطابقت دارد.



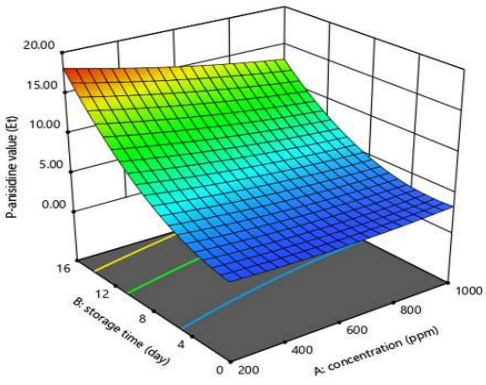
(a)



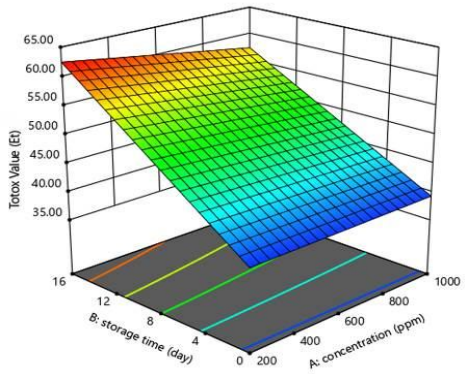
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig 6 Three-dimensional diagram of changes in the amount of a; peroxide value, b: TBA value, c: total amount of polar compounds (mg / 100 g of oil), d: p-anisidine index, e: Totox index in oil samples containing ethanolic extract of walnut green skin under the influence of extract concentration (ppm) and storage time (days)

۳-٤- بهینه‌سازی پایداری اکسایشی روغن بدون آنتی‌اکسیدان طی شرایط اکسیداسیون تسریع یافته تحت تأثیر عصاره‌های استخراجی

پس از آنالیز داده‌های حاصل از اندازه‌گیری شاخص‌های کیفی روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو، شرایط بهینه جهت پایداری اُکسایشی روغن حاوی این عصاره در نرم افزار دیزاین اکسپرت اعمال شد. این شرایط شامل به دست آوردن کمترین مقادیر برای شاخص‌های عددپراکسید، عددTBA، میزان کل ترکیبات قطبی، عدد پارا-آنیزیدین و اندیس توتوکس در روغن فرموله شده با عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو، طی نگهداری در دمای ٦٥ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ١٦ روز بود.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

الگوی بهینه‌ی پیشنهادی، جهت پایدارسازی حرارتی روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو شکل (۷) ارائه شده است. طبق نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص‌های کیفی روغن حاوی عصاره‌ی اتانولی پوست سبز گردو غلظت مؤثر برای عصاره‌ی اتانولی که کارایی نظیر غلظت ppm ۲۰۰ آنتی‌اکسیدان BHT و یا بهتر از آن در روغن داشته باشد ppm ۸۰۰ می‌باشد.

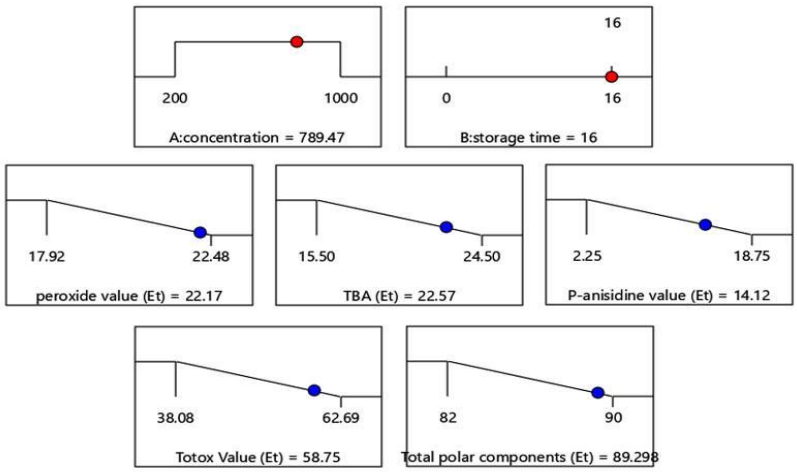


Fig 7 Optimal thermal stabilization conditions of oil containing ethanolic extract of green walnut skin

٤- نتیجه‌گیری کلی

تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان داد که با افزودن آب به حلال‌های مورد مطالعه کارایی آن‌ها در استخراج ترکیبات فنولی افزایش یافته و خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های حاصل نیز افزایش می‌یابد، علت آن است که تأثیر انرژی ماکروویو به مقدار زیادی وابسته به ویژگی‌های دی‌الکتریک حلال و ساختار گیاهی می‌باشد [۲۸] و به منظور گرم شدن سریع تحت اشعه‌دهی با ماکروویو حلال باید ثابت دی‌الکتریک بالا و فاکتور اتلاف بالایی داشته باشد، بنابراین چون آب ثابت دی‌الکتریک بالایی دارد افزودن آن به حلال‌های آلی می‌تواند شاخص قطبیت این حلال‌ها را افزایش داده و باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک مخلوط گردد، به همین علت اتانول ۵۳٪ کارایی بهتری در استخراج میزان ترکیبات فنولی و آنتی‌اکسیدانی از پوست سبز گردو داشت.از طرفی افزایش دمای استخراج نیز در بهبود کارایی استخراج مؤثر است چون افزایش دما منجر به افزایش تراوش (بازجذبی) ترکیب‌ها از دیواره‌ی سلول‌های گیاهی می‌شود. همچنین با افزایش دما حلال ظرفیت بالاتری برای محلول‌سازی ترکیبات مؤثر دارد. در عین حال کشش سطحی و ویسکوزیته حلال با افزایش دما کاهش می‌یابد که مرطوب‌سازی نمونه، نفوذ به دیواره‌ی سلول گیاهی را افزایش می‌دهد و موجب خروج بهتر و بیشتر ترکیبات از گیاه به درون حلال احاطه شده می‌گردد. اما دماهای خیلی بالا تخریب ترکیب‌ها را تحریک می‌کنند [۲۹]. به طور کلی عصاره‌ی پوست سبز گردو، به عنوان منبعی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی توانایی واکنش با رادیکال‌های حاصل از اکسیداسیون لیپیدها را داشته و موجب قطع واکنش‌های زنجیری، افزایش زمان اکسیداسیون کند و کاهش سرعت اکسیداسیون خودبه‌خودی می‌گردد. بنابراین می‌توان از این آنتی‌اکسیدان طبیعی به عنوان جایگزینی مناسب برای آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در فرمولاسیون روغن‌های خوراکی استفاده نمود. همان‌طور که بیان شد مطابق با شاخص‌های پایداری روغن مورد مطالعه در دمای ٦٥ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ١٦روز، بهترین نتایج مربوط به غلظت ppm ۲۰۰ آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT و غلظت‌های بالاتر عصاره‌ی استخراجی با حلال اتانول بود که پایداری روغن تحت تأثیر مواد فنولی و آنتی‌اکسیدان‌های موجود در عصاره‌ی پوست سبز گردو می‌باشد. بنابراین می‌توان با توجه به خصوصیات رنگی و طعمی روغن، از آنتی‌اکسیدان طبیعی به جای آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در پایدارسازی روغن استفاده نمود. البته بایستی در نظر گرفت که

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

افزودن آنتی‌اکسیدان طبیعی به روغن بر اساس استانداردهای ملی و بین‌المللی صورت‌گیرد و در صورت عدم وجود استاندارد در این زمینه با توجه به ویژگی‌های کیفی محصول تولیدی اقدام به تهیه‌ی استاندارد مورد نیاز شود.

۵- منابع

[1] Parker, T.D., Adams, D.A., Zhou, K., Harris, M. and Yu, L. (2003). Fatty Acid Composition and Oxidative Stability of Cold-pressed Edible Seed Oils. Journal of Food Science. 68(4), 1240-1243.

[2] Halli Well, B., Gutteridge, J.M.C. (1999). Free Radicals In Biology And Medicine.. Oxford University Press.

[3] Haydari-Majd, M., Mortazavi, S.A., Asili, J., Bolorian, S., Armin, M. and Abdolshahi, A. 2012. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from Flomidoschema parviflora. Journal of Herbal Drugs; 3(1), 7-13.

[4] Khoshbin, Sohrab. (2006). One Hundred Miraculous Plants, Tehran, New World, 123-127.

[5] Moshiri Roshan A, Sari A.A., Aghajani N, daraei garmakhany A. (2020). Ajowan seed ethanolic extract: extract optimization, phenolic compounds and antioxidant properties. Food Science and Technology, 17(104), 51-64.

[6] Chemat, S., Aït-Amar, H., Lagha, A. and Esveld, D.C. (2005). Microwave-assisted extraction kinetics of terpenes from caraway seeds. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification; 44(12), 1320-1326.

[7] Ordonez, A.A.L., Gomez, J.D. and Vattuone, M.A. (2006). Antioxidant activities of Sechium edule (Jacq.) Swartz extracts. Food Chemistry, 97(3), 452-458.

[8] Yıldırım, A., Mavi, A. and Kara, A.A. (2001). Determination of Antioxidant and Antimicrobial Activities of *Rumex crispus* L. Extracts. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49(8), 4083-4089.

[9] Koleva, I.I., Van Beek, T.A., Linssen, J.P., Groot, A.D. and Evstatieva, L.N. (2002). Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. Phytochemical Analysis. 13(1), 8-17.

[10] Prieto, P., Pineda, M. and Aguilar, M. (1999). Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. Analytical Biochemistry, 269(2), 337-341.

[11] Shantha, D. (1994). Iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids.

[12] Schulte, E. (2004). Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. European Journal of Lipid Science and Technology, 106(11), 772-776.

[13] Tadesse, N., Reta, R. and Beyero, N. (2017). Level of saturation and anti-oxidant value of heat and spice treated animal butter. Food and Public Health; 7(4), 81-90.

[14] Rezai Erami, S., Jafari, S., Khamiri, M., Bayat, H. (2015). Isolation of Shahmirzadi Husk Walnut Extract Using Microwave Assisted Extraction (MAE) and Evaluation of its Antioxidant Activity, Journal of Food Technology and Nutrition, 12(3), pp. 85-98.

[15] Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Bahloul, N., Lognay, G., DRIRA, N.E. and Attia, H. 2004. Date Seed Oil: Phenolic, Tocopherol And Sterol Profiles. Journal Of Food Lipids; 11(4), 251-265.

[16] Gharekhani, M., Ghorbani, M., Ebrahimzadeh, M., Jaafari, S., Sadeghi Mahoonak, A. (2010). 'Compare different methods of phenolic and flavonoid compounds extraction from Urtica dioica L.', Iranian Journal of Medicinal and Aromatic Plants Research, 26(3), 389-405.

[17] Chan, C.H., Yeoh, H.K., Yusoff, R. and Ngoh, G.C. (2016). A first-principles model for plant cell rupture in microwave-assisted extraction of bioactive compounds. Journal of Food Engineering; 188, 98-107.

[18] Proestos, C. and Komaitis, M. (2008). Application of microwave-assisted extraction to the fast extraction of plant phenolic compounds. LWT-Food Science and Technology, 41(4), 652-659.

[19] Chirinos, R., Rogez, H., Campos, D., Pedreschi, R. and Larondelle, Y. (2007). Optimization of extraction conditions of antioxidant phenolic compounds from mashua

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

(*Tropaeolum tuberosum* Ruíz & Pavón) tubers. Separation and Purification Technology, 55(2), 217-225.

[20] Dolat Abadi, M., Raftani Amiri, Z., Esmailzadeh Kenari, R. (2017). Comparison of the effect of time and extraction methods on the phenolic compounds and antioxidant properties of walnut green husk of different regions of northern Iran. Iranian Food Science and Technology Research Journal, 13(2), 273-281.

[21] Rezai, E.S., Jafari, S.M., Khomeiri, M. and Bayat, H. 2012. Antioxidant activity of toyserkani variety of walnut husk and comparison of its antiradical activity with synthetic antioxidants. journal of food research (university of tabriz), 22, 39-50.

[22] Benzie, I.F. and Szeto, Y.T. (1999). Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing antioxidant power assay. Agricultural and Food Chemistry, 47(2), pp.633-636.

[23] Gao, X., Ohlander, M., Jeppsson, N., Björk, L. and Trajkovski, V. (2000). Changes in Antioxidant Effects and Their Relationship to Phytonutrients in Fruits of Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) during Maturation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(5), 1485-1490.

[24] Fernández-Agulló, A., Pereira, E., Freire, M.S., Valentao, P., Andrade, P.B., González-Álvarez, J. and Pereira, J.A. (2013). Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (*Juglans regia* L.) green husk extracts. Industrial Crops and Products. 42, 126–132.

[25] Kumaran, A. and Karunakaran, R.J. (2007). In vitro antioxidant activities of methanol extracts of five Phyllanthus species from India. LWT-Food Science and Technology, 40, 344-352.

[26] Dolat Abadi, M., Raftani Amiri, Z. and Esmail Zadeh Kenari, R. (2014). Comparison of total phenols and antioxidant properties of walnut (Juglans regia L.) green husk of three regions of northern Iran (Shahrood, Bandar Gaz and Hzargarib). Food Science and Technology, 11 (45) :183-192.

[27] Mazaheri Kalahrodi, M., Bassiri, A., Jalali, H. (2014). 'Evaluation of antioxidant activity of fennel (Foeniculum vulgare) seed extract in soybean oil in comparison with synthetic antioxidants BHA and BHT', Innovative Food Technologies, 1(3), 15-28.

[28] Wang, L. and Weller, C.L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. Trends in Food Science & Technology, 17(6), 300-312.

[29] Li, B.B., Smith, B. and Hossain, M.M. 2006. Extraction of phenolics from citrus peels: I. Solvent extraction method. Separation and Purification Technology, 48(2), 182-188.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]

Iranian Journal of Food Science and Technology

Homepage:www.fsct.modares.ir

Scientific Research

Optimization of ethanolic extracts of walnut green peel extracted by microwave and investigation of their antioxidant properties

Shabanian, M. [1], Sari, A. [2*], Daraei Garmahkhani, A. [3]

1. MSc graduated, Department of Food Hygiene and Quality Control, Faculty of Veterinary Science, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Food Hygiene and Quality Control, Faculty of Veterinary Science, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
3. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Engineering and Natural Resources of Toyserkan, Bu-Ali Sina University, Hamadan, Iran.

ARTICIE INFO

Article History:

Received 2021/ 02/ 12
Accepted 2021/ 04/18

Keywords:

Natural antioxidants,
Walnut green peel,
Extract,
Microwave.

DOI: 10.29252/fsct.18.06.23

*Corresponding Author E-Mail:
sari@basu.ac.ir

ABSTRACT

The Oxidation of oils and fats causes the reduction of their nutritional value and sensory properties. Today, a new approach to the use of natural antioxidants such as essential oils and plant extracts has been developed and used as a desired alternative antioxidants than chemical antioxidants in foods. In this study, ethanolic extracts of walnut green peel (0, 50 and 100% concentrations), different microwave powers (90, 450 and 900 watts) and different extraction time (1, 8 and 15 minutes) were extracted. In order to determine the optimum extract for adding to the oil, the total amount of phenolic compounds and the antioxidant activity of the extracts were measured by Reducing Power assay, scavenging of DPPH radical and total antioxidant capacity. Data analysis showed that optimized extracts were ethanol 53% (extraction time 6 minutes, microwave power 700 watts). Then, different concentrations of optimized extracts (200, 600 and 1000 ppm) were added to soybean oil and were kept in 65°C for the 16 days. The oxidative stability of all treatments was done by evaluation of peroxide value, TBA value, p-anisidin index, totox index and total amount of polar compounds in 0^{th}, 8^{th} and 16^{th} Days of storage and compared with a treatment containing 200 ppm of BHT. The results indicated that different concentrations of optimized ethanolic extracts were effective in oxidation reduction in all treatments ($p<0.05$). 1000 ppm concentration of ethanolic extract was more effective than BHT and had no adverse effect on color, smell and taste of oil. Thus, the extracts of green walnut peel can be used as natural and effective antioxidant to reduce the oxidation rate of soybean oil.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-09-19]

[DOI: 10.52547/fsct.18.115.23]