



پایداری اکسیداتیو روغن آفتابگردان غنی شده با فلاونوئیدهای مرکبات استخراج شده با استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره در طی سرخ کردن

حسن قلی زاده^{۱*}، حسن طاهر منصوری^۲، ویتو میشل پارادیسو^۳

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، مازندران، ایران

۲- گروه شیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، مازندران، ایران

۳- گروه علوم و فنون زیستی و زیست محیطی، دانشگاه سالنتو، لچه، ایتالیا

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله : تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۲۷	هدف از این مطالعه مقایسه کارایی ترکیبات فنلی پوست مرکبات استخراج شده با استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله (MWCNT-COOH) با آنتی اکسیدان های مصنوعی رایج [بوتیل هیدروکسی آنیزول (BHA) و بوتیل هیدروکسی تولوئن (BHT)] در تثبیت روغن آفتابگردان (SO) بود. در طول سرخ کردن (180 ± 5 درجه سانتیگراد، ۲۴ ساعت). برای ارزیابی فعالیت آنتی اکسیدانی این ترکیبات، محتویات کل فنول و فلاونوئید، قدرت کاهش، فعالیت مهار ABTS، توانایی تثبیت بتاکاروتن، و فعالیت مهار رادیکال ۱، ۱-دی فنیل-۲-پیکریل هیدرازیل (DPPH) اندازه گیری شد. عصاره ها در غلظت های مختلف (۱۰۰-۱۰۰۰ پی پی ام) با SO ترکیب شدند و هر دو آنتی اکسیدان مصنوعی در ۲۰۰ پی پی ام استاندارد شدند. پایداری حرارتی-اکسیداتیو با ارزیابی تغییر در مقدار پراکسید (PV)، رنگ، محتوای اسید چرب آزاد (FFA)، مقدار داین کونژوگه (CDV)، و اسید تیوباریتوریک (TBA) مورد بررسی قرار گرفت. عصاره پوست پرتقال تلخ (BPE) محتوای بیشتری از ترکیبات فنلی و فعالیت آنتی اکسیدانی را نشان داد. در ۱۰۰۰ ppm، محتوای FFA، PV، TBA و CDV کمتری را نشان داد. می توان از آن به عنوان جایگزینی برای آنتی اکسیدان های مصنوعی استفاده کرد. در نتیجه، ترکیبات فنلی پوست مرکبات استخراج شده با MWCNT-COOH می توانند به عنوان نگهدارنده در روغن های سرخ کردنی استفاده شوند.
کلمات کلیدی: نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله، فلاونوئیدها، خواص آنتی اکسیدانی، پایداری حرارتی، روغن آفتابگردان	
DOI:10.22034/FSCT.21.152.194. * مسئول مکاتبات: hassangholizade@ymail.com	

۱. مقدمه

روغن های گیاهی خوراکی در رژیم غذایی انسان مورد نیاز بوده و بیش از ۷۵ درصد مصرف روغن های خوراکی در سراسر جهان را تشکیل می دهند. روغن آفتابگردان (SO) یکی از چهار روغن خوراکی اصلی است که در سراسر جهان مصرف می شود. این روغن نسبت به سایر روغن های خوراکی مستعد تخریب اکسیداتیو است، زیرا دارای اسیدهای چرب غیراشباع بالایی (۹۵-۸۵٪) است. در طی سرخ کردن، طیف وسیعی از تغییرات رخ می دهد، از جمله تغییرات اکسیداتیو حرارتی، تخریب اسیدهای چرب غیراشباع، تخریب رنگ، طعم، کیفیت تغذیه ای و تولید اجزای سمی که اثرات مضر بر سلامت انسان دارند (۲). آنتی اکسیدان های مصنوعی که هم مقرون به صرفه و هم موثر هستند، برای سال های مختلف به طور گسترده ای برای جلوگیری از اکسیداسیون چربی ها و روغن ها مورد استفاده قرار گرفته اند.

با این حال، نگرانی جهانی در مورد سمیت آنتی اکسیدان های مصنوعی باعث افزایش مصرف آنتی اکسیدان های طبیعی شده است (۳). محتوای پلی فنلی عصاره های گیاهی دلیل اصلی خاصیت آنتی اکسیدانی آنهاست. گیاهان با پلی فنل بالا بخاطر محتوای آنتی اکسیدان های طبیعی اهمیت بالایی دارند (۴). چندین گزارش در مورد ارزش غذایی حیاتی و ارتقاء سلامتی مرکبات منتشر شده است (۵). چندین مطالعه خواص آنتی اکسیدانی پوست مرکبات را به بسیاری از مواد پلی فنول آن، از جمله فلاونوئیدها و اسیدهای فنولیک نسبت داده اند (۶). ظرفیت آنتی اکسیدانی پوست گریپ فروت و نارنج ارتباط مثبتی با محتوای فلاونوئید آنها دارد. در نتیجه، این مواد توانایی مهار رادیکال قوی دارند (۶-۸). فلاونوئیدها با جذب در سطح مشترک هوا و روغن، فعالیت آنتی اکسیدانی برتری در سیستم های روغن در دمای بالا را دارند (۹).

تأثیر عصاره های پوست مرکبات بر پایداری اکسیداسیون حرارتی روغن های گیاهی در طی سرخ کردن در چندین مطالعه گزارش شده است (۶-۸-۱۰). با این حال، عوامل متعددی در پایداری اکسیداسیون حرارتی روغن نقش دارند، مانند گونه های مرکبات، روش استخراج، غلظت عصاره، نوع روغن گیاهی، شرایط حرارت دهی و روش اکسیداسیون روغن. برای ایجاد یک راه حل مقرون به صرفه و کارآمد برای جذب، عصاره پوست مرکبات را می توان با نانو موادی ترکیب کرد که استفاده از آنها در هر شرایطی آسان است (۱۱). نانولوله های کربنی اخیراً به عنوان یک جاذب مؤثر به دلیل مساحت سطح بزرگ، زمان های پایداری مناسب و برهم کنش های الکترواستاتیک $\pi-\pi$ در مقایسه با سایر عناصر استفاده شده اند (۱۲). بنابراین، با توجه به مطالعات اخیر، هدف تحقیق حاضر استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله (MWCNT-COOH) در جذب فلاونوئیدهای پوست نارنج و گریپ فروت و بررسی تأثیر آنتی اکسیدانی این ترکیبات بر پایداری اکسیداسیون روغن آفتابگردان در طی ۲۴ ساعت سرخ کردن می باشد.

۲. مواد و روش ها

۲.۱. مواد

نارنج و گریپ فروت از باغات مرکبات در شهر مرزیکلا در شمال ایران تهیه گردید. نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله (خلوص ۹۵ درصد، طول: ۰.۵-۲ میکرومتر، محتوای گروه های COOH: ۲ درصد وزنی، OD: ۲۰-۳۰ نانومتر، Neutrino Co.Ltd) استفاده شد و روغن آفتابگردان بدون آنتی اکسیدان از شرکت غنچه (ساری، ایران) تهیه و بلافاصله پس از دریافت مورد استفاده قرار گرفت. بیشتر معرف ها تحلیلی بوده و توسط شرکت Merck (دارمشتات، آلمان) تهیه شده است.

۲.۲. آماده سازی پوست مرکبات

۱.۵.۲. محتوای فنلی کل (TPC)

همانند دلفانیان، روش رنگ سنجی فولین سیوکالتیو برای تعیین محتوای فنل کل کمی تغییر یافت. ۱ میلی لیتر از عصاره با ۲.۵ میلی لیتر از معرف فولین-سیوکالتیو ۱۰ برابر رقیق شده و ۲ میلی لیتر محلول سدیم کربنات اشباع (۷.۵ درصد) ترکیب شد. مخلوط به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد نگهداری شد. سپس از اسپکتروفتومتر مرئی (مدل ۷۳۱۵) برای اندازه گیری جذب آن در ۷۶۵ نانومتر استفاده شد. اسپکتروفتومتر توسط شرکت جنوی در بریتانیا ساخته شده است. یک نمونه بدون نمونه تهیه شد و از اسید گالیک به عنوان استاندارد برای رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. در نهایت، محتوای فنل کل به صورت میلی گرم اسید گالیک در هر گرم عصاره خشک بیان شد (۱۳-۱۵).

۲.۵.۲. محتوای فلاونوئید کل

محتوای فلاونوئید کل عصاره ها بر اساس روشی که قبلاً توسط سینگلتن (۱۶) توضیح داده شد، تعیین شد. ۰.۵ میلی لیتر از نمونه با ۰.۵ میلی لیتر متانول، ۵۰ میکرولیتر از ۱۰ درصد آلومینیوم کلراید، ۵۰ میکرولیتر استات پتاسیم ۱ مولار و ۱.۴ میلی لیتر آب مخلوط شد. سپس مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انکوبه شد و جذب آن در طول موج ۴۱۵ نانومتر اندازه گیری شد. جذب مخلوط واکنش در طول موج ۴۱۵ نانومتر با اسپکتروفتومتر مرئی UV تعیین شد. محتوای فلاونوئید کل از منحنی کالیبراسیون کوئرتستین به دست آمد.

۳.۵.۲. فعالیت مهار رادیکال DPPH

فعالیت مهار رادیکال به عنوان سفید کردن محلول بنفش رنگ DPPH تعریف شد. به گفته دلفانیان (۱۳)، ۱ میلی لیتر از نمونه با ۱ میلی لیتر محلول متابولیکی ۰.۴ میلی مولار DPPH مخلوط شد. مخلوط به سرعت هم زده شد و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی

نارنج و گریپ فروت با آب تصفیه شده شسته و به صورت دستی پوست کنده شد. پوست های جمع آوری شده در آون با دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند و پودر پوست با استفاده از آسیاب چکشی تهیه شد. پودرها در ظروف در بسته در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند.

۳.۲. آماده سازی عصاره

پودر پوست نارنج / گریپ فروت (۵ گرم) با ۳۰ میلی لیتر اتانول آب (۷۰:۳۰، حجمی / حجمی) به عنوان حلال مخلوط شد. پس از آن، مخلوط ها با استفاده از حمام اولتراسونیک (برای پراکندگی) در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) به مدت ۳۰ دقیقه فراصوت شدند. سپس سوسپانسیون ها جدا شدند و پودرهای باقیمانده دو بار دیگر با استفاده از ۲۵ میلی لیتر از حلال استخراج شدند. پس از فیلتراسیون، عصاره فیلتر شده در یک فلاسک حجمی (۱۰۰ میلی لیتر) توسط مخلوط اتانول-آب (۷۰:۳۰، V/V) تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شدند و برای استفاده بیشتر در ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند (۱۲).

۴.۲. جذب - دفع فلاونوئیدها توسط MWCNT-COOH

فلاونوئیدهای استخراج شده با فرآیند جذب - دفع با MWCNT-COOH از عصاره جدا شدند. فرآیند جذب از طریق مخلوط کردن ۱۰ میلی لیتر از عصاره با ۵۰ میلی گرم MWCNT-COOH در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با هم زدن به مدت ۱ ساعت انجام شد. پس از فیلتراسیون، فلاونوئیدها-MWCNT در ۱۰ میلی لیتر محلول اتانول-آب (۷۰:۳۰، V/V) با pH=۳ غوطه ور شدند. پس از آن، فلاونوئیدها-MWCNT از محلول سانتیفریوژ شده و با آب شسته شدند. در نهایت، فلاونوئیدهای آزاد شده در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در خلأ خشک شدند (۱۲).

۵.۲. ارزیابی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره ها

انکوبه شد. یک اسپکتروفتومتر مرئی UV (Jenway, ۷۳۱۰) برای تعیین جذب محلول در ۵۱۷ نانومتر استفاده شد. برای محاسبه درصد فعالیت مهار رادیکال DPPH از معادله زیر استفاده شد:

$$I\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

جایی که A_0 جذب نمونه شاهد (بدون عصاره) و A_1 نشان دهنده جذب نمونه است. BHT به عنوان کنترل مثبت استفاده شد

۴.۵.۲. فعالیت مهار رادیکال ABTS

بنا بر روش بابار، تحلیل ABTS انجام شد (۱۷). استوک ABTS به صورت هفت میلی مولار ABTS تهیه شد و سوسپانسیون های پرسولفات پتاسیم ۲/۴۵ میلی مولار برای واکنش به تریکی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۶ ساعت ترکیب شدند. پس از آن، سوسپانسیون ABTS با اتانول (۷۰٪) در نسبت ۱:۲۵ رقیق شد. سپس ۲۰ میکرولیتر از عصاره در ۲ میلی لیتر از محلول ABTS حل شد و به شدت مخلوط شد. قسمت خالی با استفاده از حلال واکنش به تنهایی و بدون نمونه ایجاد شد. پس از ۱۵ دقیقه، جذب در ۷۳۴ نانومتر ثبت شد. معادله زیر برای محاسبه فعالیت مهار ABTS اعمال شد:

$$I\% = \frac{A_{blank} - A_{sample}}{A_{blank}} \times 100 \quad (2)$$

A_{blank} و A_{sample} مقادیر جذب عصاره و نمونه ی کنترلی در ۷۳۴ نانومتر می باشد.

۵.۵.۲. قدرت کاهش

قدرت کاهنده عصاره ها بر اساس روش گزارش شده توسط اوایازو (۱۸) بررسی شد. ۱ میلی لیتر از عصاره های مختلف (۵۰-۵۰۰۰ گرم بر میلی لیتر) با ۲.۵ میلی لیتر بافر

فسفات سدیم ۰.۲ مولار (pH=۶.۶) و ۲.۵ میلی لیتر ۱ درصد $K_3Fe(CN)_6$ ترکیب شد. مخلوط در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه انکوبه شد. سپس ۲.۵ میلی لیتر اسید تری کلرواستیک ۱۰ درصد اضافه شد و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در ۳۰۰۰ گرم سانتیفریوژ شد. مایع رویی (۲.۵ میلی لیتر) با ۲.۵ میلی لیتر آب و ۰.۵ میلی لیتر محلول ۰.۱ درصد کلرید آهن تقطیر شد. جذب در ۷۰۰ نانومتر تعیین شد و از اسید آسکوربیک به عنوان کنترل مثبت استفاده شد.

۶.۵.۲. قدرت محو کنندگی بتا کاروتن

ما از روش گورسوی (۱۹) با تغییرات جزئی استفاده کردیم تا بررسی کنیم که آیا نمونه می تواند از محو شدن β -کاروتن جلوگیری کند. محلول استوک با مخلوط کردن ۰.۵ میلی گرم β -کاروتن، ۱ میلی لیتر کلروفرم، ۲۵ لیتر لینولئیک اسید و ۲۰۰ میلی گرم توئین ۴۰ تهیه شد. متعاقباً، حلال در اوپراتور چرخشی در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد تبخیر شد. پس از آن، ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اکسیژن دار اضافه شد و مخلوط به هم زد. سپس ۲.۵ میلی لیتر از امولسیون در لوله های حاوی عصاره ریخته شد و مخلوط ها در حمام آب در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت انکوبه شدند. جذب در ۴۹۰ نانومتر در فواصل ۱۵ دقیقه اندازه گیری شد. فعالیت آنتی اکسیدانی (درصد) عصاره ها بر اساس رابطه زیر ارزیابی شد:

$$AA\% = 100[1 - \frac{A_0 - A_t}{C_0 - C_t}] \quad (3)$$

جایی که A_t و C_t به ترتیب مقادیر جذب تعیین شده برای نمونه و شاهد را پس از انکوباسیون به مدت ۱۲۰ دقیقه نشان میدهند. C_0 و C_t به ترتیب نشان دهنده مقادیر جذب مدل و کنترل تعیین شده در ابتدای انکوباسیون هستند.

۲.۶. ارزیابی پایداری اکسیداتیو

۲.۶.۱. روش سرخ کردن و نمونه برداری روغن

محتوای FFA نمونه‌ها از طریق روش تیتراسیون AOAC (۲۰) با تغییرات جزئی ارزیابی شد. ۲.۵ گرم از نمونه روغن با ۱۰ میلی لیتر محلول اتانول-کلروفرم (۵۰:۵۰) (v/v) مخلوط شد. سپس مخلوط سریع هم زده شد و با هیدروکسید پتاسیم (۰.۱ نیوتن) تیتراژ شد تا زمانی که رنگ صورتی عمیق ظاهر شود و حداقل به مدت ۱ دقیقه باقی بماند. محلول فنل فتالین (۱٪) به عنوان شاخص استفاده شد. محتوای FFA بر اساس معادله زیر محاسبه شد:

$$\%FFA = \frac{(N \times V \times 28.2)}{M} \quad (5)$$

در جایی که N و V به ترتیب، نرمال بودن و حجم سدیم هیدروکسید و M نشان دهنده جرم نمونه (گرم) روغن آفتابگردان است.

۲.۶.۵. مقدار دی‌ان مزدوج (CDV)

CDV روغن با اندازه‌گیری جذب آن در ۲۳۳ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر تعیین شد.

۲.۶.۶. تیو باریتوریک اسید (TBA)

محتوای TBA بر اساس AOAC با اندازه‌گیری جذب در طول موج ۵۳۲ نانومتر ارزیابی شد (۲۰).

۲.۶.۷. تحلیل‌های آماری

برای تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده از اندازه‌گیری‌های سه تکراری از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد. برای تجزیه و تحلیل آماری از نرم افزار SPSS (نسخه ۱۹) و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه ای دانکن ($P < 0.05$) استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره پوست مرکبات

پلی فنول‌ها شامل ترکیبات فعال زیستی مختلفی هستند که فلاونوئیدها یک گروه تأثیرگذار هستند. ساختار شیمیایی فلاونوئیدها به آنها اجازه می‌دهد تا نقش مهمی در خنثی

ما عصاره‌ها را در غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm در روغن آفتابگردان آزمایش کردیم و توانایی آن‌ها را برای جلوگیری از اکسیداسیون با آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی (BHT و BHA) در ۲۰۰ ppm مقایسه کردیم. به مدت سه روز، روغن‌ها در سرخ کن خانگی (Moulinex، فرانسه) در دمای پنج ± ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت در روز گرم شدند تا به ۲۴ ساعت برسد. ۲۰ میلی لیتر از هر دسته هر دو ساعت گرفته شد و تا زمان تجزیه و تحلیل در دمای ۱۸- درجه سانتیگراد نگهداری شد. سرخ کن در پایان هر روز خاموش می‌شد و روغن‌ها در دمای یخچال قرار می‌گرفتند.

۲.۶.۲. تعیین توسعه رنگ

جذب نمونه‌های روغن در ۴۲۰ نانومتر با اسپکتروفتومتر (UV-Vis؛ Jenway، مدل: ۷۳۱۵) اندازه‌گیری شد و به عنوان شاخص توسعه رنگ استفاده شد.

۲.۶.۳. مقدار پراکسید (PV)

اندیس پراکسید نمونه‌های روغن آفتابگردان با استفاده از روش AOAC ارزیابی شد. پنج گرم از عصاره، ۳۰ میلی لیتر محلول اسید استیک-کلروفرم، و ۰.۵ میلی لیتر یدید پتاسیم اشباع شده با تکان دادن مخلوط شدند. پس از یک دقیقه، آب اضافه شد و مخلوط هم زده شد و با هیپوسولفیت سدیم آزمایش شد تا رنگ زرد ناپدید شد. سپس ۰.۵ میلی لیتر محلول نشاسته ۱ درصد به مخلوط اضافه شد و تیتراسیون تا زمانی که رنگ از بین رفت ادامه یافت. PV بر اساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$PV = \frac{S \times N \times 1000}{M} \quad (4)$$

در جایی که S هیپوسولفیت سدیم مصرفی (ml) است، N نرمال بودن محلول هیپوسولفیت سدیم را نشان می‌دهد و M نشان دهنده جرم نمونه روغن (g) است (۲۰).

۲.۶.۴. محتوای اسیدهای چرب آزاد (FFA)

های واکنش می توانند تفاوت بین نتایج DPPH و ABTS را توصیف کنند.

با تجزیه و تحلیل ساختار و واکنش مولکول ها می توان این پدیده را توضیح داد. رادیکال های ABTS نسبت به رادیکال های DPPH واکنش های انتقال الکترون سریع تری را نشان می دهند. طبق گفته بن داوود و همکاران، نرخ تغییر رنگ به توانایی هیدروژن دهنده ترکیبات مرتبط است (۲۲). سیستم لینولات β -کاروتن توانایی نمونه را برای توقف تولید دین های مزدوج در طول اکسیداسیون اسید لینولئیک اندازه گیری می کند. نتایج نشان داد که TFC با توانایی بازداري همبستگی معنی داری دارد. علاوه بر این، فلاونوئیدها می توانند با حذف رادیکال های آزاد از پراکسیداسیون لیپیدی جلوگیری کنند (۲۳). طبق جدول ۲، قدرت کاهش عصاره ها در غلظت های ۵۰-۵۰۰۰ ppm تعیین شد. نتایج فعالیت های آنتی اکسیدانی با آنچه قبلاً توسط سو گزارش شده بود، که تأثیر آنتی اکسیدان BPE را بر کاهش قدرت بررسی کرد، مطابقت داشت (۲۴). موتیاح (۲۵) گزارش داد که عصاره BPE دارای قدرت احیا کنندگی بالایی ۰.۵۳۶ میکروگرم بر میلی لیتر است. آماروویچ (۲۶) نقل کرد که کاهش قدرت به فعالیت آنتی اکسیدانی بستگی دارد. فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره های پوست مرکبات ممکن است به دلیل توانایی آنها در به حداقل رساندن آنیون ها، فعال کردن رادیکال های آزاد و تشکیل کمپلکس های یون فلزی باشد (۲۵).

کردن رادیکال های آزاد و تجزیه پراکسیدها داشته باشند. متوی فلاونوئید کل و محتوی فنل کل عصاره ها در جدول ۱ خلاصه شده است. مقادیر TPC و TFC برای عصاره پوست پرتقال تلخ به ترتیب ۲۲۴۶.۷۶ و ۱۹۶۷ میکروگرم بر گرم و برای عصاره پوست گریپ فروت ۱۵.۱۳۴ و ۱۲.۱۲۳ میکروگرم در گرم: ۷۰۰ میکروگرم در گرم در محتوی حجمی/حجمی آب اتانول می باشد. قاسمی بیان کرد که محتوی فنل کل در عصاره ی پوست نارنج بین ۱۶۴ تا ۲۲۲.۳ میکروگرم بر گرم است، در حالی که محتوی فنل کل عصاره ی پوست گریپ فروت بین ۷.۷ تا ۲۳.۲ میکروگرم در گرم متغیر است (۷). مطالعات مختلف (۲۱) رابطه معنی داری بین محتوی فنل کل و فعالیت آنتی اکسیدانی میوه های مختلف پیدا کرده اند. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، قدرت مهار سفید کننده بتاکاروتن و فعالیت مهار رادیکال عصاره پوست نارنج بیشتر از عصاره پوست گریپ فروت بود.

خواص آنتی اکسیدانی فلاونوئیدها با توانایی آنها در اهدای الکترون یا تولید هیدروژن فعال مرتبط است (۲۱). فعالیت مهار عصاره بر اساس رادیکال های ABTS بیشتر توانایی مهار رادیکال های آزاد را ارزیابی کرد. ما این فرآیند را به دلیل توانایی آن در اندازه گیری فعالیت آنتی اکسیدانی آبدوست و چربی دوست، مقاومت در برابر ترکیب کروموزن و سادگی، سرعت و حساسیت آن انتخاب کردیم. همانند نتایج DPPH، افزایش غلظت عصاره توانایی آن را در از بین بردن رادیکال های ABTS بهبود بخشید. مکانیسم

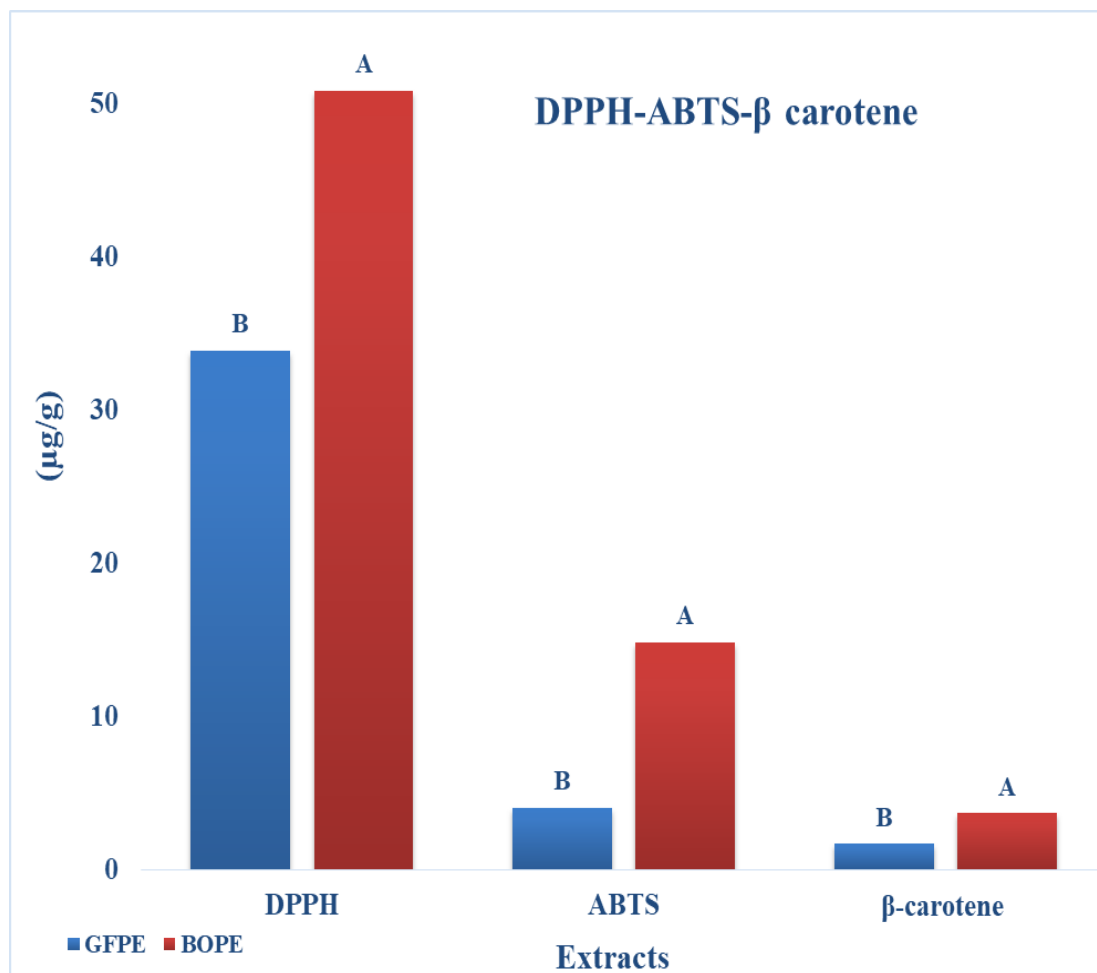
جدول ۱. خواص آنتی اکسیدانی عصاره پوست نارنج (BPE) و عصاره پوست گریپ فروت (GPE).

خواص آنتی اکسیدانی	BPE	GPE	منحنی استاندارد	R^2 ضریب همبستگی
محتوی فنل کل ($\mu\text{g/g}$)	2246.76 ^c	1967 ^d	$y = 0.0003x + 0.0719$ (گالیک اسید)	$R^2 = 0.963$
محتوی فلاونوئید کل ($\mu\text{g/g}$)	15.134 ^c	12.123 ^d	$y = 0.0082x - 0.0331$ (کوئرستین)	$R^2 = 0.9756$

جدول ۲. توانایی قدرت کاهش BPE و GPE.

عصاره (ppm)	50	100	250	500	1000	2500	5000
BPE	0.099 ^b	0.166 ^b	0.256 ^b	0.321 ^b	0.425 ^b	0.584 ^b	1.018 ^b
GPE	0.057 ^c	0.11 ^c	0.178 ^c	0.243 ^c	0.243 ^c	0.406 ^c	0.855 ^c

آسکوربیک اسید	0.983 ^a	1.231 ^b	1.376 ^a	1.654 ^a	1.887 ^a	2.602 ^a	3.774 ^a
---------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

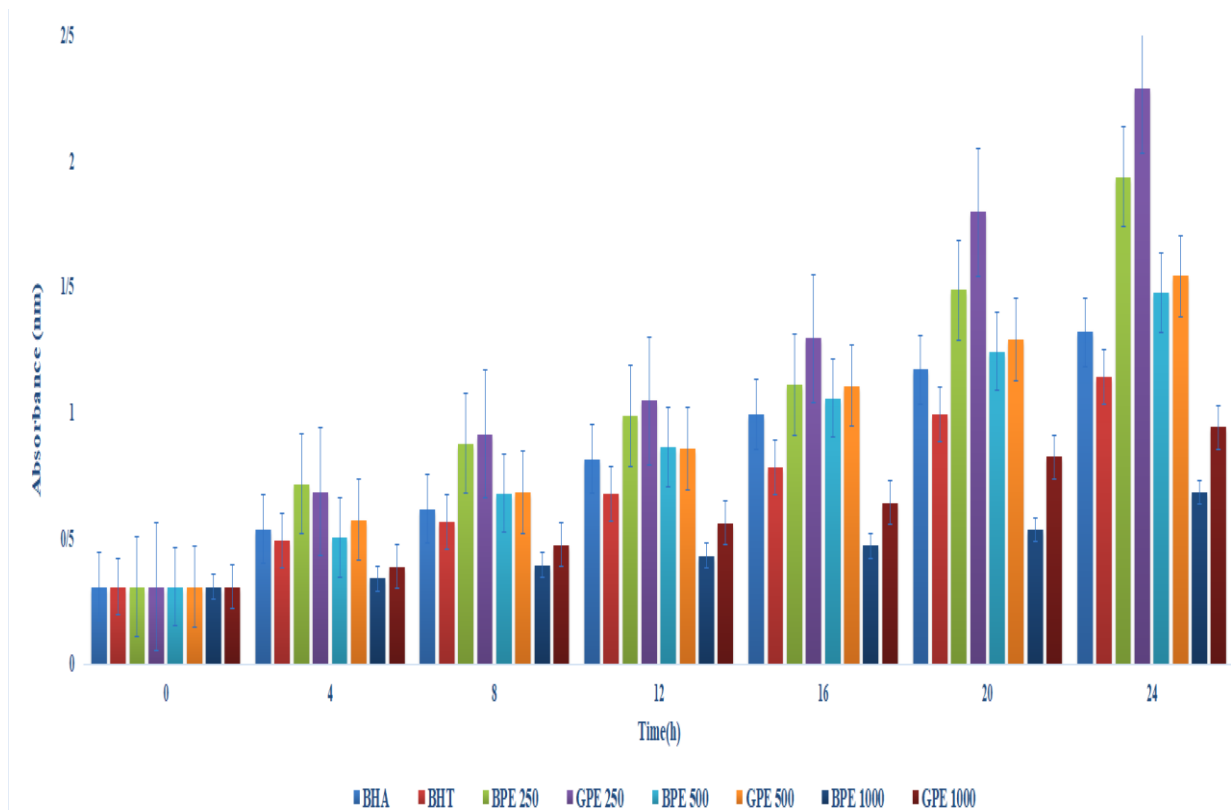


شکل ۱. اثرات GPE و BPE بر روی DPPH، ABTS و سنجش بلیچینگ β -کاروتن.

۳. پایداری اکسیداسیون روغن

۳.۱. توسعه رنگ

شکل ۲ توسعه رنگ نمونه های SO را نشان می دهد. محتوی فلاوئید کل عصاره ها تأثیر معنی داری ($p > 0.05$) بر رشد رنگ داشت. نمونه های روغن افزایش تدریجی و قابل توجهی در مقادیر رنگ را تجربه کردند. این یافته ها با نتایج انوار مطابقت داشت (۱۰).

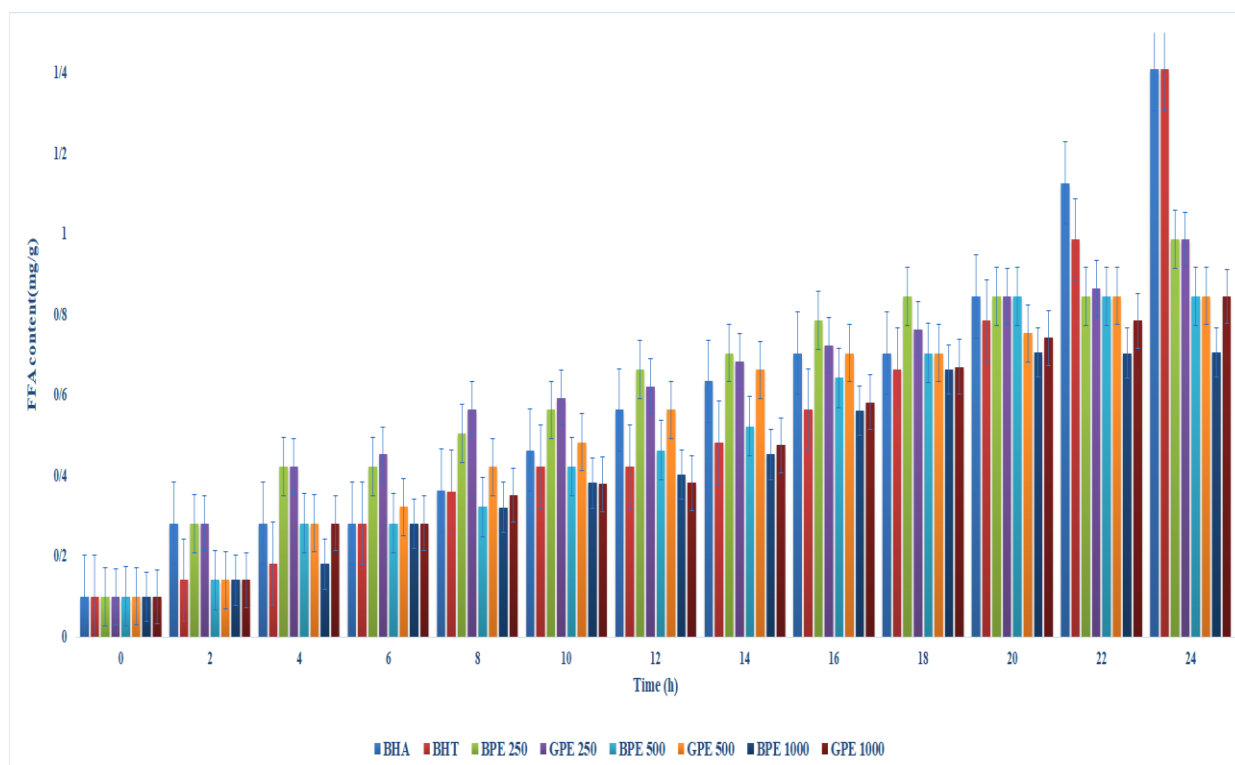


شکل ۲. اثر افزودن آنتی اکسیدان بر تغییر رنگ روغن آفتابگردان در طی فرآیند سرخ کردن.

الله و تیمش در مورد تأثیر عصاره پوست انار و پرتقال بر آنتی اکسیدان های SO نتایجی مشابه ما گرفتند. حبیب و همکاران در حین آزمایش اثرات عصاره پوست مرکبات بر روی خواص آنتی اکسیدانی SO-BPE1000 نشان داد که SO-BPE1000 محتوای FFA کمتری نسبت به نمونه های دیگر دارد.

۳.۲. محتوای اسیدهای چرب آزاد (FFA).

شکل ۳ محتوای FFA نمونه ها را در طول فرآیند سرخ کردن نشان می دهد. در مقایسه با نتایج اعلام شده توسط البداوی (۸)، نیام (۲۷) و لطف الله (۲۸)، محتوای FFA در طول سرخ کردن افزایش یافت. محتوای SO-BHA، SO-BPE500، SO-GPE250، SO-BPE250، SO-BHT، SO-GPE500 و SO-BPE1000 به ترتیب ۱.۴۱، ۱.۴۱، ۰.۹۹، ۰.۹۹، ۰.۸۵، ۰.۷۱ و ۰.۹۹ گرم در ۱۰۰ گرم در پایان سرخ کردن بود. در طول دوره سرخ کردن، محتوای کم FFA عصاره پوست مرکبات ظرفیت زیادی برای محدود کردن اکسیداسیون روغن نشان داد. نتایج همچنین نشان داد که BPE نسبت به آنتی اکسیدان های مصنوعی اثر محافظتی بهتری بر هیدرولیز روغن دارد. لطف

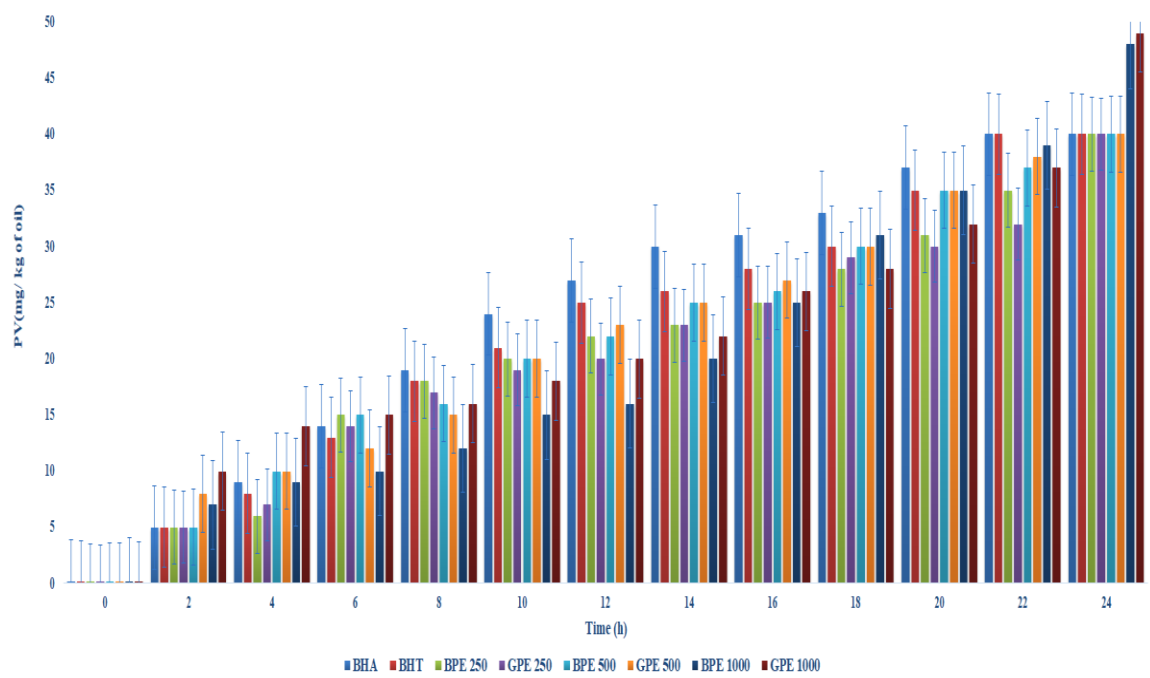


شکل ۳. اثر افزودن آنتی اکسیدان‌ها بر محتوای اسید چرب آزاد (FFA) (ب) روغن آفتابگردان در طی فرآیند سرخ کردن.

۳.۳.۳. مقدار پراکسید (PV)

کردن، مطابق با ال‌داوی (۸) افزایش می‌یابد. ضیا (۳۰) اثر آنتی اکسیدانی عصاره فنلی مرکبات را با BHA و BHT بر روی روغن ذرت مقایسه کرد. نتایج نشان داد که PV نمونه‌های روغن حاوی عصاره مرکبات در غلظت‌های مختلف کاهش چشمگیری داشت. ژانگ (۲۹) پایداری اکسیداتیو عصاره رزماری حاوی SO را ارزیابی کرد و نشان داد که PV به صورت خطی افزایش یافته است.

اندیس پراکسید می‌تواند محصولات اکسیداسیون اولیه روغن را نشان دهد (۲۹). شکل ۴ توسعه PV نمونه را در حین سرخ کردن نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که عصاره‌ها به‌طور معنی‌داری ($P < 0.05$) PV نمونه‌های SO را نسبت به نمونه‌های شاهد (SO-BHT, SO-BHA) کاهش دادند. نتایج نشان داد که PV با افزایش زمان سرخ

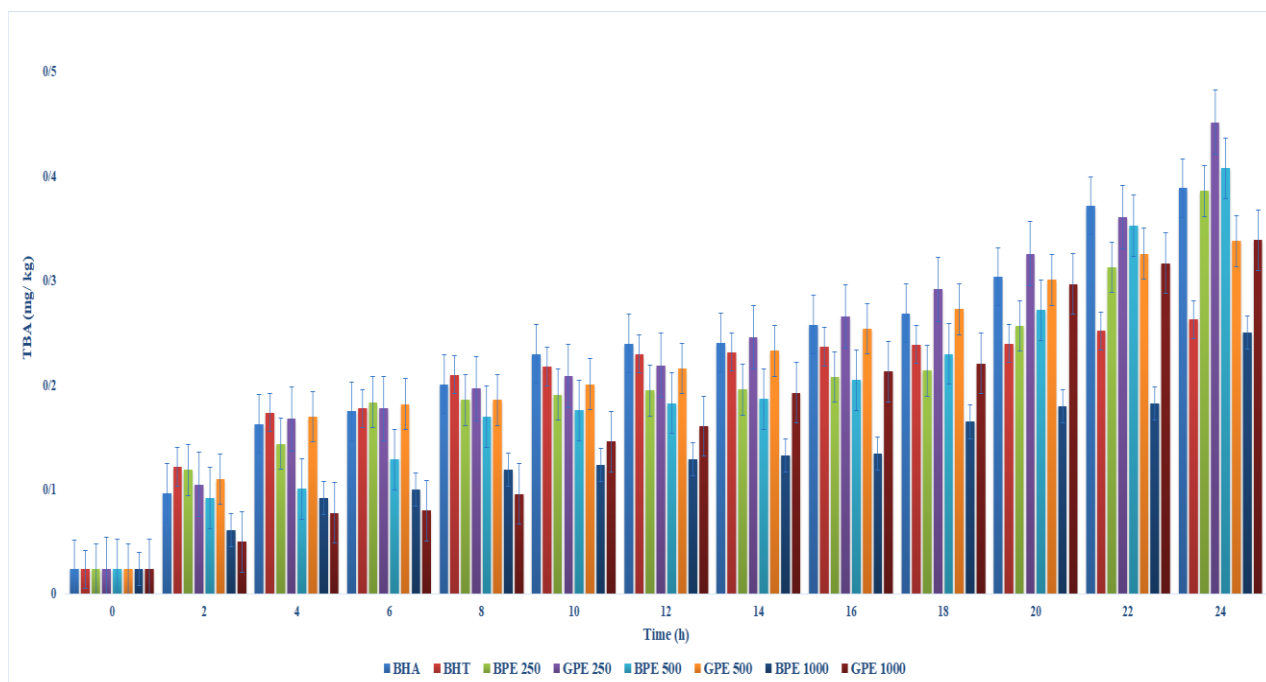


شکل ۴. اثر افزودن آنتی اکسیدان ها بر تغییرات مقادیر پراکسید روغن آفتابگردان در طی فرآیند سرخ کردن.

۳.۳.۴. تیو باربیتوریک اسید (TBA)

اندیس تیو باربیتوریک اسید معمولی ترین آزمایش برای تعیین اکسیداسیون لیپید در روغن است و شکل ۵ تغییرات مقدار TBA تمام نمونه های SO را در طی سرخ کردن در دمای 180 ± 5 درجه سانتی گراد نشان می دهد. مقدار TBA با افزایش زمان سرخ کردن افزایش یافت. BPE و GPE در ۱۰۰۰ ppm در اکسیداسیون روغن بهتر از آنتی

اکسیدان های مصنوعی عمل کردند و این مطالعه نشان داد که روغن سویا با عصاره پوست بادام در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد دارای ارزش TBA کمتری نسبت به BHA است که با یافته های Duh مطابقت دارد (۳۱). عبد-ال-آل (۳۲) گزارش داد که عصاره پوست پرتقال می تواند شاخص TBA را بیشتر از آنتی اکسیدان های مصنوعی موجود در روغن سویا در طول نگهداری در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد کاهش دهد.

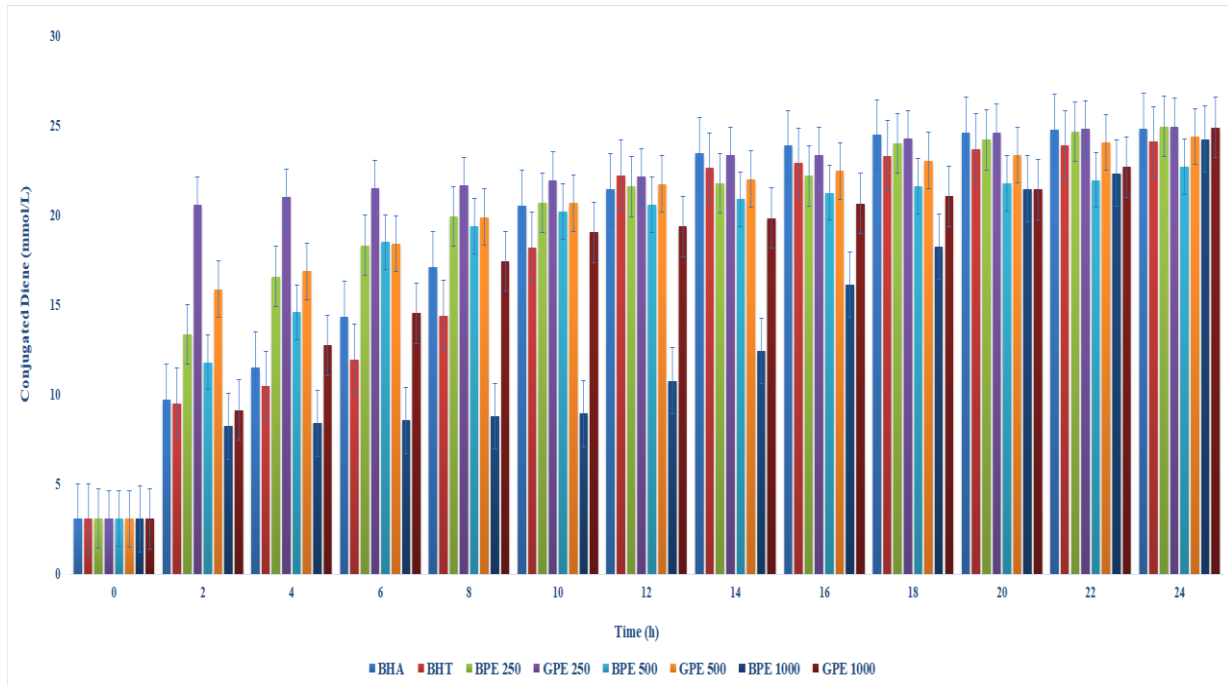


شکل ۵. اثر افزودن آنتی اکسیدان ها بر تغییرات مقادیر TBA روغن آفتابگردان در طی فرآیند سرخ کردن.

۳.۳.۵. مقدار دی ان مزدوج (CDV)

اولیه را افزایش داد، همانطور که در تحقیقات بو یافت شد (۳۴). مقدار دی ان مزدوج روغن های مخلوط حاوی ۱۰۰۰ پی پی ام BPE و GPE تفاوت قابل توجهی ($P > 0.05$) با سایر نمونه ها داشت و این نتایج به دنبال تحقیقات قبلی مانند عبد-ال-آل بود (۳۲). آنها پیشنهاد کردند که عصاره های طبیعی نسبت به BHT در SO گرم شده در دمای 5 ± 180 درجه سانتی گراد، اثر محافظتی بیشتری بر پایداری روغن دارند. در طی ۲۴ ساعت حرارت دهی، CDV های SO مخلوط حاوی ۱۰۰۰ پی پی ام BPE، BHA و BHT به ترتیب ۲.۴۱، ۲.۴۳ و ۲.۴۹ میلی مول در لیتر بود.

اندیس دی ان مزدوج روغن در طول فرآیند سرخ کردن، میزان تولید محصولات اکسیداسیون اولیه را نشان می دهد. به دلیل باقی ماندن دین های مزدوج در روغن سرخ شده، CDV مقیاس اکسیداسیون بهتری است. به گفته سلیمان (۳۳)، فرآیند گرم کردن موقعیت پیوند دوگانه روغن آفتابگردان را بازسازی می کند. کسری از دی ان های غیر کونژوگ به دی ان های مزدوج تبدیل می شوند. نرخ تولید دی ان های کونژوگ در روغن در شکل ۶ بیشتر از سرعت تجزیه آنها است که منجر به تجمع آنها می شود. با گذشت زمان، CDV افزایش یافت، که محصولات اکسیداسیون



شکل ۶. اثر افزودن آنتی اکسیدان ها بر تغییرات مقادیر دی ان کونژوگه (C) روغن آفتابگردان در طی فرآیند سرخ کردن.

۴. نتیجه گیری

قدردانی

هیچ بنیادی از این تحقیق حمایت نکرد و از همکارانمان از دانشگاه آزاد اسلامی و دانشگاه سالتو تشکر می کنیم. آنها بینش و تخصص ارائه کردند که به تحقیق کمک کرد.

بیانیه های اخلاقی

این تحقیق شامل هیچ آزمایش انسانی یا حیوانی نبود.

تضاد منافع

نویسندگان هیچ تضاد منافی برای اعلام ندارند.

این مطالعه نشان داد که عصاره های پوست مرکبات به دلیل فعالیت مهارکنندگی DPPH و ABTS، کاهش قدرت و سنجش بتاکاروتن منابع قابل قبولی از فلاونوئیدها هستند. نتایج تایید کرد که حفاظت ارائه شده توسط BPE در ۱۰۰۰ پی پی ام نسبت به BHA و BHT که به طور گسترده استفاده می شود از نظر TBA، CDV، FFA و PV بارزتر بود. عصاره پوست نارنج (BPE) محتوای بالاتری از ترکیبات فنلی و فعالیت آنتی اکسیدانی را نشان می دهد. خواص آنتی اکسیدانی فلاونوئیدهای پوست مرکبات می تواند آنها را جایگزین مفیدی برای آنتی اکسیدان های مصنوعی در روغن آفتابگردان کند.

۵-منابع

- [1] Wang, D., et al., Limonene, the compound in essential oil of nutmeg displayed antioxidant effect in sunflower oil during the deep-frying of Chinese Maye. Food Science & Nutrition, 2020. 8(1): p. 511-520.
- [2] Wang, Y., et al., Effect of new frying technology on starchy food quality. Foods, 2021. 10(8): p. 1852.
- [3] Xu, X., et al., Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action. Food Chemistry, 2021. 353: p. 129488.

- [4] Stagos, D., Antioxidant activity of polyphenolic plant extracts. 2019, MDPI. p. 19.
- [5] Khan, M.K. and O. Dangles, A comprehensive review on flavanones, the major citrus polyphenols. Journal of food composition and analysis, 2014. **33**(1): p. 85-104.
- [6] Jeong, S.-M., et al., Effect of heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus peels. Journal of agricultural and food chemistry, 2004. **52**(11): p. 3389-3393.
- [7] Ghasemi, K., Y. Ghasemi, and M.A. Ebrahimzadeh, Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of 13 citrus species peels and tissues. Pak J Pharm Sci, 2009. **22**(3): p. 277-281.
- [8] Islam, A.-A., et al., Oxidative stability of edible oils via addition of pomegranate and orange peel extracts. Foods and Raw materials, 2018. **6**(2): p. 413-420.
- [9] Orozco-Solano, M., F. Priego-Capote, and M. Luque de Castro, Influence of simulated deep frying on the antioxidant fraction of vegetable oils after enrichment with extracts from olive oil pomace. Journal of agricultural and food chemistry, 2011. **59**(18): p. 9806-9814.
- [10] Anwar, F., et al., Stabilization of sunflower oil with *Moringa oleifera* leaves under ambient storage. Journal of food lipids, 2007. **14**(1): p. 35-49.
- [11] Gholizadeh, H., et al., The mechanism studies of the adsorption-desorption process of rutin from water/ethanol solution and the extract of bitter orange peel by the carboxylated multiwalled carbon nanotubes. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020. **67**(4): p. 546-557.
- [12] Gholizadeh, H., et al., The simultaneous adsorption and desorption of flavonoids from bitter orange peel by the carboxylated multi-walled carbon nanotubes. Carbon Letters, 2019. **29**(3): p. 273-279.
- [13] Delfanian, M., R.E. Kenari, and M.A. Sahari, Evaluation of antioxidant activity of loquat fruit (*Eriobotrya japonica* Lindl.) skin and the feasibility of their application to improve the oxidative stability of soybean oil. Journal of food science and technology, 2016. **53**: p. 2244-2252.
- [14] Arjeh, E., et al., Phenolic compounds of sugar beet (*Beta vulgaris* L.): Separation method, chemical characterization, and biological properties. Food Science & Nutrition, 2022. **10**(12): p. 4238-4246.
- [15] Karimi Sani, I., et al., Impact of operating parameters and wall material components on the characteristics of microencapsulated *Melissa officinalis* essential oil. Flavour and Fragrance Journal, 2019. **34**(2): p. 104-112.
- [16] Singleton, V.L., R. Orthofer, and R.M. Lamuela-Raventós, [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent, in Methods in enzymology. 1999, Elsevier. p. 152-178.
- [17] Babbar, N., et al., Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. Food research international, 2011. **44**(1): p. 391-396.
- [18] Oyaizu, M., Studies on products of browning reaction antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. The Japanese journal of nutrition and dietetics, 1986. **44**(6): p. 307-315.
- [19] Gursoy, N., et al., Antioxidant activities, metal contents, total phenolics and flavonoids of seven *Morchella* species. Food and Chemical Toxicology, 2009. **47**(9): p. 2381-2388.
- [20] AC, A., Official methods of analysis 16th edition. Association of official analytical chemists. Washington, DC, USA, 1995.
- [21] Agudelo, C., et al., Phytochemical content and antioxidant activity of grapefruit (Star Ruby): A comparison between fresh freeze-dried fruits and different powder formulations. LWT, 2017. **80**: p. 106-112.
- [22] Bendaoud, H., et al., GC/MS analysis and antimicrobial and antioxidant activities of essential oil of *Eucalyptus radiata*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009. **89**(8): p. 1292-1297.
- [23] Narayan, M., et al., Antioxidant effect of anthocyanin on enzymatic and non-enzymatic lipid peroxidation. Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids (PLEFA), 1999. **60**(1): p. 1-4.
- [24] Su, M.-S., Y.-T. Shyu, and P.-J. Chien, Antioxidant activities of citrus herbal

- product extracts. Food chemistry, 2008. **111**(4): p. 892-896.
- [25] Muthiah, P., M. Umamaheswari, and K. Asokkumar, In vitro antioxidant activities of leaves, fruits and peel extracts of Citrus. International Journal of Phytopharmacy, 2012. **2**(1): p. 13-20.
- [26] Amarowicz, R., et al., Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. Food chemistry, 2004. **84**(4): p. 551-562.
- [27] Nyam, K., et al., Oxidative stability of sunflower oils supplemented with kenaf seeds extract, roselle seeds extract and roselle extract, respectively under accelerated storage. International Food Research Journal, 2013. **20**(2).
- [28] Lutfullah, G., et al., Antioxidant properties of agro-industrial waste and their use as natural preservative for sunflower oil. Journal of Applied Environmental and Biological Sciences, 2015. **5**(11): p. 10-16.
- [29] Zhang, Y., et al., Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. Food chemistry, 2010. **118**(3): p. 656-662.
- [30] Zia-ur-Rehman, Z.-u.-R., Citrus peel extract-a natural source of antioxidant. 2006.
- [31] Duh, P.-D., et al., Antioxidant activity of mung bean hulls. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1997. **74**: p. 1059-1063.
- [32] El-Aal, H. and F. Halaweish, Food preservative activity of phenolic compounds in orange peel extracts (Citrus sinensis L.). 2010.
- [33] SULIEMAN, A.E.R.M., A. El-Makhzangy, and M.F. Ramadan, Antiradical performance and physicochemical characteristics of vegetable oils upon frying of French fries: A preliminary comparative study. Journal of Food Lipids, 2006. **13**(3): p. 259-276.
- [34] Bou, R., et al., Quality assessment of frying fats and fried snacks during continuous deep-fat frying at different large-scale producers. Food Control, 2012. **27**(1): p. 254-267.



Oxidative stability of sunflower oil enriched with citrus flavonoids extracted using MWCNT-COOH during frying

Hassan Gholizadeh^{*1}, Hasan Tahermansouri², Vito Michele Paradiso³

1-Department of Food Science and Technology, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Mazandaran, Iran.

2-Department of Chemistry, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Mazandaran, Iran.

3-Department of Biological and Environmental Sciences and Technologies, University of Salento, Lecce, Italy.

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Article History: Received:2024/3/17 Accepted:2024/4/15 Keywords: MWCNT-COOH, flavonoids, antioxidant properties, thermal stability, sunflower oil DOI: 10.22034/FSCT.21.152.194. *Corresponding Author E- hassangholizade@ymail.com	The purpose of this study was to compare the efficacy of citrus peel phenolic compounds extracted using carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-COOH) with common synthetic antioxidants [butylhydroxyanisole (BHA) and butylhydroxytoluene (BHT)] in stabilizing sunflower oil (SO) during frying (180 ± 5 °C, 24 h). To evaluate the antioxidant activity of these compounds, total phenolic, and flavonoid contents, reducing power, ABTS scavenging activity, β-carotene bleaching ability, and 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity were measured. Extracts were combined at various concentrations (100-1000 ppm) with SO, and both synthetic antioxidants were standardized at 200 ppm. Thermal-oxidative stability was investigated by assessing the change in peroxide value (PV), color, free fatty acid (FFA) content, conjugated diene value (CDV), and thiobarbituric acid (TBA). Bitter orange peel extract (BPE) displayed a higher content of phenolic compounds and antioxidant activity. At 1000 ppm, it showed a lower FFA content, PV, TBA, and CDV. It can be used as an alternative to synthetic antioxidants. As a result, citrus peel phenolic compounds extracted with MWCNT-COOH can be used as preservatives in frying oils.