نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 13، شماره 4، مهر - آبان 1396، ص. 516-503

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 13, No. 4, Oct- Nov 2017, p. 503-516

بررسی خواص آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های پوست و پالپ انجیر در پایداری اکسایشی روغن کانولا به‌عنوان جایگزین آنتی‌اکسیدان سنتزی

الهه مقصودلو[1]- رضا اسماعیل‌زاده کناری[2*]- زینب رفتنی امیری[2]

تاریخ دریافت: 1394/08/16
تاریخ پذیرش: 1395/02/04

چکیده

نگرانی از ایمنی آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی به تحقیقات گسترده‌ای درباره گیاهان که منبع غنی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی هستند منجر شد. میوه انجیر حاوی مقادیر زیادی ترکیبات فنولی، فلاوونوئیدی و آنتوسیانین‌ها است که مهمترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی می‌باشند. در پژوهش حاضر، فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های پوست و پالپ دو واریته انجیر (سبز و سیاه) مورد بررسی قرار گرفت. عصاره‌گیری با روش استخراج اولتراسوند با کمک حلال (اتانول– آب 70 درصد) انجام شد. سنجش میزان ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی عصاره‌های استخراج شده به ترتیب به روش رنگ‌سنجی فولین-سیوکالتیو و آلومینیوم کلرید صورت گرفت. به‌طور کلی واریته‌ی سیاه میزان بالاتری از ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی را نسبت به واریته سبز نشان داد. فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها با آزمون مهار رادیکال‌های DPPH، قدرت احیاکنندگی اتم آهن ارزیابی و با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ مقایسه شد. سپس کارایی عصاره پوست انجیر سیاه در غلظت 1میلی‌گرم در میلی‌لیتر در پایداری اکسایشی روغن کانولا با اندازه‌گیری عدد پراکسید، عدد تیوباربیتوریک اسید، شاخص پایداری اکسایشی، عدد اسیدی، دی‌ان مزدوج و شاخص رنگی طی شرایط حرارتی (دمای 180 °C، 24 ساعت) با TBHQ مقایسه گردید. نتایج نشان داد عصاره پوست انجیر سیاه در کنترل اکسایش روغن کانولا بیشترین اثر آنتی‌اکسیدانی را داشته و قابل رقابت با TBHQ بود. بنابراین عصاره‌ی پوست انجیر واریته سیاه می‌تواند به‌عنوان منبع خوبی از ترکیبات فنولی و آنتی‌اکسیدان‌ها در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: انجیر، پوست، پالپ، اولتراسوند، فعالیت آنتی‌اکسیدانی، پایداری اکسایشی

مقدمه

اکسایش روغن‌ها و چربی‌ها در شرایط حرارتی و ذخیره‌سازی طولانی مدت، علاوه بر کاهش ارزش تغذیه‌ای و کیفیت حسی، عمر ماندگاری فرآورده را نیز کاهش داده و به دلیل تولید ترکیبات نامطلوب در روغن بر سلامت مصرف‌کنندگان آثار سوئی می‌گذارد، از این‌رو جلوگیری یا تأخیر در فرآیند اکسایش تحت شرایط حرارتی و انبارداری ضروری است (Bera *et al*., 2006). روش‌های مختلفی برای کنترل فرآیند اکسایش روغن‌ها استفاده می‌شود که یکی از مهم‌ترین آن‌ها استفاده از آنتی‌اکسیدان‌ها است (Pokorny *et al*., 2006). آنتی‌اکسیدان‌ها به ترکیباتی گفته می شود که از طریق خاتمه دادن به واکنش‌های زنجیره‌ای مرحله‌ی آغاز و یا انتشار در فرآیند اکسایش قادر به تأخیر، کند کردن و حتی توقف فرآیند اکسایش می‌باشند (Aydeniz and Yilmaz,2012). امروزه در صنعت به‌طور گسترده‌ای از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی نظیر بوتیلات هیدروکسی آنیزول (BHA)، بوتیلات هیدروکسی تولوئن (BHT)، ترشیاری بوتیل هیدروکینون (TBHQ) برای افزایش پایداری روغن‌ها استفاده می‌شود (Anagnostopoulou *et al*., 2006). اگرچه آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی ارزان‌تر بوده و درجه خلوص بالاتری نسبت به انواع طبیعی دارند، اما تحقیقات اثبات کرده‌اند این آنتی‌اکسیدان‌ها دارای اثرات سمی و سرطان‌زایی بر روی انسان‌ها و حیوانات هستند. از این‌رو در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی درجهت جایگزین کردن آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی که درعین دارا بودن خصوصیات لازم، فاقد آثار زیانبار بر سلامت انسان می‌باشد، صورت گرفته است (Du-Toit Silva *et al*., 2004؛ *et al*., 2001). ترکیبات آنتی‌اکسیدانی طبیعی نظیر فنولیک‌ها، اسیدهای آلی، ویتامین E و کاروتنوئیدها، رادیکال‌های آزاد را مهار می‌کنند، بنابراین از واکنش‌های اکسیداتیو و در نتیجه‌ی آن از بیماری‌های مخرب جلوگیری می‌کند (Lee *et al*., 2005). یکی

1 و 2- به‌ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی،دانشگاه علوم کشاورزی ومنابع طبیعی ساری، مازندران

(* - نویسنده مسئول: (Email: reza_kenari@yahoo.com
DOI: 10.22067/ifstrj.v1395i0.51210

از بهترین منابع آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی، ترکیبات فنولی موجود در نمونه‌های گیاهی است (Pratt and Hudson, 1990) که ممکن است در هر قسمتی از گیاه یافت شود. جهت استفاده از این ترکیبات ابتدا باید آن‌ها را استخراج کرد. روش‌های سنتی استخراج با حلال نیاز به زمان، مصرف حلال و نیروی کار بیشتری دارند. بنابراین نیاز به توسعه و استفاده از روش‌های جدید، برای کاهش زمان استخراج، مصرف حلال، آلودگی و افزایش میزان استخراج ترکیبات هدف می‌باشد (Wang and Weller, 2006). در میان این روش‌ها استخراج به کمک اولتراسوند، یکی از ارزان‌ترین، ساده‌ترین و مؤثرترین روش‌هاست که قادر است در اثر پدیده‌ی کاویتاسیون بازده استخراج ترکیبات را افزایش داده و زمان استخراج را کاهش می‌دهد (Chen *et al*.,2010).

انجیر (*Ficus carica* L.) به بخش اوسیس (*Eusyce*) از تیره توت‌سانان (*Moraceae*) تعلق دارد. در این تیره بیش از 1400 گونه تقریبا در 40 جنس طبقه‌بندی شده اند (Lazreg *et al*.,2011). جنس *Ficus carica L.* شامل 700 گونه است که اغلب در مناطق گرمسیری می‌رویند. درخت انجیر بومی ایران، آسیای صغیر و سوریه است و درحال حاضر به‌صورت وحشی یا خودرو در بیشتر کشورهای حوزه‌ی دریای مدیترانه می‌روید. این درخت در سراسر جهان با نام انجیر، انجیر معمولی (Common fig) و یا انجیر خوراکی (Edible fig) شناخته می‌شود. انجیر در سراسر جهان میوه مهمی برای مصارف خشک و تازه‌خوری است و اخیرا ارزش دارویی آن مورد بررسی می‌باشد. انجیرخشک از نظر پلی فنول‌ها یکی از بالاترین رتبه‌ها را در میان میوه‌ها و نوشیدنی‌های معمولی دارد (Flaishman *et al*.,2008).

بعضی مطالعات، حضور ترکیبات فنولیک در این میوه و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن را گزارش کرده‌اند. از جمله Vallejo و همکاران (2012)، هجده واریته انجیر عموما از جنوب شرقی اسپانیا و در دو برداشت (زمستان و تابستان) جمع‌آوری و نوع ترکیبات پلی‌فنلی آن را تعیین کردند.

Caliskan و همکاران (2011) خواص آنتی‌اکسیدانی و فیتوشیمیایی انجیرهای انتخاب‌شده از مناطق مدیترانه‌ای شرق ترکیه (انجیر سیاه، بنفش، قهوه‌ای، زرد و سبز) را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه، فنول کل، آنتوسیانین کل، فروکتوز، گلوکز، ساکاروز و رنگ میوه‌ها ارزیابی و ظرفیت آنتی‌اکسیدانی میوه‌های انجیر به‌وسیله روش FRAP اندازه‌گیری شد. بررسی اخیر همبستگی معنی‌داری را بین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و محتوای پلی‌فنولی و آنتوسیانین میوه‌ها نشان داد. انجیر سیاه بالاترین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی، آنتوسیانین کل و فنول کل را بین سایرین داشت که مقادیر آن‌ها به‌ترتیب 2، 15، 2/5 برابر بیشتر از انواع انجیر سبز و زرد بود.

Piga و همکاران (2007) وجود ترکیبات فنولی در پوست و پالپ میوه انجیر را تایید کردند. آن‌ها نشان دادند ارقام میوه تیره از بیشترین میزان این ترکیبات برخوردار هستند. همچنین گزارش کردند که پلی‌فنول‌ها در پوست میوه تجمع یافته‌اند. Solomon و همکاران (2006) ترکیبات بالقوه موثر در سلامتی انسان را در شش واریته تجاری انجیر با رنگ‌های متفاوت (سیاه، قرمز، زرد و سبز) مطالعه کردند و میزان کل پلی‌فنول‌ها، فلاونوئیدها، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و مقدار و تنوع آنتوسیانین‌ها را مشخص نمودند. اما هیچ گزارشی مبنی بر ارزیابی خواص آنتی‌اکسیدانی پوست انجیر به روش اولتراسوند و همچنین کاربرد آن در روغن خوراکی در منابع یافت نشد. بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی پوست و پالپ انجیر با روش استخراج با کمک اولتراسوند و سپس استفاده از بهترین عصاره مورد بررسی در روغن کانولا و ارزیابی ویژگی‌های روغن حاوی آن می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

روغن کانولا فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی از کارخانه عالیا گلستان تهیه و تا زمان انجام آزمون در دما 4 °C نگهداری گردید. انجیرها در دو نوع تیره و روشن در اوایل شهریور 1392 از بازار محلی گرگان تهیه و واریته آن تعیین شد. انجیرها در دو واریته سبز (Sabz) و سیاه (Siyah) بلافاصله پس از تمیز کردن به سرعت پوست‌گیری شدند، پالپ‌ها را برش داده و به‌صورت ورق مسطح درآورده، سپس پالپ‌ها و پوست‌های هر یک از ارقام به‌طور جداگانه، تحت شرایط طبیعی محیط در سایه خشک گردیدند و جهت خشک کردن تکمیلی در دمای 60°C به مدت 24 ساعت قرار گرفتند. نمونه‌های خشک‌شده تا مش 40 آسیاب شده و به منظور جلوگیری از نفوذ رطوبت در بسته‌های دو لایه پلی‌اتیلنی، در دمای 18- درجه سانتی‌گراد نگهداری گردیدند (Li *et al*.,2012).

استخراج عصاره به کمک اولتراسوند

10 گرم از هر یک از نمونه‌های پوست و پالپ دو واریته انجیر سبز و سیاه به نسبت 1 به 10 با حلال اتانول-آب (به نسبت 7 به 3) مخلوط گردید و به مدت 20 دقیقه در دمای 40 درجه سانتی‌گراد تحت امواج اولتراسوند با فرکانس 37 کیلوهرتز در حمام اولتراسونیک (Elma، اس 30 اچ) با توان مصرفی 280 W و توان حرارتی 200 وات قرار داده شد. سپس محلول رویی توسط قیف بوخنر و کاغذ صافی واتمن شماره 1 صاف شد. در ادامه عصاره حاوی حلال در سطح پلیت‌های شیشه‌ای پخش و به آون با دمای 40 °C منتقل شد. پس از تبخیر حلال، عصاره‌ها تا رسیدن به وزن ثابت در دسیکاتور قرار گرفت. عصاره‌های حاصل تا زمان انجام آزمایش در دمای 18-

درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. (Esmaeilzadeh Kenari *et al.*,2014).

تعیین محتوای ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی کل

میزان ترکیبات فنولی کل نمونه‌های انجیر و روغن کانولای فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی به روش فولین سیوکالتیو اندازه‌گیری شد. معرف فولین- سیوکالتیو (زرد رنگ)، تحت شرایط قلیایی با ترکیبات فنولی موجود در عصاره واکنش می‌دهد و درنتیجه، از طریق جدا شدن یک اتم هیدروژن فنولی، آنیون فنولات تشکیل می‌شود. این واکنش‌های برگشت‌پذیر کاهش یک یا دو الکترون، سبب تشکیل کروموفورهای آبی رنگ بین آنیون فنولات و معرف فولین- سیوکالتیو می‌شود (Hassas-Roudsari *et al.*,2009). جهت رسم منحنی استاندارد از اسید گالیک استفاده شد و نتایج برحسب میلی‌گرم اسید گالیک در گرم عصاره بیان شد (Javanmardi *et al.*, 2003؛ Capannesi *et al.*, 2000). سنجش میزان فلاونوئید کل به روش رنگ‌سنجی آلومینیوم کلرید با روش Ebrahimzadeh و همکاران (2010) انجام شد. از کوئرستین به‌عنوان استاندارد برای رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد و نتایج براساس میلی‌گرم کوئرستین در گرم عصاره بیان گردید (Ebrahimzadeh *et al.*,2010).

بررسی فعالیت ضدرادیکالی و قدرت احیاکنندگی عصاره‌ها

جهت ارزیابی فعالیت ضدرادیکالی عصاره‌ها با آزمون مهار رادیکال آزاد DPPH (Ebrahimzadeh *et al.*,2010) و نیز قدرت احیاکنندگی کل بر اساس روش Oyaizu (1986) غلظت‌های مختلف (0/5-3 میلی‌گرم در میلی‌لیتر) از عصاره‌ها آماده شد و نتایج به‌ترتیب به‌صورت درصد مهار رادیکال DPPH و جذب خوانده شده در 700 نانومتر بیان گردید.

بررسی ظرفیت آنتی‌اکسیدانی عصاره در پایداری اکسایشی روغن کانولا طی شرایط حرارتی

برای انجام این آزمون عصاره پوست انجیر سیاه در غلظت 1 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، به‌عنوان بهترین عصاره براساس میزان ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی کل و نیز ظرفیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها طبق آزمون مهار رادیکالی و قدرت احیاکنندگی آهن انتخاب و به روغن کانولای فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی افزوده شد. جهت آماده‌سازی 2 لیتر روغن با غلظت 1 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر عصاره، ابتدا 2 گرم عصاره در حلال اتانول- آب (70 درصد) حل و به بخشی از روغن فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی (حدود 100 میلی‌لیتر) افزوده شد. جهت انحلال بهتر از همزن مغناطیسی استفاده گردید (هم‌زمان حرارت جزیی سبب تبخیر حلال شد). پس از انحلال کامل عصاره و تبخیر حلال، روغن به حجم 2 لیتر رسانیده شد. روغن فرموله شده به مدت 24 ساعت در دمای 180 در سرخ‌کن حرارت داده و طی فواصل زمانی 4 ساعت نمونه‌برداری شد و نمونه‌ها تا زمان انجام آزمایشات در دمای 18- نگهداری گردیدند. سپس عدد پراکسید و OSI (Oil/ Oxidative Stability Index) (AOCS, 2007)، عدد تیوباربیتوریک اسید(Sidwell *et al.*, 1954) ، عدد اسیدی (AOCS, 1993)، دی‌ان مزدوج و رنگ (Saguy *et al.*, 1996) نمونه‌های روغن اندازه‌گیری و با نمونه حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ در غلظت 0/1 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مقایسه گردید.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

محاسبات آماری کلیه داده‌ها در قالب طرح کاملا تصادفی و حداقل در سه تکرار انجام شد. جهت تعیین معنی‌دار بودن داده‌ها، از آنالیز واریانس یک‌طرفه (ANOVA) استفاده شد و مقایسات میانگین در سطح احتمال 5 درصد با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام گرفت و در نهایت برای رسم نمودارها نیز از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

نتایج و بحث

تعیین محتوای فنولی و فلاونوئیدی کل

جدول 1 میزان ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی در واریته سبز و سیاه انجیر را نشان می‌دهد. در مقایسه کلی ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی پوست و پالپ دو واریته انجیر سبز و سیاه، نتایج آنالیز واریانس اثر نوع واریته و قسمت‌های مختلف میوه را معنی‌دار نشان داد ($P<0/05$). عصاره‌های پوست واریته سیاه به‌طور معنی‌داری بالاترین ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی را نشان داد. علت این امر را می‌توان با توجه به مطالعات سایر محققان به میزان بالای ترکیبات آنتوسیانین در واریته سیاه و عدم حضور این ترکیبات در پوست واریته سبز نسبت داد. Solomon و همکاران (2006) با بررسی ترکیبات فیتوشیمیایی شش واریته انجیر در طیف رنگی متفاوت نشان دادند که در میوه‌های با پوست روشن (سبز یا زرد) میزان آنتوسیانین‌ها کمتر است. این محققان میزان آنتوسیانین‌ها را در واریته کادوتا (Kadota) که دارای پوست سبز است غیرقابل تشخیص اعلام کردند. همچنین نتایج همه‌ی مطالعات انجام شده بر روی انواع توت‌ها و انجیرها این مطلب را تأیید می‌کنند (Celik *et al.*, 2008؛ Liu *et al.*, 2002؛ Caliskan *et al.*, 2011). تفاوت در رنگ میوه‌های انجیر ممکن است در اثر بیان جزئی ژن کنترل کننده مسیر آنتوسیانین با بالاترین بیان در واریته‌های بنفش تیره باشد (Solomon *et al.*,2006). همچنین مشخص شد پالپ و پوست واریته سیاه نسبت به واریته سبز حاوی میزان بالاتری از ترکیبات فلاونوئیدی است. مقادیر فنول و فلاونوئید نمونه‌های مورد بررسی، بعد از تبدیل واحدها بیشتر از میزان

ترکیبات فنولی واریته‌های مختلف انجیر در مطالعه Caliskan و همکاران (2011) با میانگین 54/3 میلی‌گرم در 100 گرم میوه تازه در واریته‌های روشن و میانگین 118/9 میلی‌گرم در 100 گرم میوه تازه در واریته‌های تیره بود. همچنین میزان ترکیبات فنولی انجیرها در مطالعه‌ی Solomon و همکاران (2006) از 41/7 میلی‌گرم در 100 گرم میوه تازه در نمونه پوست واریته روشن کادوتا (Kadota) تا 463 میلی‌گرم در 100 گرم میوه تازه در پوست واریته تیره میشن (Mission) به مراتب از مقادیر فنول واریته‌های انجیر سبز و سیاه مورد بررسی در تحقیق حاضر پایین تر بود. در هر دو واریته میزان فنول و فلاونوئید در پوست میوه نسبت به پالپ بیشتر بود. با توجه به این‌که، این ترکیبات به‌ویژه فلاونوئیدها نقش حفاظت از برخی ساختارهای سلولی نظیر کلروپلاست را در مقابل اثرات مضر تابش فرابنفش دارند، بنابراین در بخش‌هایی از گیاه که در سطح قرار گرفتند ازجمله برگ و پوست میوه تجمع بیشتری می‌یابند (Treutter *et al.*,2006؛ Macheix *et al.*,1990). قابل‌توجه است که تفاوت میزان فنول و فلاونوئید پوست و پالپ، در واریته سیاه نسبت به سبز بیشتر بود. علت این امر را می‌توان به‌حضور بیشتر آنتوسیانین‌ها در پوست سیاه نسبت داد.

جدول 1- ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی کل عصاره‌های پوست و پالپ انجیر سبز و سیاه

نمونه	فنول کل (میلی‌گرم گالیک اسید در گرم عصاره)	فلاونوئید کل (میلی‌گرم کوئرستین در گرم عصاره)
عصاره پالپ واریته سیاه	^{b}56/67 ± 0/82	^{c}2/30 ± 0/09
عصاره پالپ واریته سبز	^{b}54/36 ± 1/71	^{d}2/09 ± 0/15
عصاره پوست واریته سیاه	^{a}70/6 ± 3/51	^{a}4/59 ±0/00
عصاره پوست واریته سبز	^{b}54/84±0/55	^{b}2/92 ± 0/09

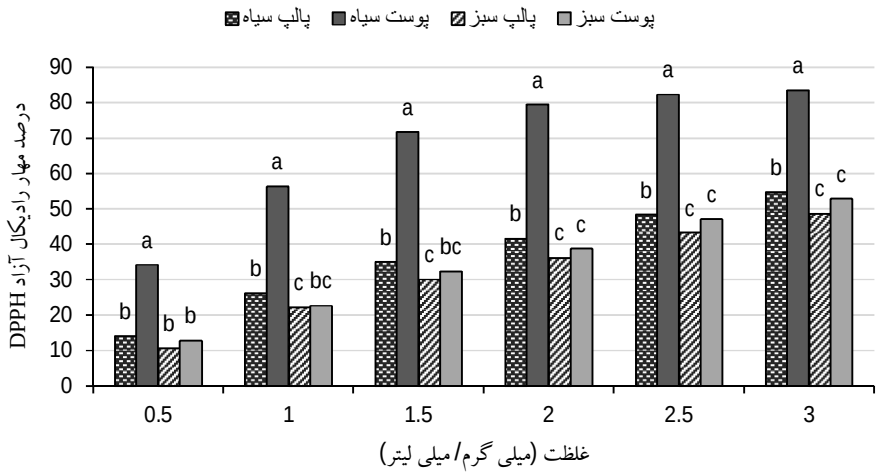
حروف مشابه در هر ردیف بیانگر عدم وجود تفاوت معنی‌دار در سطح 5 درصد است.

بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های پوست و پالپ دو واریته انجیر

عصاره‌های استخراجی برای تعیین بهترین نوع و غلظت عصاره از نظر فعالیت آنتی‌اکسیدانی مورد ارزیابی قرار گرفتند. به دلیل تنوعی که در ترکیبات گیاهان مختلف وجود دارد، معمولاً از چند روش برای بررسی اثرات آنتی‌اکسیدانی بهره می برند، تا معایب روش‌های مختلف پوشانده شود.

میزان توانایی مهار رادیکال آزاد DPPH

نتایج آنالیز واریانس اثر نوع و غلظت عصاره‌های پالپ انجیر را بر میزان درصد مهار رادیکال‌های آزاد DPPH در سطح 5 درصد معنی‌دار نشان داد (شکل1).



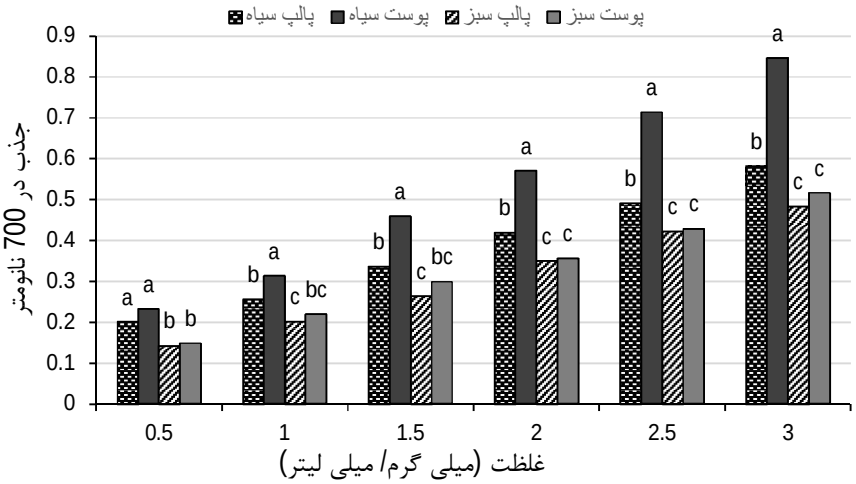
شکل 1- مقایسه میانگین درصد مهار رادیکال آزاد DPPH در غلظت‌های مختلف عصاره‌های پوست و پالپ انجیر سیاه و سبز

TBHQ با غلظت 0/1 میلی‌گرم در میلی‌لیتر (با درصد مهارکنندگی 3/52±70/5) فعالیت مهارکنندگی رادیکال بهتری نسبت به عصاره‌های پالپ انجیر در تمام غلظت‌ها داشت. عصاره‌های واریته سیاه انجیر هم در بخش پوست و هم در بخش پالپ خاصیت

مهارکنندگی بالاتری نسبت به عصاره‌های واریته سبز نشان دادند. بالاتر بودن فعالیت مهارکنندگی را می‌توان به محتوای فنولی عصاره‌ها نسبت داد. زیرا عصاره‌های واریته سیاه، دارای ترکیبات فنولی بالاتری نسبت به واریته سبز بودند. فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها در بیشتر موارد وابسته به غلظت بود. به‌طوری‌که با افزایش غلظت ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی، به‌دلیل افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل موجود در محیط واکنش احتمال اهدای هیدروژن به رادیکال‌های آزاد و به دنبال آن قدرت مهارکنندگی عصاره افزایش یافت (Sanchez-Moreno *et al*.,1999).

بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌ها با آزمون قدرت احیاکنندگی اتم آهنIII

نتایج آنالیز واریانس نشان داد که تأثیر غلظت بر قدرت احیاکنندگی آهنIII عصاره‌ها و در نتیجه، فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها معنی‌دار است. افزایش در جذب مخلوط واکنش بیانگر قدرت احیاکنندگی بالای نمونه‌ها است. در این روش با افزایش غلظت عصاره‌ها قدرت احیاکنندگی آهن III عصاره‌ها و در نتیجه فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها افزایش یافت (شکل 2).



شکل 2- مقایسه میانگین قدرت احیاکنندگی در غلظت‌های مختلف عصاره‌های پوست و پالپ انجیر سیاه و سبز

قدرت احیاکنندگی همه عصاره‌های پوست انجیر با افزایش میزان غلظت عصاره‌ها، افزایش یافت. نتایج آنالیز واریانس نشان داد که تأثیر غلظت بر قدرت احیاکنندگی آهن عصاره‌ها و در نتیجه، فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن‌ها معنی‌دار است. سنجش فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های پالپ انجیر از طریق قدرت احیاکنندگی اتم آهن III نشان داد که فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های واریته سیاه در همه انواع روش‌های استخراج و در همه غلظت‌های مورد آزمون بیشتر از واریته سبز بود. نتایج محققان دیگر (Ercisli *et al*., 2012؛ Solomon *et al*., 2006؛ Caliskan *et al*., 2011) گواه این مطلب است. نتایج نشان داد ترکیبات موجود در پوست انجیر واریته سیاه دهنده خوب الکترون یا هیدروژن هستند و می‌توانند واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکالی را پایان دهند. بنابراین می‌توانند جایگزین مناسبی برای آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی در رژیم غذایی در نظر گرفته شوند. این نتایج با نتایج Guo و همکاران (2003) مطابقت دارد. این محققان با بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی پوست و پالپ و هسته بیست و هشت میوه مصرفی رایج در چین با استفاده از آزمون قدرت احیاکنندگی آهن گزارش کردند که پوست و هسته همه میوه‌ها فعالیت آنتی‌اکسیدانی قوی‌تری نسبت به پالپ داشتند (Guo *et al*., 2003). با افزایش غلظت عصاره‌ها به دلیل افزایش میزان ترکیبات فنولی موجود در عصاره، قدرت احیاکنندگی آن بیشتر می‌شود. درنتیجه، عصاره قادر خواهد بود با اهداء الکترون یا اتم‌های هیدروژن، واکنش‌های زنجیری تشکیل رادیکال آزاد را شکسته و اکسایش چربی را به تأخیر بیاندازد (Kumaran and Karunakaran, 2007). آنتی‌اکسیدان‌هایی با قدرت احیاکنندگی بالاتر، از توانایی بیشتری در پایان دادن به واکنش‌های مخرب زنجیره‌ای رادیکالی برخوردارند (Wanasundara and shahidi, 2005). در بین ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها ترکیبات آنتی‌اکسیدانی قوی‌تری محسوب می‌شوند. افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل با قدرت آنتی‌اکسیدانی ترکیبات فلاونوئیدی رابطه مستقیم دارد (Koda *et al*., 2008).

این نتایج داده‌های حاصل از آزمون DPPH را تا حدود زیادی تأیید می‌کند. با این تفاوت که روش قدرت احیاکنندگی، فعالیت آنتی‌اکسیدانی همه عصاره‌های انجیر را در غلظت‌های مختلف با

وضـــوح بیشـــتری نشـــان داد. از آنجایی‌که این روش معمولا برای اندازه‌گیری ظرفیت آنتی‌اکســـیدانی ترکیبات هیدروفیل به‌کار می‌رود (Perez-Jimenez *et al*., 2008) و نیز به دلیل ماهیت هیدروفیلی ترکیبات عمده موجود در عصاره‌های انجیر به‌ویژه واریته سیاه، احتمالا صـحت این روش برای سـنجش فعالیت آنتی‌اکسـیدانی عصـاره‌های انجیر بیشتر قابل قبول است.

تاثیر عصـاره پوسـت انجیر سیاه بر پایداری اکسایشی روغن کانولا طی شرایط حرارتی

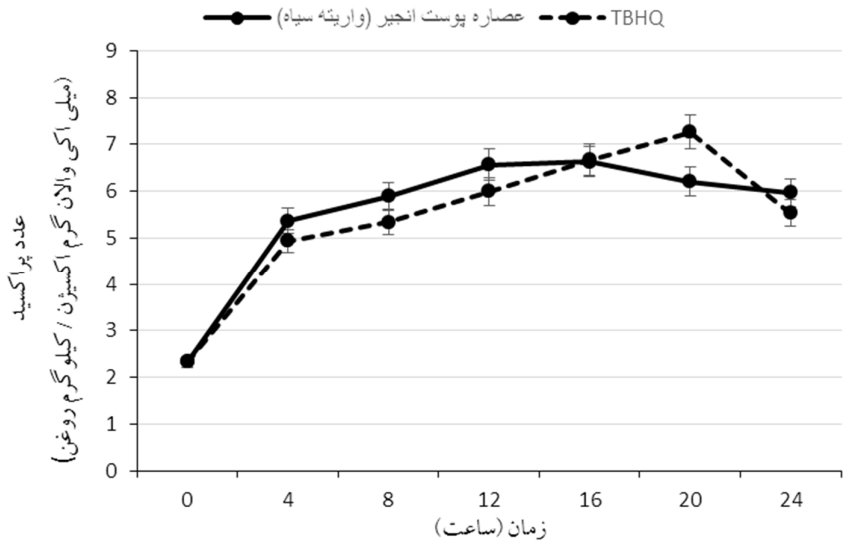
عصاره پوست انجیر سیاه به دلیل داشتن بالاترین میزان ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی و نیز بیشـــترین فعالیت ضـــد رادیکالی و قدرت احیاکنندگی، در غلظت 1 میلی‌گرم در میلی‌لیتر جهت بررسی پایداری اکسـایشـی روغن کانولا مورد اسـتفاده قرار گرفت و با آنتی‌اکسیدان سـنتزی TBHQ مقایسـه شد. مقادیر اعداد پراکسید، تیوباربیتوریک اسید، دی‌ان مزدوج، OSI، اسیدی و شاخص رنگی نمونه‌های روغن به مدت 24 ساعت در فواصل زمانی 4 ساعت در دمای 180 °C تعیین شـد. مشـخصـات اولیه روغن کانولای فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی در جدول 2 آمده است. میزان بالای عدد پراکسید و دی‌ان مزدوج احتمالا به دلیل شرایط نامناسب حمل و نقل و نگهداری روغن می‌باشد.

جدول 2- مشخصات اولیه روغن کانولای فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی

ویژگی‌ها	مقدار
ترکیبات فنولی	57/53 میلی‌گرم گالیک اسید در گرم روغن
عدد اسیدی	0/123میلی‌گرم پتاس در گرم روغن
عدد پراکسید	2/3 میلی‌اکی‌والان‌گرم اکسیژن در کیلوگرم روغن
دی‌ان مزدوج	10/78 میلی‌مول در لیتر
عدد تیوباربیتوریک اسید	0/079 میلی‌گرم مالون‌آلدهید در کیلوگرم روغن

عدد پراکسید

شـکل 3 میزان اندیس پراکسـید نمونه‌های روغن را طی شـرایط حرارتی نشان می‌دهد. مقادیر عدد پراکسید نمونه حاوی عصاره جز در سـاعت 20 فرآیند حرارتی تفاوت معنی‌داری با روغن حاوی TBHQ نداشت.



شکل 3- تغییرات عدد پراکسید طی 24 ساعت حرارت‌دهی در دمای 180درجه سانتی‌گراد

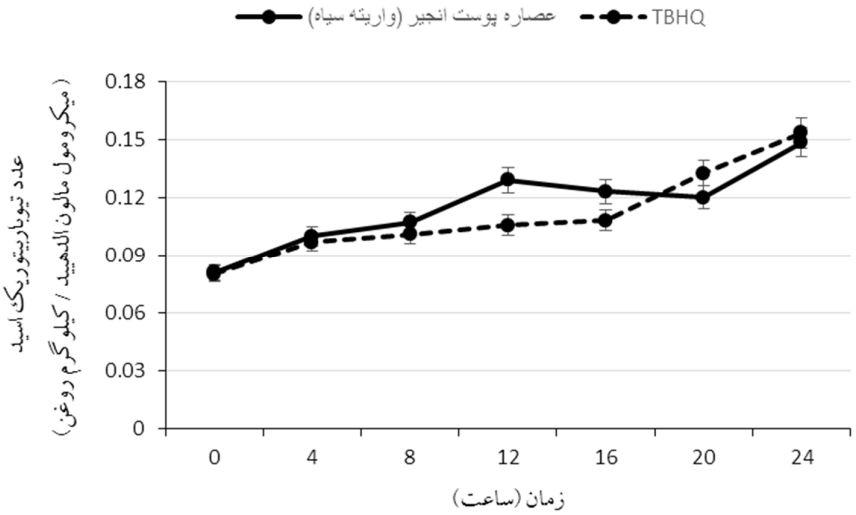
همان‌طور که مشاهده می‌شود عدد پراکسید در نیمه ابتدایی فرآیند حرارتی افزایش و سپس کاهش یافت. با شروع فرآیند حرارتی، میزان هیدروپراکسیدها به‌سرعت افزایش یافت و با افزایش زمان حرارت‌دهی، عصاره پوست انجیر قادر به مهار هیدروپراکسیدهای تشکیل‌شده نبوده،

درنتیجه ترکیبات ناپایدار هیدروپراکسید تحت دمای فرآیند به ترکیبات ثانویه اکسایش نظیر آلدهیدها و کربونیل‌ها تجزیه شدند که عامل طعم و بوی تند روغن می‌باشند (Perkins *et al*., 1967). این الگوی تغییرات عدد پراکسید در مطالعات سرخ‌کردن عمیق روغن توسط Serjouieو همکاران (2010)، Man و همکاران (2005) گزارش شده است. با توجه به نتایج، عصاره پوست انجیر سیاه به خوبی توانست در مهار هیدروپراکسیدها با TBHQ رقابت کند. همچنین، حد مجاز عدد پراکسید برای روغن‌های تصفیه‌شده 10 میلی‌اکی‌والان‌گرم اکسیژن در کیلوگرم روغن است (Codex, 1999). بر این اساس، مقادیر عدد پراکسید به‌دست آمده در این تحقیق در محدوده مجاز قرار می‌گیرد.

در این تحقیق میزان اندیس پراکسید در نیمه پایانی فرآیند حرارتی کاهش یافت. اما در بعضی مقالات این روند تا ساعات پایانی افزایشی بود، که این موضوع با توجه به میزان بالاتر پراکسیدها در زمان صفر این تحقیق قابل توجیه است. در ساعت 12 فرآیند حرارتی میزان تجمع هیدروپراکسیدها به حدی بود که آنتی‌اکسیدان‌ها قادر به مهار آن‌ها نبودند و درنتیجه تجزیه‌ی هیدروپراکسیدها به محصولات ثانویه اکسایش ازجمله آلدهیدها و کربونیل‌ها شروع شد.

عدد تیوباربیتوریک اسید

همان‌طور که در شکل 4 مشاهده می‌شود در ابتدای فرآیند حرارت‌دهی اختلاف معنی‌داری بین عدد تیوباربیتوریک اسید عصاره پوست انجیر سیاه در غلظت 1 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر با TBHQ در غلظت 0/1 میلی‌گرم بر میلی‌لیتروجود نداشت ولی با افزایش زمان حرارت‌دهی عصاره پوست انجیر نسبت به TBHQ توانایی کمتری در مهار هیدروپراکسیدها نشان داد، درنتیجه مقدار مالون‌آلدهید و عدد TBA افزایش بیشتری یافت. به دلیل این‌که مالون‌آلدهید از محصولات ثانویه اکسایش بوده و از تجزیه محصولات اولیه ازجمله پراکسیدها به‌دست می‌آید، برخلاف اندیس پراکسید با سرعت کمتری افزایش یافت اما روند افزایشی در ساعات پایانی قابل توجه بود که با نتایج تحقیق Delfanian. و همکاران (2015) و Goli و همکاران (2005) همخوانی داشت. همچنین مشاهده شد که تغییرات TBA نمونه حاوی عصاره پوست انجیر سیاه به صورت خطی نبوده و در ساعت 12 تا 20 فرآیند، روند کاهشی داشت که می‌توان این امر را به فراریت ترکیبات مورد اندازه‌گیری و خروج آن‌ها از نمونه تحت دمای بالای حرارت‌دهی نسبت داد. به‌طور کلی عصاره پوست انجیر سیاه در مهار اکسایش و تشکیل مالون‌آلدهید مشابه TBHQ عمل کرد.



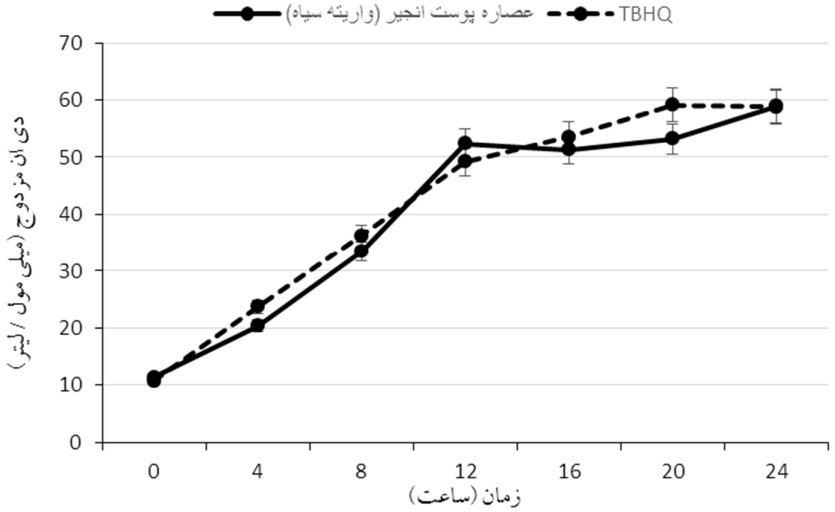
شکل 4- تغییرات عدد تیوباربیتوریک طی 24 ساعت حرارت‌دهی در دمای 180درجه سانتی‌گراد

دی ان مزدوج

تغییرات عدد دی‌ان مزدوج نمونه‌های روغن طی فرآیند حرارتی در شکل 5 نشان داده شده است. در تغییرات دی‌ان مزدوج اختلاف معنی داری بین عصاره پوست انجیر سیاه و TBHQ جز در ساعت 20 فرآیند وجود نداشت. با افزایش زمان در اکثر موارد مقدار تولید ترکیبات دی‌ان مزدوج افزایش یافت که با نتایج فرهوش و همکاران (2009)، White و همکاران (1991) مطابقت داشت. اما همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود روند تغییرات این اندیس در 12 ساعت ابتدایی فرآیند حرارتی، شیب تندتری نسبت به نیمه پایانی داشت. دلیل این الگوی تغییر، احتمالا پلیمریزه شدن ترکیبات دی‌ان مزدوج طبق مکانیسم دیلز-آلدر است که سبب می‌شود این ترکیبات به میزان ثابتی برسند (Tyagi and Vasishtha, 1996).

به‌طوری که میزان این ترکیبات در نمونه روغن حاوی عصاره در نیمه ابتدایی حرارت‌دهی از مقدار اولیه 11/37 میلی‌مول در لیتر به

52/40 رسید، درحالی‌که در 12 ساعت بعدی با تغییر اندکی به 58/88 میلی‌مول در لیتر افزایش یـافـت. نتایج دی‌ان مزدوج در این تحقیق تغییرات اندیس پراکسید را تایید کرد (شکل 3و 5). چنان‌که از ساعت 12 حرارت‌دهی که تجزیه هیدروپراکسیدها و کاهش مقدار آن‌ها شروع شد، میزان تولید دی‌ان‌های مزدوج نیز کاهش یافت و نمودار آن تقریبا روند ثابتی داشت. Shahidi و Wanasundara (1994)، Farmer و Sutton(2004) و Vieira (2001) نیز در تحقیقات خود رابطه مستقیم و همبستگی خوب عدد پراکسید و دی‌ان مزدوج طی اکسایش روغن‌ها را گزارش کرده‌انـد. Jackson (1981) نشـــان داد کـه تشـــکیـل هیدروپراکســیدها به‌طور معمول با تشـکیل دی‌ان مزدوج در شـرایط اکســـایش همراه اســـت. برطبق گزارش Silva و همکاران (1999) اکسـایش اسـیدهای چرب غیراشـباع با تشکیل هیدروپراکسیدها و به دنبال آن جابه‌جایی باند دوگانه و تشـکیل دی‌ان مزدوج رخ می‌دهد. بنابراین پراکســیدها به علت ناپایداری تجزیه می‌شـــوند و در نتیجه اندازه‌گیری دی‌ان مزدوج فاکتور بهتری اسـت، چراکه آن‌ها در روغن سرخ‌کردنی باقی می‌مانند.



شکل5- تغییرات دی‌ان مزدوج طی 24 ساعت حرارت‌دهی در دمای 180درجه سانتی‌گراد

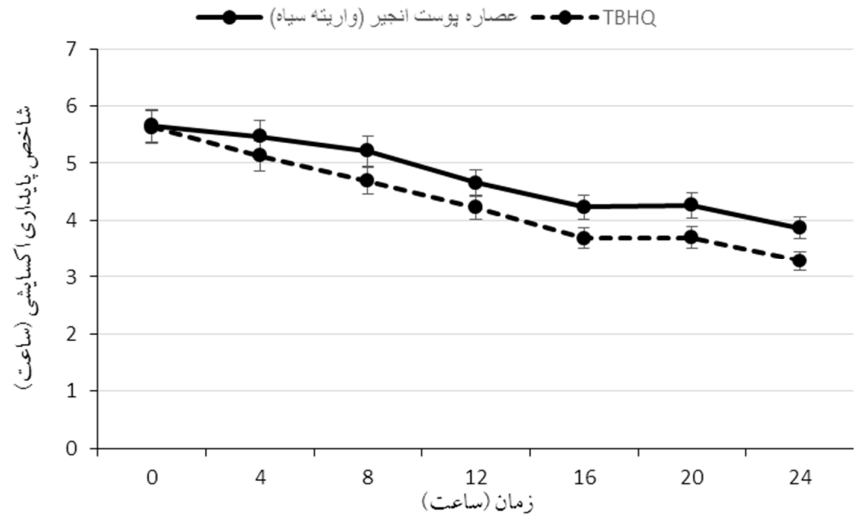
شاخص پایداری اکسایشی

در شکل 6 شاخص پایداری اکسایشی نمونه‌های روغن نشان داده شـده اسـت. شـاخص پایداری اکسـایشـی روغن (OSI) به میزان گســترده‌ای جهت ارزیابی و پیش‌بینی پایداری اکســیداتیو روغن‌ها توسـط دسـتگاه رنسـیمت مورد اسـتفاده قرار می‌گیرد. این آزمون بر اساس اندازه‌گیری ضریب هدایت الکتریکی آب ضمن تجمع ترکیبات فرار حاصـل از اکسـایش روغن به‌ویژه اسیدهای کربوکسیلیک تحت شـرایط اکسـایش تسـریع یافته انجام می‌شود و زمان پایداری روغن (IP) به‌عنوان OSI برای یک روغن در دمای معین گزارش می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده در ساعات ابتدایی فرآیند حرارتی، عصاره پوسـت انجیر تفاوت معنی‌داری با TBHQ نداشت ($P<0/05$). اما از سـاعت 8 فرآیند عصـاره پوسـت انجیر با تفاوت قابل ملاحظه‌ای توانست مقاومت روغن را نسبت به اکسایش بیشتر از TBHQ افزایش دهـد. در این تحقیق پایداری اکســایشـــی (OSI) نمونه‌های روغن کـانولای مورد آزمون، بـا افزایش زمـان حرارت‌دهی کـاهش یافت. نمونه‌های روغن مورد بررســـی حتی با افزایش زمان حرارت‌دهی، در محدوده مجاز OSI روغن‌ها (2/32 ســـاعت) که توســـط فرهوش و موســـوی (2006) گزارش شـــد قرار داشـــتنـد. مطـالعات Lalas و Dourtoglou (2003) و نـیـز Ramalho و همکـاران (2008) در افزایش پایداری اکسایشی روغن توسط سایر عصاره‌های گیاهی توسط آزمون رنسیمت با نتایج تحقیق حاضر همخوانی داشت

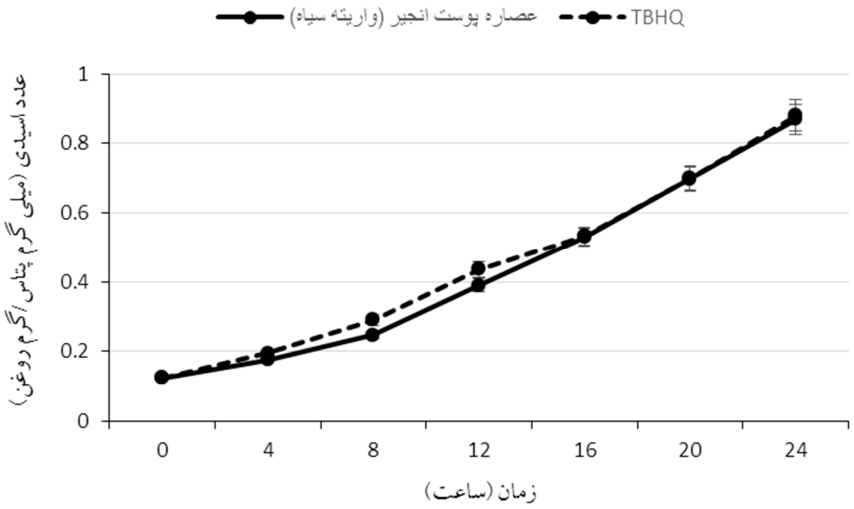
عدد اسیدی

مطابق شـکل 7 تقریبا اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین عدد اسیدی روغن حاوی عصاره پوست انجیر سیاه با TBHQ طی فرآیند حرارتی وجود نـداشـــت. عـدد اســـیـدی نمونـه‌های روغن با افزایش زمان حرارت‌دهی افزایش یافت اما این افزایش در 12 ســـاعت دوم فرآیند شـیب تندتری داشـت. این امر احتمالا به دلیل تبدیل ترکیبات ثانویه اکسـایش به اسـیدهای کربوکسـیلیک می‌باشـد. فرهوش و همکاران (2009) ، Delfanian و همکاران (2015) و Rehman و همکاران (2004) نیز به‌طور مشـابهی افزایش اسیدهای چرب آزاد را با افزایش زمان حرارت‌دهی گزارش کردند. مقادیر عدد اسیدی نمونه‌های روغن از روز صفر تا پایان دوره بین 0/12 تا بیشترین مقدار 0/88 میلی‌گرم پتاس در هر گرم روغن متغیر بود، که تا 16 ساعت اول حرارت‌دهی در

محدوده‌ی مجاز عدد اسیدی برای نمونه‌های روغن تصفیه شده یعنی 0/6 میلی‌گرم در گرم روغن قرار داشتند (Codex, 1999). بنابراین، عصاره پوست انجیر سیاه طی فرآیند حرارتی، مشابه و حتی بهتر از آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ در کنترل اکسایش عمل نمود.



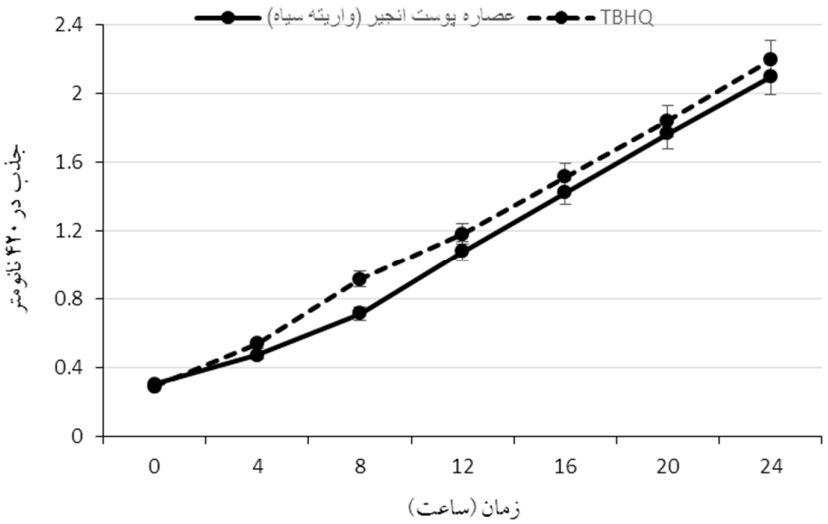
شکل6- تغییرات شاخص پایداری اکسایشی طی 24 ساعت حرارت‌دهی در دمای 180درجه سانتی‌گراد



شکل 7- تغییرات عدد اسیدی طی 24 ساعت حرارت‌دهی در دمای 180درجه سانتی‌گراد

شاخص رنگی

رنگ یک عامل مهم در کیفیت روغن‌های خوراکی است. در این تحقیق رنگ نمونه‌های روغن در طول حرارت‌دهی از زرد به زرد تیره و قهوه‌ای تغییر کرد. نتایج آزمون رنگ‌سنجی نیز روند افزایشی میزان جذب نمونه‌های روغن را در 420 نانومتر نشـان داد (شـکل 8). تیره شـدن رنگ روغن یک فرآیند پیچیده است که شامل برهم‌کنش‌های اسـیدهای چرب، دیمرها و پلیمرها و سـایر ترکیبات جزئی موجود در روغن و احتمالا ترکیبات عصـاره اسـت (Xu *et al*., 1999). جذب رنگ نمونه‌های روغن از ساعت 16 فرآیند حرارتی بالاتر از مقدار مجاز شـاخص رنگی، 1/2 (Farhoosh and Moosavi, 2006) بود، که این امر با توجه به کیفیت اولیه روغن قابل توجیه است. براساس نتایج آماری مشاهده شد که عصاره پوست انجیر سیاه طی فرآیند حرارتی در برابر اکسایش و تشکیل ترکیبات پلیمری حاصل از آن، مشابه و حتی موفق‌تر از TBHQ بود.



شکل 8- تغییرات شاخص رنگی طی 24 ساعت حرارت‌دهی در دمای 180درجه سانتی‌گراد

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از روش اولتراسوند جهت استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدانی پوست و پالپ دو واریته انجیر استفاده شد. نمونه‌های پوست و پالپ واریته سیاه، بالاترین میزان ترکیبات فنولی را داشتند. در استخراج ترکیبات فلاونوئیدی که دسته وسیعی از ترکیبات فنولی هستند در واریته سیاه نسبت به سبز و نیز در پوست میوه نسبت به پالپ بیشتر بود. عصاره پوست انجیر سیاه در غلظت 1 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در روغن کانولا بر اساس آزمون‌های عدد پراکسید، عدد تیوباربیتوریک اسید، OSI، عدد اسیدی، دی‌ان مزدوج و شاخص رنگی در شرایط حرارتی (دمای 180 °C، 24 ساعت) فعالیت خوبی را در کنترل اکسایش نشان دادند. عصاره‌ی پوست انجیر سیاه به‌خوبی توانست در مهار اکسایش با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ رقابت کند بنابراین در غلظت 1 میلی‌گرم در میلی‌لیتر به‌عنوان جایگزین مناسب آنتی‌اکسیدان سنتزی برای تأخیر در اکسایش روغن کانولا پیشنهاد می‌شود.

منابع

Anagnostopoulou, M.A., Kefalas P., Papageorgiou, V.P., Assimepoulou, A.N. and Boskou, D., 2006, Radical scavenging activity of various extracts and fractions of sweet orange peel (*Citrus sinensis*). *Food Chemistry*, 94,19–25.

Aydeniz, B., & Yilmaz, E., 2012, Enrichment of frying oils with plant phenolic extracts to extend the usage life. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(8), 933-941.

Bera, D. Lahiri, D., Nag A., 2006, Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. *Journal of food engineering*. 74,542-545.

Caliskan, O., Polat, A.A., 2011, Phytochemical and antioxidant properties of selected fig (*Ficus carica* L.) accessions from the .eastern Mediterranean region of Turkey,*Scientia Horticulturae*, 128, 473–478.

Capannesi, C., Palchetti,I., Mascini,M., Parenti,A.,2000, Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section Electrochemical sensor and iosensor for polyphenols detection in olive oils. *Food Chemistry*, 71,553±562

Çelik, H., Özgen, M., Serçe, S., & Kaya, C., 2008, Phytochemical accumulation and antioxidan capacity at four maturity stages of cranberry fruit. *Scientia Horticulturae*, 117(4), 345-348.

Chen,X.P., Wang,W.X., Li, S.B., Xue,J.L., Fan, L.J., Sheng, Z.J., *et al*., 2010, Optimization of ultrasound-assisted extraction of Lingzhi polysaccharides using response surface methodology and its inhibitory effect on cervical cancer cells. *Carbohydrate Polymers*, 80, 944–948.

Codex Standard for Named Vegetable Oils. CXSTAN 210, Codex Alimentarius: 1999.

Delfanian, M., Esmaeilzadeh Kenari, R., & Sahari, M. A., 2015, Antioxidative effect of loquat (*Eriobotrya japonica Lindl*.) fruit skin extract in soybean oil. Food Science & Nutrition, 3(1), 74-80.

Du Toit, R., Volsteedt, Y., Apostolides, Z., 2001, Comparison of the antioxidant content of fruits, vegetables and teas

measured as vitamin C equivalents. *Toxicology*, 166, 63–69.
Ebrahimzadeh, M. A., Nabavi, S. M., Nabavi, S. F., Bahramian, F. and Bekhradnia, A. R., 2010, Antioxidant and free radical scavering activity of H.officinalis L. var angustifolius, V.odorata, B.hyrcana and C.speciosum. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, 23(1):.29-34.
Ercisli, S., Tosun, M., Karlidag, H., Dzubur, A., Hadziabulic, S., & Aliman, Y., 2012, Color and antioxidant characteristics of some fresh fig (Ficus carica L.) genotypes from northeastern turkey. *Plant Foods for Human Nutrition*, 67, 271–276.
Esmaeilzadeh Kenari, R., Mohsenzadeh, F., & Amiri, Z. R., 2014, Antioxidant activity and total phenolic compounds of Dezful sesame cake extracts obtained by classical and ultrasound□assisted extraction methods. *Food science & nutrition*, 2(4), 426-435.
Farhoosh R, Haddad Khodaparast MH and Sharif A., 2009, Bene hull oil as a highly stable and antioxidative vegetable oil. European Journal of Lipid Science and Technology, 111, 1259-1265.
Farhoosh, R., Moosavi, S.M.R. 2006. Determination of carbonyl value in rancid oils: A critical reconsideration. *Journal Food Lipids*, 13: 298–305.
Farmer, E.H., Sutton, D.A., 1946, Perooxidation in relation to relation to olefinic structure. Trans. *Faraday Society*, 42,228-232.
Flaishman, M. A., Rodov, V., & Stover, E., 2008, The fig: botany, horticulture, and breeding. Horticultural Reviews-Westport Then New York, 34, 113.
Goli, A.H., Barzegar, M., Sahari, M.A., 2005, Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food Chemistry*, 92, 521–525.
Guo, C., Yang, J., Wei, J., Li, Y., Xu, J., & Jiang, Y., 2003, Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay. *Nutrition Research*, 23(12), 1719-1726.
Hassas-Roudsari, M., Chang, P. R., Pegg,R.B. , Tyler,R.T., 2009, Analytical Methods-Antioxidant capacity of bioactives extracted from canola meal by subcritical water, ethanolic and hot water extraction, *Food Chemistry*, 114, 717–726.
Jackson, H. W., 1981, Techniques for flavor and odor evaluation of soy oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(3), 227-231.
Javanmardi, J., Stushnoff, C., Locke, E., Vivanco, J. M., 2003, Antioxidant activity and total phenolic content of Iranian Ocimum accessions, *Food Chemistry*, 83,547–550.
Koda, T., Kuroda, Y., & Imai, H., 2008, Protective effect of rutin against spatial memory impairment induced by trimethyltin in rats. *Nutrition Research*, 28(9), 629-634.
Kumaran, A., & Karunakaran, R. J., 2007, In vitro antioxidant activities of methanol extracts of five Phyllanthus species from India. LWT-*Food Science and Technology*, 40(2), 344-352.
Lalas, S., Dourtoglou, V., 2003, Use of rosemary extract in preventing oxidation during deep-fat frying of potato chips. *Journal of the American Oil Chemists' Society***,** 80, 579-583.
Lazreg, A.H., Gaaliche, B., Fekih, A., Mars, M., Aouni, M., Pierre, C.J., Said, K., 2011, In vitro cytotoxic and antiviral activities of Ficus carica latex extracts. *Natural Product Research.* 25, 310–319.
Lee, S. J., Umano, K., Shibamoto, T., & Lee, K. G., 2005, Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (Thymus vulgaris L.) and their antioxidant properties. *Food Chemistry*, 91(1), 131-137.
Li, J., Tian, Y., Sun B., Yang, D., Chen, J., Men Q., 2011, Analysis on Volatile Constituents in Leaves and Fruits of Ficus carica by GC-MS. *Chinese Herbal Medicines*, 4(1), 63-69.
Liu, M., Li, X.Q., Weber, C., Lee, C.Y., Brown, J., Liu, R.H., 2002, Antioxidant and antiproliferative activities of raspberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2926–2930.
Macheix, J. J., & Fleuriet, A. 1990. Fruit phenolics. CRC press.
Man, Y. C., Gan, H. L., Tan, C. P., NorAini, I., & Nazimah, S. A. H., 2005, Characterisation of vegetable oils by surface acoustic wave sensing electronic nose. *Food Chemistry*, 89(4), 507-518.
Oyaizu, M., 1986, Studies on products of browning reaction--antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. Eiyogaku zasshi- *Japanese journal of nutrition.*
Pérez-Jiménez, J., Arranz, S., Tabernero, M., Díaz-Rubio, M. E., Serrano, J., Goñi, I., & Saura-Calixto, F., 2008, Updated methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils and beverages: Extraction, measurement and expression of results. *Food Research International*, 41(3), 274-285.
Perkins, E. G., 1967, Characterization of the nonvolatile compounds formed during the thermal oxidation of corn oil. II. Phthalate esters. Journal of the American Oil Chemists' *Society*, 44(3), 197-199.
Piga, A., Del Caro, A., Milella, G., Pinna, I., Vacca, V., Schirru, S., 2008, HPLC analysis of polyphenols in peel and pulp of fresh figs. *Acta Horticulturae*, 798, 301–306.
Pokorný, J., Yanishlieva, N., & Gordon, M., (Eds.), 2001, Antioxidants in food: practical applications. *Elsevier*.
Pratt, D., Hudson, BJF., 1990, Natural antioxidants not exploited commercially. In: Hudson BJF, editor. *Food antioxidants*. New York: Elsevier, P171-91.
Ramalho, V.C., Jorge, N., 2008. Antioxidant action of Rosemary extract in soybean oil submitted to thermoxidation,

Grasay *Aceites*, 59 (2), 128-131.
Rehman, Z.U, Habib, F, Shah, W.H., 2004, Utilization of potato peels extract as a natural antioxidant in soy bean oil. *Food Chemistry*, 85, 215 – 220.
Saguy,I.S., Shani,A., Weinberg,P., Garti,N.,1996, Utilization of Jojoba Oil for Deep-fat Frying of Foods, Lebensm.-Wiss. u. - *Technology.*, 29, 573–577.
Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J. A., Saura-Calixto, F., 1999, Free radical scavenging capacity and inhibition of lipid oxidation of wines, grape juices and related polyphenolic constituents. *Food Research International*, 32,407-412.
Serjouie, A., Tan, C.P., Mirhosseini, H. & Che Man, Y.B., 2010, Effect of vegetable-based oil blends on physicochemical properties of oils during deep-fat frying. *American Journal of Food Technology*, 5, 310-323.
Shahidi, F., Wanasundara, U.N., Brunet, N., 1994, Oxidative stability of oil from blubber of harp seal (Phoca groenlandica) as assessed by NMR and standard procedures. Food Research**,** *International*, 27,555-562.
Sidwell, C.G., Salwin, H., Benca, M., Mitchell, J.H., 1954, The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation. *The* Journal *of the American oil Chemists Society*, 31,603-606.
Silva, F.A.M., Borges, M.F.M., Ferreira, A.A,. 1999, Methods for the evaluation of the degree of lipid oxidation and the antioxidant activity. *Química Nova*, 22, 94-103.
Silva, B.M., Andrade, P.B., Valentم, P., Ferreres, F., Seabra, R.M., Ferreira, M.A., 2004, Quince (Cydonia oblonga Miller) fruit (pulp, peel and seed) and jam: antioxidant activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 4705–4712.
Solomon, A., Golubowicz, S., Yablowicz, Z., Grossman, S., Bergman, M., Gottlieb, H., Altman, A., Kerem, Z., Flaishman, M.A., 2006, Antioxidant activities and anthocyanin content of fresh fruits of common fig (*Ficus carica* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7717–7723.
Treutter, D., 2006, Significance of flavonoids in plant resistance: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 4(3), 147-157.
Tyagi, V. K., & Vasishtha, A. K., 1996, Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. Journal of the American Oil Chemists' *Society*, 73(4), 499-506.
Vallejo, F.,marin, J.G., tomas –Barberan,F.A., 2012, Phenolic compound content of fresh and dried figs (*Ficus carica* L.). *Food Chemistry*, 130, 485–492.
Vieira, T. M., & Regitano-d'Arce, M. A., 2001, Canola oil thermal oxidation during oven test and microwave heating. LWT-*Food Science and Technology*, 34(4), 215-221.
Wanasundara, P.K., and shahidi, F., 2005, Antioxidants: science, technology, and applications. In Bailey,s industrial oil and fat products. Shahidi, F., (Eds). John Wiley and Sons, Inc. *New Jersey.*
Wang, L. & Weller, C.L., 2006, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 300-12.
White, P.J., 1991, Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food Technology*, 45, 75-80.
Xu, X.-Q., Tran, V.H., Palmer, M., White, K., and Salisury, P., 1999, Chemical and physical analyses and sensory evaluation of six deep-frying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 1091-1099.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 13, No. 4, Oct- Nov 2017, p. 503-516

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 13، شماره 4، مهر - آبان 1396، ص. 516-503

Evaluating antioxidant properties of pulp and skin of fig extracts and application in canola oil as replacing synthetic antioxidant

E. Maghsoudlou[1], R. Esmaeilzade Kenari[2*], Z. Raftani Amiri[2]

Received: 2015.11.07
Accepted: 2016.04.23

Introduction: Lipid oxidation is a complex series of reactions that occurs during processing, storage and final preparation of foods containing lipids (Bera *et al*., 2006). Among the various methods of protection against oxidation, specific additives are used which are antioxidants (Pokorny *et al.*, 2006).Polyphenols are natural antioxidants that possess characteristic properties, such as free-radical scavenging and inhibition of oxidizing processes in the body. For using of phenolic compound, they must be extracted from plant material. Traditional methods of extraction are labor-intensive, time consuming, and require large volumes of solvent (Wang and Weller, 2006). In recent years, ultrasound-assisted extraction (UAE) has become an effective method for edible oils and fats from natural product extraction. UAE is an inexpensive, simple and efficient alternative to conventional extraction techniques (Chen *et al*., 2010). The mechanism of UAE is attributed to mechanical and cavitation efficacies which can result in disruption of cell wall, particle size reduction, and enhanced mass transfer across cell membrane (Wang, Wu, Chen, Yue, Liang, & Wu, 2013). Figs are an excellent source of phenolic compounds and some studies have described the presence of several phenolic compounds in this species (Solomon et al., 2006; Teixeira *et al*., 2006; Vaya and Mahmood, 2006). However, according to our knowledge, there are no studies about the detailed investigation of different parts of the fig and evaluation of its oxidative stability. Therefore, the objective of this study was to evaluate antioxidant activity of pulp and skin of two varieties of fig (Siyah and Sabz) and its application as natural antioxidant in canola oil.

Material and methods: Fig fruit (*F. carica* L.) from two selected commercial varieties: Siyah and Sabz wwere collected from Gorgan, Iran in September 2014. Canola oil was purchased from Alia Golestan Company (Kordkooy, Iran). All other chemicals used in this study were of analytical grade and were purchased from chemical suppliers such as Merck and Sigma-Aldrich Chemical Companies.

The figs were weighed and immediately peeled. The pulp was cut and made into flat sheets. Thereafter, the pulp and skin of each fruit were shade-dried for 5 days followed by drying at 60 ℃ in an oven for 24 hours to ensure complete drying (Memmert 100-800, Germany). The samples were then milled and sieved. Samples obtained were kept in polyethylene bags.

Dried fig powders were mixed with ethanol (1:10), then placed in ultrasonic bath, and then sonicated at 37 kHz for 20 min at 40°C by Elma Transsonic ultrasonic bath model 690/H (Cottbus, Germany). The extract was filtered and subsequently evaporated at 40 ℃ in an oven. The concentrated extracts were stored at -18° C until further analyses (EsmaeilzadehKenari et al., 2014).Extracts were used in concentrations of 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 mg/ml.

Phenolic compounds and flavonoids were measured by Folincio-calteu and aluminum chloride, respectively. The antioxidant activity of the extracts was evaluated using DPPH and reducing power tests. Then we assessed the efficiency of extract of skin fig of Siyah variety at 1 mg/ml the oxidative stability using Peroxide, thiobarbituric acid, conjugate di en, acid value, Oxidativestabilityindexand colorindex in canola oil during thermal conditions (180 ℃, 24 hours) compared with Synthetic antioxidants of TBHQ.

Results and discussion: The fig extracts contained different antioxidative fractions which were able to inhibit lipid oxidation effectively, by different mechanisms of action. Antioxidant activity of Siyah variety extract was higher than that of Sabz variety extract; furthermore, skin extracts were found to render higher antioxidant activity than pulp extracts. The stabilization effect of Siyah fig skin extract on canola oil (using peroxide, thiobarbituric acid, conjugate di en, acid values, oxidative stability index and color index) was comparable

1 and 2. MSc Graduate and Associate Professor, Department of Food science, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources.
(Corresponding author's Email: reza_kenari@yahoo.com)

with the synthetic antioxidant (TBHQ).Therefore, skin of Siyah fig can be used as a potent source of natural antioxidant in food system.

Key words: Fig, pulp, Skin, Ultrasound, Antioxidant activity, Oxidative stability