

## استخراج عصاره دارچین و بررسی تأثیر آن بر پایداری روغن آفتابگردان

لیلا کمالی‌روستا<sup>۱</sup>، مهرداد قوامی<sup>۲</sup>، مریم قراچورلو<sup>۳</sup>، رضا عزیزی‌نژاد<sup>۴</sup>

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات
- ۲- نویسنده مسئول: دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات  
پست الکترونیکی: mehrdad\_ghavami@yahoo.com
- ۳- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات
- ۴- مربی دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات

تاریخ دریافت: ۸۹/۲/۱

تاریخ پذیرش: ۸۹/۴/۲۶

### چکیده

**سابقه و هدف:** یکی از راه‌های جلوگیری از اکسیداسیون روغن‌ها و چربی‌ها افزودن آنتی‌اکسیدان‌ها است، اما با توجه به اینکه آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی امکان ایجاد اثرات نامطلوبی را در بدن دارند، به تدریج از فهرست آنتی‌اکسیدان‌های مصرفی حذف می‌شوند. بنابراین، تهیه و تولید انواع طبیعی آن‌ها ضروری است. هدف از این پژوهش، استخراج عصاره دارچین با استفاده از دو روش حلال سرد و سوکسله و توسط دو حلال استون و متانول و بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن از طریق تعیین زمان پایداری روغن آفتابگردان بود.

**مواد و روش‌ها:** عصاره دارچین با دو روش حلال سرد و سوکسله و با استفاده از دو حلال استون و متانول به طور جداگانه استخراج شد. راندمان استخراج عصاره‌ها تعیین و میزان کل ترکیبات فنولیک موجود در آن‌ها طبق روش فولین سیوکالتیو اندازه‌گیری شد. اثر عصاره‌ها در غلظت‌های متفاوت ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱ درصد در به تأخیر انداختن فساد اکسیداتیو در روغن آفتابگردان تصفیه شده از طریق اندازه‌گیری عدد پراکسید و زمان مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها تعیین شد و سپس با اثر آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ با غلظت ۰/۰۱٪ مقایسه شد.

**یافته‌ها:** راندمان استخراج عصاره‌های دارچین استخراج شده توسط روش سوکسله بیشتر از روش حلال سرد بود. میزان ترکیبات فنولیک عصاره‌های استخراج شده با روش حلال سرد، بیشتر بود. در هر دو روش سوکسله و حلال سرد، راندمان استخراج عصاره دارچین توسط حلال متانول بیشتر از حلال استون بود؛ ولی میزان ترکیبات فنولیک موجود در عصاره استونی در هر دو روش، بیشتر بود. در بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های دارچین در روغن آفتابگردان مشخص شد، با افزایش غلظت عصاره‌ها اثر آنتی‌اکسیدانی آن‌ها بیشتر شد و عصاره استونی بهتر از عصاره متانولی عمل کرد، به طوری که عصاره استونی دارچین با غلظت ۰/۰۱٪ دارای بیشترین اثر آنتی‌اکسیدانی بعد از آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ با غلظت ۰/۰۱٪ بود.

**نتیجه‌گیری:** عصاره دارچین دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی است. این خاصیت به دلیل وجود ترکیبات فنولیک و سایر ترکیبات آنتی‌اکسیدانی در آن است. بنابراین، می‌تواند به عنوان منبعی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مورد پژوهش بیشتر قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** اکسیداسیون، آنتی‌اکسیدان، عصاره دارچین، ترکیبات فنولیک، روغن آفتابگردان

### • مقدمه

مورد بررسی قرار گرفته است (۱، ۲). نتایج حاصل از پژوهش‌ها نشان داده است که ادویه‌ها نیز مانند بسیاری از گیاهان ترکیبات آنتی‌اکسیدانی دارند که با روش‌های مختلف عصاره‌گیری استخراج می‌شوند.

نوع روش به کار رفته برای استخراج و عصاره‌گیری از بافت‌های گیاهی به نوع بافت گیاهی، نوع ماده جداسازی و مقاومت ماده جدا شده به حرارت بستگی دارد و انتخاب یک

ادویه‌ها هزاران سال است که توسط جوامع مختلف برای ایجاد طعم و مزه مطلوب در غذاها مورد استفاده قرار می‌گیرند. با گسترش استفاده از ادویه‌ها تحقیق در مورد اجزای مؤثر و فعال آن‌ها نه تنها از نقطه نظر طعم‌دهندگی بلکه از نظر سایر کاربردهای آن‌ها افزایش یافته است. خواص آنتی‌اکسیدانی ادویه‌ها که برای محافظت از مواد غذایی ضروری است و خواص مفیدی برای سلامتی انسان دارد،

بهترین بی‌اثرکننده رادیکال سوپراکسید نسبت به سایر ادویه‌ها و افزودنی‌های آنالیز شده بود (V). Su و همکاران نیز در سال ۲۰۰۷ فعالیت بی‌اثر کردن رادیکال‌های آزاد + (ABTS•)، DPPH•، peroxy و hydroxyl (HO•) توسط عصاره‌های ۵ گیاه دارچین، فلفل سیاه، جوز، رز و برگ پونه کوهی را بررسی کردند که با استفاده از حلال‌های استون ۵۰٪ و متانول ۸۰٪ استخراج شده بودند. عصاره استون ۵۰٪ دارچین بالاترین ظرفیت بی‌اثرکردن رادیکال‌های + (ABTS•)، OH• و peroxy را نسبت به عصاره‌های سایر گیاهان و عصاره متانول ۸۰٪ دارچین بالاترین ظرفیت بی‌اثر کردن رادیکال DPPH• را نسبت به عصاره‌های سایر گیاهان نشان دادند (۹).

هدف از این پژوهش، استخراج عصاره دارچین با استفاده از دو روش حلال سرد و سوکسله و توسط دو حلال استون و متانول بود. درضمن، خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره دارچین از طریق افزایش زمان پایداری روغن آفتابگردان بررسی شد.

#### • مواد و روش‌ها

پوسته دارچین (*Cinnamomum zeylanicum*) به میزان ۲۰۰ گرم از بازار بزرگ تهران خریداری شد و روغن آفتابگردان تصفیه شده فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ از شرکت صنعتی بهشهر تهیه شد. TBHQ با درجه خلوص ۹۹٪ و حلال‌های مورد استفاده و دیگر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. استاندارد اسیدهای چرب از شرکت Supelco امریکا تهیه شد.

**استخراج عصاره دارچین:** به منظور استخراج عصاره دارچین از دو روش مختلف حلال سرد و سوکسله استفاده شد. پوسته دارچین آسیاب شد و از الک شماره ۴۰ عبور داده شد. به منظور استخراج عصاره پوسته دارچین به روش حلال سرد، از دو حلال متانول و استون (خاصیت قطبی متانول بیشتر از استون است) به طور جداگانه استفاده شد. به این ترتیب که پودر دارچین و حلال به نسبت ۱ به ۱۰ با هم مخلوط شد و اختلاط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط روی شیکر انجام شد. سپس فیلتراسیون در مرحله اول با استفاده از کاغذ صافی با پمپ خلأ انجام شد و در مرحله بعد از دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه استفاده شد. به منظور حذف حلال، عصاره‌های حاصل در دستگاه روتاری تحت عملیات تقطیر در خلأ قرار گرفتند. از خلأ ۲۵ میلی‌متر جیوه در دمای ۵۵°C-۵۰°C

روش مناسب استخراج می‌تواند غلظت آنتی‌اکسیدان‌های مربوط به گیاه را افزایش دهد. هر روش، راندمان استخراج متفاوتی دارد و ترکیبات مختلفی در عصاره حاصل از هر روش موجود است (۳). استخراج با حلال در دمای محیط و استخراج با حلال با استفاده از حرارت به روش سوکسله از روش‌های متداول عصاره‌گیری هستند. در این روش‌ها گیاه مورد نظر و حلال به مدت مشخصی در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند و در نهایت، پس از عمل استخراج، حلال جدا می‌شود (۴، ۳).

دارچین با نام علمی *Cinnamomum verum* J. Presl به خانواده برگ‌بو (Lauraceae) و جنس دارچین (*Cinnamomum*) و گونه *Cinnamomum zeylanicum verum* (Cinnamomum) تعلق دارد. این گیاه از ادویه‌های بسیار محبوب است که از گذشته‌های دور در دنیا مورد استفاده قرار می‌گرفته است و امروزه کاربردهای فراوانی در صنایع غذایی، دارویی، پزشکی، آرایشی و بهداشتی دارد. در صنعت غذا، پوسته این درخت به شکل قطعات لوله‌ای شکل یا به شکل پودر و نیز اسانس روغنی آن به عنوان یک ترکیب طعم‌دهنده مطلوب استفاده می‌شود (۵). دارچین علاوه بر کاربرد طعم‌دهندگی، دارای خواص سودمند دیگری فعالیت ضد میکروبی، ضد دیابت، جلوگیری از تکثیر سلول‌های سرطانی دارد و در درمان سرماخوردگی مؤثر است (۶، ۷).

دارچین به دلیل داشتن ترکیبات فنولیک و سایر ترکیبات آنتی‌اکسیدانی دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی نیز هست. از مهم‌ترین ترکیبات آنتی‌اکسیدانی دارچین می‌توان به eugenol, camphene, coumarin cinnamaldehyde, cinnacassiol, gamma-terpinene, cinnamic acid, اشاره کرد. این ترکیبات از واکنش‌های اکسیداتیو جلوگیری می‌کنند و توسط عصاره‌گیری و اسانس‌گیری از گیاه دارچین استخراج می‌شوند (۸، ۳).

*Murcia* و همکاران در سال ۲۰۰۴ خواص آنتی‌اکسیدانی ۷ ادویه (دارچین، بادیان رومی، زنجبیل، شیرین بیان، نعناع، جوز و وانیل) را با آنتی‌اکسیدان‌های رایج غذایی BHT, BHA و PG مقایسه کردند. در بین این ۷ ادویه، دارچین و نعناع درصد بالاتری از ممانعت در برابر اکسیداسیون را نسبت به سایر ادویه‌های آنالیز شده و آنتی‌اکسیدان‌های غذایی نشان دادند. این نتیجه از بخش پراکسیداسیون چربی به دست آمد. همچنین، دارچین

میزان ترکیبات فنولیک عصاره‌های حاصل از روش حلال سرد، بیش از روش سوکسله بود، عصاره‌های به دست آمده از دو حلال استون و متانول و با استفاده روش حلال سرد با توجه به میزان ترکیبات فنولیک آن‌ها با غلظت‌های متفاوت (۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱ درصد)، با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی به ۱۰۰ گرم روغن آفتابگردان فاقد آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ اضافه شدند. همچنین، آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ به میزان ۰/۰۱٪ به همین مقدار روغن آفتابگردان افزوده شد و ۱۰۰ گرم از روغن آفتابگردان نیز بدون افزودن عصاره یا هرگونه ترکیب دیگری به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد. علت استفاده از روغن آفتابگردان به دلیل وجود مقادیر زیاد اسید لینولئیک در آن و در نتیجه، اکسیداسیون سریع این روغن بود.

همه نمونه‌ها جهت آزمون عدد پراکسید به گرمخانه ۹۰°C منتقل شدند، اندازه‌گیری عدد پراکسید به روش یدومتری مطابق استاندارد AOCS شماره Cd 8b-90 در فواصل زمانی ۲۴ ساعت طی ۵ روز در ۲ تکرار برای هر نمونه انجام شد (۱۳). زمان مقاومت به اکسید شدن همه تیمارها قبل از گرمخانه‌گذاری، با دستگاه رنسیمت (مدل Metrohm 743، سوئیس) در دمای ۱۱۰°C و جریان هوای ۲۰ لیتر بر ساعت تعیین شد (۱۴).

**اندازه‌گیری اسیدهای چرب روغن آفتابگردان:** برای شناسایی و تعیین ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان از دستگاه گازکروماتوگراف استفاده شد. برای این منظور، آماده‌سازی نمونه به صورت مشتق متیل‌استر به روش Christie توسط متوکسید سدیم ۰/۵ نرمال انجام شد (۱۵). سپس جهت بررسی پروفایل اسیدهای چرب از دستگاه گازکروماتوگراف (مدل Young Lin Acme 6000، کره جنوبی) مجهز به آشکارکننده شعله‌ای و ستون BPX70 ۶۰ متری و قطبی مطابق استاندارد AOCS با شماره Ce le-91 استفاده شد. درجه حرارت ستون ۲۶۰°C و درجه حرارت آشکارکننده ۲۸۰°C، سرعت جریان گاز حامل (هیدروژن) ۰/۶ میلی‌لیتر در دقیقه و میزان تزریق نمونه ۱ میکرولیتر بود. از مقایسه منحنی‌های ترسیم شده توسط دستگاه با منحنی‌های استاندارد و براساس زمان بازداری نسبی آن‌ها (Relative Retention Time) نوع اسیدهای چرب شناسایی

استفاده شد تا میزان آسیب دیدن ترکیبات فنولیک به حداقل برسد. درنهایت، با کمک گاز ازت باقی‌مانده حلال حذف شد و عصاره‌های حاصل در ظروف شیشه‌ای تیره‌رنگ در یخچال نگهداری شدند (۹).

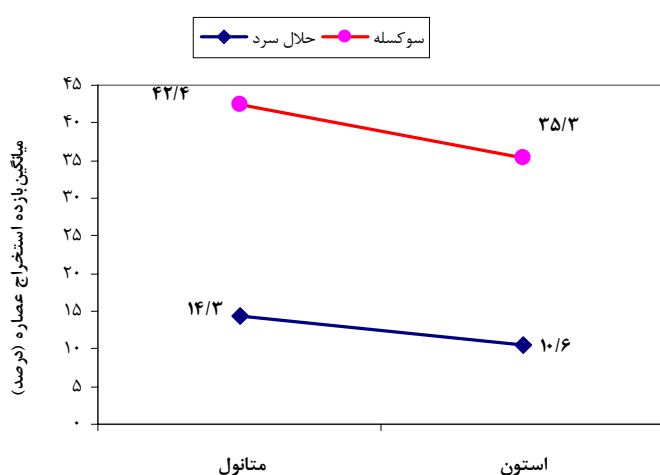
به منظور استخراج عصاره پوسته دارچین به روش سوکسله از دو حلال متانول و استون به طور جداگانه استفاده شد. به این ترتیب که حدود ۳۰ گرم نمونه پودر شده درون کارتوش انتقال داده شد و در بخش استخراج‌کننده دستگاه قرار گرفت. حدود ۳۰۰ میلی‌لیتر حلال مورد نظر درون بالن ریخته شد و به منظور عمل استخراج از دمای ۵۰°C به مدت ۴ تا ۵ ساعت استفاده شد. ادامه مراحل همانند روش حلال سرد انجام گرفت (۱۰).

**تعیین راندمان استخراج عصاره دارچین:** راندمان استخراج عصاره‌های به دست آمده از دو روش حلال سرد و سوکسله و توسط دو حلال متانول و استون در دو تکرار تعیین شد.

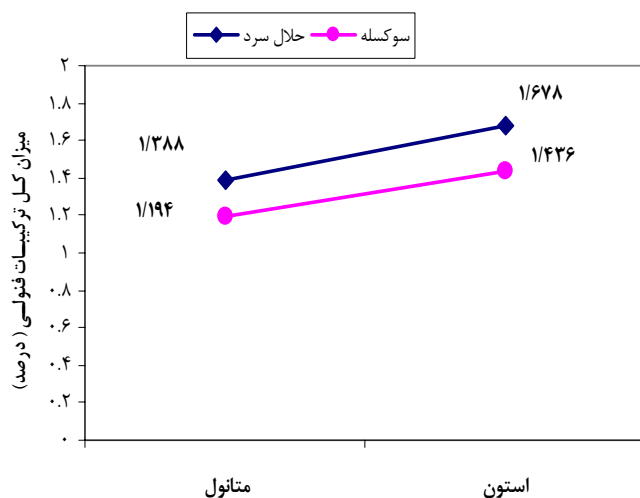
**اندازه‌گیری میزان کل ترکیبات فنولیک عصاره‌های دارچین:** میزان کل ترکیبات فنولیک عصاره‌های دارچین به روش فولین‌سیوکالتیو (Folin-Ciocalteu) در دو تکرار اندازه‌گیری شد. در این روش، معرف فولین در حضور ترکیبات فنولیک در محلول قلیایی، احیا و رنگ آبی در محلول تولید می‌شود. شدت رنگ را می‌توان در طول موج ۷۶۵ نانومتر توسط دستگاه طیف‌سنج نوری تعیین کرد (۱۱). ۱ گرم از عصاره‌های به دست آمده، با حلالی که توسط آن استخراج شده‌اند به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسانده شدند. سپس ۵ میکرولیتر از عصاره‌های رقیق شده در لوله‌های آزمایش مجزا ریخته شد. به محتوای هر لوله آزمایش ۱ میلی‌لیتر از معرف فولین‌سیوکالتیو (که به نسبت ۱ به ۱۰ با آب دو بار تقطیر رقیق شده بود) و ۰/۸ میلی‌لیتر محلول ۷/۵٪ کربنات سدیم اضافه شد و سپس با آب دوبار تقطیر به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسانده و به خوبی مخلوط شد. پس از گذشت ۱ ساعت در دمای اتاق، جذب آن در طول موج ۷۶۵ نانومتر خوانده شد. از روی معادله منحنی درجه‌بندی (برای اسیدگالیک به عنوان استاندارد) مقدار کل ترکیبات فنولیک بر مبنای اسیدگالیک بر حسب درصد تعیین شد (۱۲).

**آماده سازی نمونه‌های روغن آفتابگردان جهت بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های دارچین:** از آنجا که

روش حلال سرد با وجود راندمان استخراج کمتر نسبت به روش سوکسله، بیشتر از عصاره‌های حاصله با روش سوکسله بود. در هر دو روش نیز استخراج میزان کل ترکیبات فنولیک عصاره‌های استونی با وجود راندمان استخراج کمتر نسبت به عصاره‌های متانولی، بیشتر از عصاره‌های متانولی بود. در کل، بیشترین میزان ترکیبات فنولیک دارچین مربوط به عصاره استونی استخراج شده به روش حلال سرد با مقدار  $1/1678\%$  بود.



شکل ۱- میانگین بازده استخراج عصاره پوسته دارچین براساس روش استخراج و نوع حلال



شکل ۲- میانگین میزان کل ترکیبات فنولیک عصاره پوسته دارچین براساس روش استخراج و نوع حلال

شد. مقدار اسیدهای چرب با محاسبه سطح زیر منحنی‌های حاصل تعیین شد (۱۳).

**تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها:** آنالیزهای آماری در دو مرحله انجام شد: (۱) استخراج عصاره دارچین و (۲) بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت آن در پایداری روغن آفتابگردان. در خصوص استخراج عصاره دارچین از طرح فاکتوریل دو عاملی، هر عامل در دو سطح (Factorial Design  $2 \times 2$ ) استفاده شد. فاکتور اول، روش استخراج با دو سطح حلال سرد و سوکسله و فاکتور دوم، نوع حلال با دو سطح حلال استون و حلال متانول می‌باشد. در خصوص بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت عصاره دارچین در پایداری روغن آفتابگردان از طرح مدل‌های توأم با یک عامل تکرار شونده استفاده شد. میانگین غلظت‌ها و حلال‌های مختلف با استفاده از مقایسه میانگین دانکن (Duncan) در سطح معنی دار  $5\%$  مورد مقایسه قرار گرفت و از بین آن‌ها بهترین حلال و غلظت انتخاب شد. برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از نرم‌افزارهای SAS-901 و SPSS 16 استفاده شد.

### • یافته‌ها

**بازده استخراج عصاره‌های دارچین:** میانگین بازده استخراج عصاره دارچین با دو حلال آلی استون و متانول (با قطبیت‌های مختلف) و با استفاده از دو روش مختلف حلال سرد و سوکسله در شکل ۱ نشان داده شده است. براساس نتایج آماری، اثرات اصلی (روش استخراج و نوع حلال) و اثر متقابل آن‌ها از نظر آماری معنی‌دار بود ( $P < 0.05$ ). طبق شکل ۱ بازده استخراج عصاره دارچین حاصل شده از هر دو حلال متانول و استون با استفاده از روش سوکسله بیشتر از روش حلال سرد بود. بازده استخراج عصاره توسط حلال متانول نیز در هر دو روش حلال سرد و سوکسله بالاتر از حلال استون تعیین شد. در مقایسه کلی بین دو حلال و دو روش استخراج، عصاره متانولی حاصل شده توسط روش سوکسله بیشترین راندمان استخراج را داشت (۴۲/۴٪).

**میزان کل ترکیبات فنولیک در عصاره‌های دارچین:** میانگین مقدار کل ترکیبات فنولیک عصاره‌های دارچین بر مبنای اسیدگالیک در شکل ۲ نشان داده شده است. اثرات اصلی (روش استخراج و نوع حلال) و اثر متقابل آن‌ها از نظر آماری، معنی‌دار بود ( $P < 0.05$ ). میزان کل ترکیبات فنولیک عصاره‌های استونی و متانولی استخراج شده با استفاده از

۹۰°C در جدول ۲ نشان داده شده است. اثرات اصلی (نوع حلال، غلظت‌های مختلف عصاره‌ها و زمان) و اثر متقابل نوع حلال و زمان و همچنین، اثر متقابل غلظت عصاره‌ها و زمان از نظر آماری، معنی‌دار بودند، ولی اثر متقابل نوع حلال و غلظت عصاره‌ها و همچنین اثر متقابل نوع حلال، غلظت عصاره‌ها و زمان از نظر آماری معنی‌دار نبودند ( $P < 0.05$ ). طبق جدول ۲ با گذشت زمان طی ۱۲۰ ساعت در تمامی نمونه‌ها عدد پراکسید افزایش یافت. در تیمارهای روغن آفتابگردان حاوی عصاره‌های استونی و متانولی، با افزایش غلظت عصاره‌ها عدد پراکسید این تیمارها در همه روزها مقاومت بیشتری در مقابل افزایش نشان داد. در بین همه تیمارهای روغن آفتابگردان در تمام روزها نمونه روغن آفتابگردان حاوی ۰/۰۱ درصد TBHQ کمترین عدد پراکسید را داشت و بعد از آن به ترتیب، تیمار حاوی ۰/۱٪ عصاره استونی و تیمار حاوی ۰/۱٪ عصاره متانولی قرار داشتند. نمونه شاهد، بالاترین عدد پراکسید را در تمام روزها دارا بود.

زمان پایداری در برابر اکسیداسیون تیمارهای مختلف روغن آفتابگردان در دمای ۱۱۰°C بر اساس آزمون رنسیمت در شکل ۳ نشان داده شده است. اثرات اصلی (نوع حلال، غلظت‌های مختلف عصاره‌ها و زمان) و اثر متقابل آن‌ها از نظر آماری، معنی‌دار بود ( $P < 0.05$ ). طبق شکل ۳ بیشترین زمان پایداری در نمونه‌های روغن آفتابگردان در دمای ۱۱۰°C به نمونه حاوی ۰/۰۱ درصد TBHQ مربوط بود و بعد از آن به ترتیب، نمونه حاوی ۰/۱٪ عصاره استونی و نمونه حاوی ۰/۱٪ عصاره متانولی بیشترین زمان مقاومت در برابر اکسیداسیون را داشتند. نمونه روغن آفتابگردان شاهد، کمترین زمان پایداری در برابر اکسیداسیون را نشان داد.

**ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان: ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان در جدول ۱ نشان داده شده است.** به عنوان یک ویژگی، اسیدهای چرب غیراشباع اولئیک و لینولئیک حدود ۹۰٪ کل اسیدهای چرب و بقیه را بیشتر اسیدهای چرب اشباع پالمیتیک و استئاریک تشکیل می‌دهند. اسید لینولئیک با ۶۳/۱۲٪ بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده است و پس از آن، اسید اولئیک قرار دارد. روغن آفتابگردان به دلیل بالا بودن درجه غیراشباعی، مستعد اکسیداسیون طی فرایند و نگهداری است.

جدول ۱- ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان

نوع اسید چرب	مقدار (درصد)
C14: 0	۰/۱۸
C16: 0	۶/۷۳
C16: 1	۰/۱۱
C18: 0	۳/۴۹
C18: 1	۲۴/۳۲
C18: 2	۶۳/۱۲
C18: 3	۰/۲۹
C20: 0	۰/۲۴
C20: 1	۰/۱۴
سایر اسیدهای چرب	۱/۳۸
مجموع اسیدهای چرب اشباع	۱۰/۶۴
مجموع اسیدهای چرب غیراشباع	۸۷/۹۸

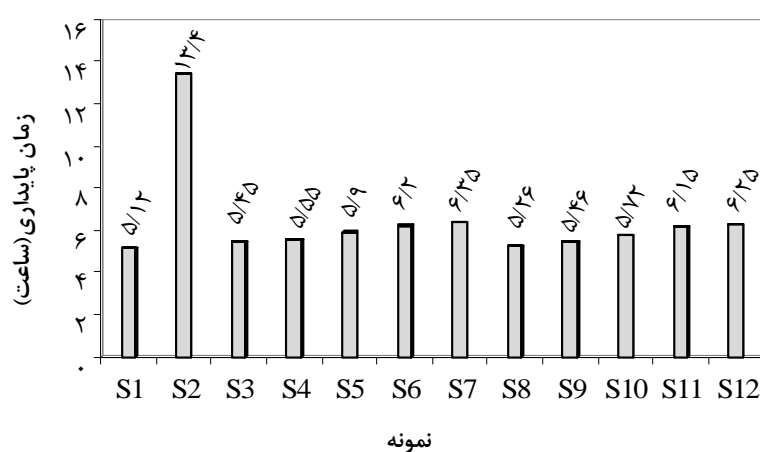
**بررسی اثر آنتی‌اکسیدانی عصاره پوسته دارچین در روغن آفتابگردان:** میانگین عدد پراکسید تیمارهای مختلف روغن آفتابگردان طی ۱۲۰ ساعت نگهداری در دمای

جدول ۲- میانگین عدد پراکسید تیمارهای مختلف روغن آفتابگردان طی ۱۲۰ ساعت در دمای ۹۰°C (meq/kg)

نمونه	۲۴ ساعت	۴۸ ساعت	۷۲ ساعت	۹۶ ساعت	۱۲۰ ساعت
S1: شاهد sf	۱۲/۸۷ ± ۰/۲	۲۲/۹۰ ± ۰/۱	۳۲/۶۶ ± ۰/۲	۴۳/۲۸ ± ۰/۱۲	۵۵/۲۰ ± ۰/۱۵
S2: TBHQ %۰/۰۱ + sf	۳/۲۰ ± ۰/۱۴	۶/۸۰ ± ۰/۲	۱۶/۳۱ ± ۰/۰۰	۲۸/۵۵ ± ۰/۱	۳۷/۴۰ ± ۰/۰۰
S3: عصاره استونی %۰/۰۲ + sf	۱۱/۵۸ ± ۰/۱	۱۹/۸۰ ± ۰/۱۲	۳۰/۶۹ ± ۰/۱	۴۱/۷۰ ± ۰/۰۰	۵۳/۳۲ ± ۰/۲
S4: عصاره استونی %۰/۰۴ + sf	۱۱/۰۰ ± ۰/۰۰	۱۹/۰۰ ± ۰/۱	۲۸/۵۴ ± ۰/۱	۳۸/۲۰ ± ۰/۱۵	۵۱/۱۵ ± ۰/۰۰
S5: عصاره استونی %۰/۰۶ + sf	۱۰/۱۵ ± ۰/۱	۱۷/۶۲ ± ۰/۲	۲۶/۳۹ ± ۰/۲	۳۶/۶۵ ± ۰/۰۰	۴۸/۴۰ ± ۰/۱۰
S6: عصاره استونی %۰/۰۸ + sf	۹/۴۰ ± ۰/۰۰	۱۵/۹۰ ± ۰/۰۰	۲۴/۴۲ ± ۰/۱۲	۳۴/۷۰ ± ۰/۰۰	۴۵/۷۰ ± ۰/۱۵
S7: عصاره استونی %۰/۰۱ + sf	۸/۵۶ ± ۰/۲	۱۵/۴۲ ± ۰/۲۲	۲۳/۳۸ ± ۰/۱	۳۳/۵۸ ± ۰/۱	۴۳/۴۴ ± ۰/۱۲
S8: عصاره متانولی %۰/۰۲ + sf	۱۱/۸۸ ± ۰/۱۲	۲۰/۰۰ ± ۰/۰۰	۳۰/۸۸ ± ۰/۰۰	۴۱/۹۰ ± ۰/۲	۵۳/۶۰ ± ۰/۰۰
S9: عصاره متانولی %۰/۰۴ + sf	۱۱/۲۰ ± ۰/۰۰	۱۹/۲۴ ± ۰/۱	۲۸/۹۹ ± ۰/۱۵	۳۸/۵۲ ± ۰/۱۲	۵۱/۴۳ ± ۰/۱
S10: عصاره متانولی %۰/۰۶ + sf	۱۰/۴۵ ± ۰/۱	۱۷/۸۳ ± ۰/۱۲	۲۶/۸۰ ± ۰/۱۸	۳۶/۸۳ ± ۰/۱	۴۸/۸۳ ± ۰/۲
S11: عصاره متانولی %۰/۰۸ + sf	۹/۶۸ ± ۰/۱	۱۶/۱۸ ± ۰/۱	۲۴/۷۰ ± ۰/۲	۳۴/۹۰ ± ۰/۱۵	۴۶/۰۰ ± ۰/۰۰
S12: عصاره متانولی %۰/۰۱ + sf	۸/۸۰ ± ۰/۰۰	۱۵/۸۰ ± ۰/۱۴	۲۳/۶۵ ± ۰/۰۰	۳۳/۸۲ ± ۰/۲۲	۴۳/۸۰ ± ۰/۱

sf: روغن آفتابگردان

\* عدد پراکسید روغن آفتابگردان و سایر تیمارهای روغن آفتابگردان قبل از گرمخانه‌گذاری ۰/۳۹ بود.



S1: شاهد sf

S2: TBHQ %۰/۰۱ + sf

S3: عصاره استونی %۰/۰۲ + sf

S4: عصاره استونی %۰/۰۴ + sf

S5: عصاره استونی %۰/۰۶ + sf

S6: عصاره استونی %۰/۰۸ + sf

S7: عصاره استونی %۰/۰۱ + sf

S8: عصاره متانولی %۰/۰۲ + sf

S9: عصاره متانولی %۰/۰۴ + sf

S10: عصاره متانولی %۰/۰۶ + sf

S11: عصاره متانولی %۰/۰۸ + sf

S12: عصاره متانولی %۰/۰۱ + sf

شکل ۳- زمان پایداری در برابر اکسیداسیون تیمارهای مختلف روغن آفتابگردان در دمای ۱۱۰°C براساس آزمون رنسیمت

## • بحث

همه عصاره‌های به دست آمده، غلیظ، دارای رنگ قهوه‌ای تیره و بوی قوی و شیرین دارچین بودند. عصاره‌های متانولی و استونی حاصل از روش حلال سرد بوی قوی‌تری نسبت به عصاره‌های حاصل از روش سوکسله داشتند که می‌تواند به دلیل استفاده نکردن از حرارت در روش حلال سرد و در نتیجه، حفظ ترکیبات مؤثر بر بوی دارچین باشد. همچنین، عصاره استونی حاصل از هر دو روش سرد و سوکسله، نسبت به عصاره متانولی حاصل از هر دو روش بوی قوی‌تر و قابلیت حل شدن بیشتر در چربی را داشت. این موضوع نشان می‌دهد، حلال استون که قطبیت کمتری نسبت به متانول دارد، ترکیبات غیرقطبی و مؤثر بر بو را به مقدار بیشتری استخراج می‌کند.

طبق نتایج به دست آمده، نوع حلال و نوع روش استخراج دو عامل مؤثر بر میزان بازده استخراج شناخته شدند. دو حلال استفاده شده، قطبیت‌های مختلفی داشتند و متانول قطبی‌تر از استون بود. با توجه به شکل ۱ عصاره متانولی حاصل در روش سوکسله بیشترین راندمان استخراج را داشت. این نکته نشان می‌دهد، حلال قطبی‌تر، بازده استخراج بالاتری دارد؛ ضمن آنکه به کارگیری حرارت در روش سوکسله نیز می‌تواند در راندمان بالاتر این روش نسبت به روش سرد مؤثر باشد. البته، باید توجه داشت که بازده بالاتر استخراج به تنهایی نمی‌تواند یک عامل مثبت در زمینه داشتن همه ترکیبات فنولیک و ترکیباتی تلقی شود که خاصیت آنتی‌اکسیدانی دارند.

*Mancini-Filho* و همکاران در سال ۱۹۹۸ استخراج عصاره دارچین (*Cinnamomum zeylanicum*) را با دو حلال متانول و اتر به روش حلال سرد انجام دادند و بازده استخراج عصاره متانولی را ۱۶/۲٪ و عصاره اتری را ۹/۸٪ گزارش کردند (۱۶). در پژوهش حاضر نیز بازده استخراج عصاره متانولی بیشتر از عصاره استونی بود. شایان ذکر است که اختلاف در میزان راندمان استخراج عصاره متانولی در پژوهش فوق و پژوهش حاضر احتمالاً به علت تفاوت در شرایط کشت، منطقه جغرافیایی و زمان برداشت نمونه دارچین و همچنین شرایط استخراج عصاره دارچین به روش حلال سرد با استفاده از حلال متانول (شامل: زمان استخراج، سرعت اختلاط و اندازه ذرات پودر دارچین) است.

با توجه به شکل ۲ عصاره استونی در هر دو روش استخراج میزان ترکیبات فنولیک نسبت به عصاره متانولی بیشتر است. این موضوع نشان می‌دهد که حلال استون نسبت به متانول با وجود راندمان استخراج پایین‌تر، ترکیبات فنولیک و پلی‌فنولیک بیشتری را استخراج کرده است. با اینکه بازده استخراج عصاره‌های حاصل از روش سوکسله، بیشتر از روش حلال سرد بود، ولی به دلیل بیشتر بودن کل ترکیبات فنولیک عصاره‌های استخراج شده با روش حلال سرد از عصاره‌های حاصل از روش حلال سرد استفاده شد. بیشتر بودن کل ترکیبات فنولیک در عصاره‌های روش حلال سرد می‌تواند به علت عدم استفاده از حرارت در این روش و در نتیجه حفظ ترکیبات فنولیک بیشتر باشد.

*Su* و همکاران عصاره دارچین را با روش حلال سرد و توسط دو حلال استون ۵۰٪ و متانول ۸۰٪ استخراج کردند. آن‌ها با استفاده از روش فولین سیوکالتیو و دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۶۵ نانومتر، میزان کل ترکیبات فنولیک بر مبنای اسید گالیک را برای عصاره دارچین حاصل شده از استون ۵۰٪ در حدود  $0.31 \pm 0.056/18$  میلی‌گرم در هر گرم وزن خشک نمونه و برای عصاره دارچین حاصل شده از متانول ۸۰٪،  $0.28 \pm 0.14/43$  میلی‌گرم در هر گرم وزن خشک نمونه گزارش کردند (۹) نتایج پژوهش این محققان در مورد میزان کلی ترکیبات فنولیک عصاره‌های استونی و متانولی دارچین کمی بیشتر از پژوهش حاضر است که احتمالاً به دلیل تفاوت در خلوص حلال‌ها، تفاوت در جزئیات روش استخراج عصاره دارچین به روش حلال سرد (مانند: زمان استخراج، سرعت اختلاط، نسبت میزان پودر به حلال و اندازه ذرات پودر دارچین) است که بر میزان استخراج ترکیبات فنولیک مؤثر هستند. در ضمن با وجود یکسان بودن وارسته دارچین در دو پژوهش ممکن است عواملی چون سن درخت، شرایط کشت، منطقه جغرافیایی و زمان برداشت در مقدار ترکیبات و نیز حضور یا عدم حضور برخی ترکیبات در عصاره دارچین مؤثر باشند.

بر اساس جدول ۲ در همه تیمارهای آفتابگردان حاوی عصاره‌های استونی و متانولی، با افزایش غلظت عصاره‌ها عدد پراکسید این تیمارها در همه روزها مقاومت بیشتری در مقابل افزایش نشان داد. علت آن، وجود ترکیبات فنولیک، پلی‌فنولیک و سایر ترکیبات آنتی‌اکسیدانی در این عصاره‌ها

دو آزمون در مقایسه بین خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره دارچین و آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ در روغن آفتابگردان، این آنتی‌اکسیدان سنتزی نسبت به عصاره دارچین بهتر عمل کرد. البته، قابل ذکر است که عصاره دارچین مانند TBHQ به طور خالص حاوی ترکیبات آنتی‌اکسیدانی نیست. از طرف دیگر، با توجه به وجود ترکیبات فنولیک و سایر ترکیبات آنتی‌اکسیدانی در عصاره دارچین ممکن است آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی موجود در این عصاره با آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی ضعیف‌تر، مانند BHT و BHA برابری کند. بنابراین، پیشنهاد می‌شود با این آنتی‌اکسیدان‌ها نیز مقایسه شود.

در پژوهش حاضر با توجه به اینکه میزان استفاده از این عصاره در روغن بسیار اندک بود، رنگ، طعم و بوی عصاره دارچین روی ویژگی‌های حسی روغن تأثیر چندانی نگذاشت. در ضمن، حتی اگر عصاره دارچین در مقادیر بیشتری نیز مورد استفاده قرار گیرد و روی عطر و طعم روغن تأثیرگذار باشد، با توجه به مطلوب بودن عطر و طعم دارچین برای ذائقه بسیاری از افراد می‌توان از روغن دارای عطر و طعم دارچین در محصولات قنادی به عنوان یک محصول جدید استفاده کرد که ویژگی‌های حسی مطلوب و اثرات تغذیه‌ای مناسبی دارد. همچنین، پیشنهاد می‌شود به دلیل حضور ترکیبات فنولیک و سایر ترکیبات آنتی‌اکسیدانی در این عصاره، این ترکیبات مؤثر استخراج و تخلیص شوند و سپس به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی مورد استفاده قرار گیرند.

*Mancini-Filho* و همکاران در سال ۱۹۹۸ فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های پوسته دارچین را توسط سیستم بتاکاروتن/اسیدلینولئیک در  $50^{\circ}\text{C}$  و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۷۰ نانومتر بررسی و با آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT مقایسه کردند. عصاره‌های اتری، متانولی و آبی دارچین به ترتیب از فرایند اکسیداتیو به میزان ۶۸٪، ۹۵/۵٪ و ۸۷/۵٪ جلوگیری کردند؛ در حالی که BHT در غلظت ۸۰٪ از اکسیداسیون جلوگیری کرد (۱۵).

*Abraham* و *Mathew* در سال ۲۰۰۶ فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره متانولی حاصل از روش حلال سرد پوسته دارچین را در ۵ غلظت، با استفاده از یک سیستم امولسیون اسید لینولئیک بررسی کردند. درصد جلوگیری از پراکسیداسیون در این سیستم در غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در میلی‌لیتر عصاره متانولی دارچین به ترتیب ۸۱/۸، ۸۲/۴، ۸۴/۵، ۸۶/۵ و ۹۳/۳ درصد در ۴۸ ساعت بود،

بوده است. به این ترتیب که با افزایش غلظت عصاره‌ها تأثیر این ترکیبات بر روند ممانعت از افزایش عدد پراکسید بیشتر شده است. به طور کلی، در تیمارهای آفتابگردان حاوی عصاره‌های استونی و متانولی در هر ۵ غلظت، تیمارهای حاوی عصاره استونی نسبت به تیمارهای حاوی عصاره متانولی در غلظت‌های یکسان، کمی بهتر عمل کردند. با وجود بازده استخراج بیشتر عصاره متانولی نسبت به عصاره استونی، این موضوع احتمالاً به دلیل وجود ترکیبات فنولیک و آنتی‌اکسیدانی بیشتر در عصاره استونی نسبت به عصاره متانولی بوده است. در تیمارهای مختلف آفتابگردان در تمام روزها نمونه آفتابگردان حاوی ۰/۰۱٪ TBHQ کمترین اندیس پراکسید را داشت و بعد از آن به ترتیب تیمار حاوی ۰/۱٪ عصاره استونی و تیمار حاوی ۰/۱٪ عصاره متانولی قرار داشتند. نمونه شاهد بالاترین عدد پراکسید را در تمام روزها دارا بود که به دلیل عدم حضور آنتی‌اکسیدان افزوده شده به این نمونه بود. از طرف دیگر، نمونه آفتابگردان مورد بررسی تصفیه شده است و بخشی از ترکیبات آنتی‌اکسیدانی طبیعی موجود در آن مثل توکوفرول‌ها از دست رفته‌اند. در ضمن، چون عدد پراکسید روغن آفتابگردان قبل از گرمخانه‌گذاری صفر نبوده، خود در تسریع اکسیداسیون مؤثر بوده است.

با توجه به شکل ۳ در همه تیمارهای روغن آفتابگردان حاوی عصاره‌های استونی و متانولی، با افزایش غلظت عصاره‌ها زمان پایداری در برابر اکسیداسیون افزایش یافت. این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش غلظت عصاره‌ها تأثیر ترکیبات فنولیک، پلی‌فنولیک و دیگر ترکیبات آنتی‌اکسیدانی موجود در عصاره‌ها در افزایش زمان پایداری روغن آفتابگردان بیشتر شده است. به طوری که تیمارهای روغن آفتابگردان حاوی عصاره استونی و متانولی با غلظت ۰/۱٪ بعد از تیمار روغن آفتابگردان حاوی ۰/۰۱٪ TBHQ بیشترین زمان پایداری در برابر اکسیداسیون را داشتند. همچنین، زمان پایداری در برابر اکسیداسیون نمونه‌های روغن آفتابگردان حاوی عصاره استونی کمی بیشتر از نمونه‌های روغن آفتابگردان حاوی عصاره متانولی در غلظت‌های یکسان بود علت این تفاوت می‌تواند مقدار ترکیبات فنولیک بیشتر در عصاره استونی نسبت به عصاره متانولی و در نتیجه، عملکرد بهتر این عصاره در به تأخیر انداختن اکسیداسیون روغن آفتابگردان باشد. قابل ذکر است که تمام نتایج حاصل از آزمون رنسیمت، نتایج حاصل از آزمون پراکسید را تأیید کردند. بنابراین، با توجه به نتایج هر



زمینه، می‌توان این طور استنباط کرد که خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره دارچین به عوامل متعددی بستگی دارد، مانند: روش استخراج عصاره، عدم حضور ناخالصی‌ها در عصاره، غلظت‌های عصاره مورد استفاده و سیستم و روش مورد آزمون جهت سنجش فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره. بنابراین، نمی‌توان نتایج حاصل از کاربرد این نوع عصاره را در یک روغن خاص را به نمونه‌های دیگر تعمیم داد. با این حال با وجود همه این اختلاف‌ها، در کلیه پژوهش‌ها خاصیت آنتی‌اکسیدانی عصاره دارچین ثابت شده است.

در حالی که درصد جلوگیری از اکسیداسیون آنتی‌اکسیدان سنتزی BHA در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در میلی‌لیتر در حدود ۸۹/۸٪ گزارش شد. این محققان اظهار داشتند که عصاره متانولی پوسته دارچین خاصیت احیاکنندگی دارد و می‌تواند رادیکال‌های آزاد به ویژه رادیکال‌های دارای خاصیت احیاکنندگی رادیکال‌های DPPH•، کاتیون + (ABTS•)، (•OH) و رادیکال‌های سوپراکسید (O<sub>2</sub>•-) را بی‌اثر کند (۱۷).

با توجه به آزمایش‌هایی که در پژوهش حاضر روی عصاره دارچین انجام شد و نتایج کار سایر محققان در این

## • References

- Noguchi N, Niki E. Phenolic antioxidant: a rationale for design and evaluation of novel antioxidant drug for atherosclerosis. *FRBM* 2000; 28:1538-46.
- Shobana S, Naidu KA. Antioxidant activity of selected Indian spices. *PLEFA* 2000; 62:107-10.
- Suhaj M. Spice antioxidants isolation and their antiradical activity: a review. *J Food Compos Anal* 2006; 19: 531-7.
- Samsam Shariat SH. Extraction of medical plants. Tehran: Mani; 1992. p. 182-8 [in Persian].
- Peter KV. Handbook of herbs and spices. Cambridge: Woodhead Ltd, Abington Hall 2001. p. 159-168.
- Anderson RA, Broadhurst CL. Isolation and characterization of polyphenol type-A polymers from cinnamon with insulin-like biological activity. *J Agr Food Chem* 2004; 52:65-70.
- Murcia MA, Egea I, Romojaro F, Parras P, Jimenez AM, Martinez-Tome M. Antioxidant evaluation in dessert spices compared with common food additives. Influence of irradiation procedure. *J Agr Food Chem* 2004; 52: 1872-81.
- Parthasarathy VA, Chempakam B, Zachariah TJ, editors. Chemistry of Spices. Cambridge: Biddles Ltd, King's Lynn; 2008. p.124-139.
- Su L, Yin JJ, Charles D, Zhou K, Moore J, Yu L. Total phenolic contents chelating capacities and radical-scavenging properties of black peppercorn, nutmeg, rosehip, cinnamon and oregano leaf. *Food Chem* 2007; 100: 990-7.
- Singh BH. Extraction of phenolic compounds from red grape marce for using as food lipid antioxidant. *Food Chem* 2002; 66: 209-15.
- Farag RS, Bade AZMA. Antioxidant activity of some spice essential oils on linolenic acid oxidation in aqueous media. *JAOCS* 1989; 66: 53-60.
- Stoilova I, Krastanov A, Stoyanova A, Denev P, Gargova S. Antioxidant activity of ginger extract (*Zingiber officinale*). *Food Chem* 2007; 102: 764-70.
- Firestone D. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, 4 th ed, Champaign, IL: AOCS Press; 1994.
- Ghavami M, Gharachorloo M, Ghiasi Tarzi B. Laboratory techniques of oils and lipids. Tehran: Islamic Azad University, Sciences and Research Branch; 2008. 93-5 [in Persian].
- Christie WW. Lipid analysis: isolation, separation, identification and structural analysis of lipids. Oxford: Pergamon; 1973. p. 261-9.
- Mancini- Filho J, Van-Koij A. Antioxidant activity of cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*. Breyné) extracts. *Boll Chim Farm* 1998; 137: 443-7.
- Mathew S, Abraham TE. Studies on the antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various in vitro models. *Food Chem* 2006; 94: 520-52.

## Isolation of cinnamon extract and assessing its effect on the stability of sunflower oil

Kamaliroosta L<sup>1</sup>, Ghavami M<sup>\*2</sup>, Gharachorloo M<sup>3</sup>, Azizinezhad R<sup>4</sup>

1- M.Sc in Food Science and Technology, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

2- \*Corresponding author: Associate Prof, Dept. of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran. E-mail: mehrdad\_ghavami@yahoo.com

3- Assistant Prof, Dept. of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

4- Lecturer, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

Received 21 Apr, 2010

Accepted 17 Jul, 2010

**Background and Objective:** An effective way to prevent oxidation of oils and fats is addition of antioxidants. However, the use of synthetic antioxidants for this purpose is gradually being discontinued due to their undesirable side effects. Therefore, extraction and production of natural antioxidants is a necessity. The objective of this study was to isolate cinnamon extract by the Soxhlet and cold solvent methods, employing acetone and methanol as solvents, and to investigate its effects on the stability of sunflower oil.

**Materials and Methods:** Acetone and methanolic extracts of cinnamon were obtained by the Soxhlet and cold solvent methods. Extraction efficiency was determined and the total content of phenolic compounds in the extracts measured by the Folin Ciocalteu method. The extracts were added to refined sunflower oil samples at concentrations of 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08% and 0.1%, followed by determination of stability of the samples (as assessed by delayed oxidation). Peroxide value and induction period measurements were used to evaluate the antioxidant activity, the control being synthetic antioxidant TBHQ at a concentration of 0.01%.

**Results:** The extraction efficiency by the Soxhlet method was higher than that of the cold solvent method; however the phenolic compounds content of the extracts isolated by the cold solvent method was higher. In both the Soxhlet and cold solvent methods, the efficiency of extraction by methanol was higher than by acetone solvent, while the phenolic compounds content was higher when acetone solvent was used. The data also showed that the antioxidant activity of the extracts was concentration-dependent. The extract isolated with acetone acted better than that isolated with methanol, such that at a concentration of 0.1% it showed the highest activity, second only to synthetic antioxidant TBHQ at the same concentration.

**Conclusion:** Cinnamon extract has antioxidant activity, which is related to its content of phenolic compounds and other antioxidants. Further research is required to get more information before it can be used routinely as a source of natural antioxidants.

**Keywords:** Oxidation, Antioxidant, Cinnamon extract, Phenolic compounds, Sunflower oil