

# ارزیابی تاثیر فرمولاسیون‌های ترکیبی از آنتی اکسیدان‌های طبیعی، سترنزی و اسید سیتریک در پایدارسازی روغن کره

امیر حسین الهامی راد<sup>۱</sup>، الهه کوشکی<sup>۲\*</sup>، محمدحسین حداد خدابرست<sup>۳</sup>، موسی الرضا هوشمند دلیر<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

<sup>۲</sup> دانشآموخته‌ی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

<sup>۳</sup> استاد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۴</sup> مرتبی گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سبزوار

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۶/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۸/۱۴

## چکیده

روغن کره سنتی به دلیل آلودگی‌های آنزیمی و فلزی و عدم استفاده از فرایند تصفیه در حین تولید و همچنین پائین بودن میزان آلفا توکوفرول و آنتی اکسیدان‌های طبیعی مستعد اکسیداسیون بوده، پایداری کمی دارد. به همین دلیل، برای افزایش ماندگاری آن، استفاده از آنتی اکسیدان‌ها و ترکیبات پایدار کننده ضروری به نظر می‌رسد. در این تحقیق، ابتدا تاثیر غلظت‌های مختلفی از آنتی اکسیدان‌های اسیدگالیک، کوئرستین، BHT و اسیدسیتریک (به عنوان سینرژیست)، در سه سطح ۰/۱۵، ۰/۱۰ و ۰/۰۵ درصد جهت پایدارسازی روغن کره، مورد بررسی قرار گرفت و طول دوره‌ی القاء به روش رنسیمت در دماهای ۱۲۰ و ۱۵۰ °C تعیین گردید. براساس نتایج حاصل، بهترین آنتی اکسیدان‌ها انتخاب و پس از تلقیح روغن، مدت زمان ماندگاری نمونه‌ها در دمای یخچال (۰°C ± ۱°C) و دمای محیط (۲۴°C ± ۱°C) به مدت دو ماه توسط آزمون‌های رنسیمت، اندیس پراکسیدوanolیس اسیدی ارزیابی گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که در دمای ۱۲۰ °C، استفاده از اسید گالیک در غلظت ۰/۰۵ درصد با اسیدسیتریک در تمامی غلظت‌های مورد بررسی (۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد) دارای اثر سینرژیستی قابل توجهی بود. اما در غلظت‌های بالاتر و نیز در دمای ۱۵۰ °C اثر آنتاگونیستی مشاهده گردید. ترکیب اسیدگالیک و کوئرستین نیز دارای اثرات آنتاگونیستی بود. در میان فرمولاسیون‌های مختلف آنتی اکسیدانی مورد بررسی در طی دوره‌ی نگه‌داری، تیمارهای ترکیبی اسیدگالیک با اسید سیتریک اثر پایدارکننده‌ی مطلوب‌تری نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: آنتی اکسیدان، اسیدگالیک، اسیدسیتریک، روغن کره، کوئرستین.

## ۱- مقدمه

مهراسازی رادیکال‌های هیدروکسیل و پراکسید در محیط آزمایشگاهی دنبال شد. نسبت قدرت احیا کنندگی کره جامد شیر به L- آسکوربیک اسید، سنجیده شد. فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات کره جامد شیر نشان داد که این ترکیب می‌تواند به عنوان افزودنی برای پایداری غذاها جهت جلوگیری از پراکسیداسیون لیپیدها اضافه شود (۲۲).

طaha<sup>۱</sup> و همکاران (۱۹۹۰) اثرات آنتی اکسیدانی اسانس‌های زیره‌ی سبز و آویشن را در کره گزارش کردند. اسانس‌های مذکور، علاوه بر کاهش اکسیداسیون، فرایند لیپولیز را تیز کنترل نموده، در مجموع، نتایج بهتری در مقایسه با BHT نشان دادند (۲۱). تحقیقات فرانکل و همکاران در سال ۱۹۹۴ نشان داد که مخلوط آلفا توکوفرول و آسکوربیک اسید در پایداری اکسیداتیو روغن‌ها موثر است (۵). احمدی و زندی (۱۳۷۳) در مطالعه‌ای بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی ۸ گونه گیاه نعناع متوجه شدند که اثرات سینئرژیستی عصاره‌ها با اسید سیتریک و آلفا توکوفرول نتایج مطلوبی نشان نداد (۴).

آثیاماو همکارانش در سال ۱۹۸۶ به بررسی تاثیر آنتی اکسیدان‌ها و تقابل سینئرژیستی آن‌ها در مارگارین پرداختند. پایداری فاز روغنی مارگارین در برابر اکسیداسیون براساس تغییرات در عدد پراکسید و محتوای ویتامین آ و بتا کاروتون در طول دوره‌ی نگهداری در ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. براساس نتایج حاصل، ایزو پروپیل سیترات تاثیر کمی روی بازداری اکسیداسیون و فساد اکسیداتیو مارگارین داشت، اما سایر آنتی اکسیدان‌ها دارای فعالیت بیشتری بودند. بدین ترتیب که TBHQ و پروپیل گلات قوی‌تر از BHT بوده و هر سه دارای قدرت آنتی اکسیدانی بیشتری نسبت به توکوفرول بودند (۱۰).

جاسویر و همکاران (۲۰۰۰) اثرات سینئرژیستی عصاره‌های اکلیل کوهی، مریم گلی و اسید سیتریک را در جهت حفظ اسیدهای چرب ضروری در روغن پالم، ضمن حرارت‌های بالای سرخ کردن مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج به دست آمده، نشان داد ترکیب ۷۵٪ درصد عصاره اولوژرزن اکلیل کوهی و ۶۶٪ درصد عصاره‌ی مریم گلی و ۳۷٪ درصد اسید سیتریک

تامین نیازهای غذایی و نگهداری غذا از مدت‌ها قبل، مورد توجه بشر بوده است. غذا پس از تولید باید به طریق مناسب نگهداری شود در غیر این صورت دچار فساد و خسارات خواهد شد. یکی از روش‌های نگهداری مواد غذایی استفاده از افزودنی‌های غذایی می‌باشد. امروزه کمتر ماده غذایی یافت می‌شود که به نحوی با مواد افزودنی در ارتباط نباشد (۱۴، ۱۱، ۸).

در کشور ما، اغلب کره مصرفی به صورت وارداتی بوده، عمده‌تاً به شکل اولیه بسته‌بندی شده و برای صبحانه، تولید کیک، شیرینی و معطر نمودن غذا مصرف می‌گردد. به طور کلی، چربی شیر کاربرد محدودی در صنایع مختلف غذایی دارد که از جمله دلایل آن قیمت بالای کره در مقایسه با چربی‌های نباتی هیدروژنه می‌باشد (۷).

در مورد تاثیر مصرف این نوع روغن بر سلامتی افراد و به خصوص بر ترکیب لیپیدهای خون و متعاقباً بر قدرت یادگیری و حافظه مطالعه زیادی شده و خصوصیات مفید آن تایید گردیده است (۱۲). اسیدهای چرب اشباع به استثنای اسید استاریک (18C:0) باعث افزایش سطح کلسترول سرم می‌گردد (۱۰). با وجود بالا بودن میزان اسیدهای چرب اشباع و کلسترول در روغن کره، برخی مقالات به اثرات مفید مصرف روغن حیوانی در کاهش کلسترول LDL و افزایش HDL تاکید دارند (۴). روغن کره منبع خوبی از اسید اولئیک است که می‌تواند کلسترول LDL را از اسید شدن محافظت کرده و از شروع آتروواسکلروز جلوگیری نماید (۱۶، ۱۷).

علی‌رغم این که روغن کره دارای اسیدهای چرب اشباع نسبتاً بالایی بوده و حدوداً ۵۹٪ از کل اسیدهای چرب موجود در آن را اسیدهای چرب اشباع تشکیل می‌دهند اما به دلیل آلودگی‌هایی از قبیل یون‌های فلزی و آنزیمی، عدم فرایند تصفیه و کمبود توکوفرول و آنتی اکسیدان‌های طبیعی، نسبت به چربی‌های گیاهی سریع‌تر اکسید می‌شود. به همین دلیل، استفاده از آنتی اکسیدان‌ها و سینئرژیست‌ها جهت افزایش پایداری اکسیداتیو و مقاومت حرارتی آن الزامی است (۵).

وانگ و همکاران (۲۰۰۳) فعالیت آنتی اکسیدانی، قدرت احیاکنندگی، محتوای سولفیدریل و قابلیت چلالات کنندگی کره‌ی جامد شیر را مورد مطالعه قرار دادند. این آزمایش‌ها به وسیله‌ی نشان دادن سازگاری کره‌ی جامد شیر در از بین بردن و

ترکیبی بر پایداری روغن حیوانی در طی دوره‌ی نگهداری، غلظت‌های ترکیبی از آنتی اکسیدان‌های انتخابی به روغن اضافه شده و نمونه‌های حاصل در دو دمای محیط ( $24\pm 1$ ) درجه‌ی سانتی گراد و یخچال ( $4\pm 1$ ) درجه‌ی سانتی گراد به مدت دو ماه نگهداری گردیدند. فاکتورهای مورد بررسی، عبارت بودند از: اندیس اسیدی، اندیس پراکسید و طول دوره‌ی القاء که در فاصله‌ی زمانی هر دوهفته یکبار که با سه تکرار اندازه گیری شدند.

در مرحله‌ی چهارم، تاثیر نگهداری در دمای  $65$  درجه‌ی سانتی گراد به مدت چهار روز بر نمونه‌های روغن پایدار شده با غلظت‌های ترکیبی از آنتی اکسیدان‌های انتخابی (بر اساس مراحل قبلی) به روش آون گذاری، مورد بررسی قرار گرفت. فاکتورهای مورد آزمایش عبارت بودند از: اندیس اسیدی، اندیس پراکسید و شاخص رنگ که در فواصل زمانی  $24$  ساعت یکبار و در  $3$  تکرار مورد آزمون قرار گرفتند.

#### ۱-۲- اندازه گیری زمان پایداری روغن

این آزمایش، طبق استاندارد AOCS، شماره‌ی  $cd\ 12-57$  و روش استاندارد ایران، شماره‌ی  $3734$  در دو دمای  $120$  و  $150$  درجه‌ی سانتی گراد انجام گردید<sup>(۱)</sup>. جهت محاسبه‌ی درصد سینرژیسم از رابطه‌ی زیر استفاده شد ( $20\ 13$ ):

$$\% \text{ synergism} = \frac{IP_{1,2} - (IP_1 + IP_2)}{IP_1 + IP_2} \times 100 \quad S = IP_{1,2} - (IP_1 + IP_2) > 0$$

که در آن:

$IP_{1,2}$  = زمان القای ترکیب دو نمونه  
 $IP_1$  = زمان القای نمونه‌ی آنتی اکسیدان  
 $IP_2$  = زمان القای سینرژیست

#### ۲- آزمون اندیس پراکسید

اندیس پراکسید بر اساس روش AOCS، شماره‌ی  $b\ 8\ cd-90$  درصد اندیس گردید<sup>(۲)</sup>.

#### ۳- آزمون اندیس اسیدی

درصد اسید چرب آزاد بر پایه‌ی روش AOCS، شماره‌ی  $5a-40$  Ca از طریق تیتراسیون نمونه با سود  $0/1$  نرمال در مجاورت معرف فنل فتالین تعیین گردید و بر حسب اسید اولئیک گزارش شد<sup>(۳)</sup>.

بهترین تاثیر را در نگهداری اسیدهای چرب ضروری ( $18C: 2$ ) داشته است<sup>(۴)</sup>.

لوگاسی و همکاران (۲۰۰۳) در تحقیقات آزمایشگاهی برروی خصوصیات آنتی اکسیدانی چند فلاونوئید آگلیکونی شامل کوئرستین، کامپفرون، میریستین و ... نشان دادند که قدرت آنتی اکسیدانی فلاونوئیدها به ساختمان شیمیایی آن‌ها بستگی دارد<sup>(۱۸)</sup>.

هدف از این پژوهش ارزیابی تاثیر غلظت‌های مختلفی از آنتی اکسیدان‌های طبیعی و اسید سیتریک در پایدارسازی حرارتی روغن کره و افزایش زمان ماندگاری آن در طول دوره‌ی نگهداری می‌باشد. به نظر می‌رسد با توجه به نوع کاربرد کره و روغن آن که بیشتر به عنوان بخشی از فرمولاسیون‌های غذایی جهت ایجاد طعم مناسب کاربرد دارند، آنتی اکسیدان‌های طبیعی بتوانند پایداری حرارتی و اکسیداتیو مناسبی را ایجاد نمایند.

#### ۲- مواد و روش‌ها

نمونه‌های کره محلی از روستای بروغن سیزووار به صورت تازه و بدون هیچ گونه نگهدارنده تهیه گردید. سپس روغن آن به روش سنتی از طریق حذف رطوبت توسط حرارت، گرفته شده و پس از صاف کردن، در دمای  $18$ - $20$  درجه‌ی سانتی گراد نگهداری شد.

در مرحله‌ی اول آزمون به منظور بررسی اثر آنتی اکسیدان‌های مختلف برپایداری حرارتی روغن حیوانی، از سه نوع آنتی اکسیدان (اسیدگالیک، کوئرستین و BHT) و اسیدسیتریک به عنوان سینرژیست و  $3$  غلظت ( $0/05$  و  $0/10$  و  $0/15$  درصد) (W/W) در دو سطح دمایی  $120$  و  $150$  درجه‌ی سانتی گراد استفاده شد. فاکتور مورد بررسی، عبارت بود از طول دوره‌ی القاء در دو دمای  $120$  و  $150$  درجه‌ی سانتی گراد.

در مرحله‌ی دوم آزمون، براساس نتایج حاصل از آزمون مرحله‌ی اول، قوی‌ترین آنتی اکسیدان‌ها انتخاب و جهت ارزیابی تاثیر سینرژیستی آن‌ها غلظت‌های ترکیبی آنتی اکسیدان‌ها بر پایداری حرارتی روغن حیوانی در دمای  $120$  و  $150$  درجه‌ی سانتی گراد به روش رنسیمت، مورد ارزیابی قرار گرفت.

در مرحله‌ی سوم آزمون، براساس نتایج حاصل از آزمون‌های مرحله‌ی اول و دوم و به منظور بررسی اثرات آنتی اکسیدان‌های

## ۳- نتایج و بحث

## ۱-۳- بررسی اثر آنتی اکسیدان‌های مختلف بر پایداری حرارتی روغن حیوانی

همان طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود در میان آنتی اکسیدان‌های مورد بررسی اسیدگالیک با طول دوره‌ی القای ۶۴/۸۵ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان القای ۵/۷۶ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بیشترین فعالیت پایدار کنندگی را به خود اختصاص داد.

## ۴- تعیین رنگ

رنگ روغن با روش اسپکتروفوتومتری طبق روش استاندارد ایران، شماره‌ی ۴۹۳۴ اندازه‌گیری شد<sup>(۳)</sup>.

## ۵- آزمون آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار در هر آزمایش انجام و مقایسه‌ی میانگین از طریق آزمون دانکن در سطح ۵٪ با استفاده از نرم‌افزار SAS انجام شد. نمودارها توسط نرم‌افزار اکسل ۲۰۰۳ رسم گردیدند.

جدول ۱- طول دوره‌ی القاء غلظت‌های مختلف آنتی اکسیدان‌ها در روغن کره در دماهای ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

| نوع آنتی اکسیدان یا سینرژیست | غلظت(٪) | زمان القاء (ساعت) در *۱۵۰ °C | زمان القاء (ساعت) در *۱۲۰ °C |
|------------------------------|---------|------------------------------|------------------------------|
| اسید گالیک                   | ۰/۰۵    | ۱/۷۲c                        | ۲/۴۱m                        |
| کوئرستین                     | ۰/۱۰    | ۴/۵۸b                        | ۴۹/۲۵b                       |
|                              | ۰/۱۵    | ۵/۷۶a                        | ۶۴/۸۵a                       |
|                              | ۰/۲     | -                            | -                            |
|                              | ۰/۰۵    | ۱/۰۰g                        | -                            |
|                              | ۰/۱۰    | ۱/۱f                         | ۱۵/۴۴e                       |
|                              | ۰/۱۵    | ۱/۵۸d                        | ۲۱/۲۸d                       |
| BHT                          | ۰/۰۵    | -                            | ۴۶/۲۵c                       |
|                              | ۰/۱۰    | -                            | ۵/۴۸j                        |
|                              | ۰/۱۵    | -                            | ۵/۸۵h                        |
|                              | ۰/۲     | -                            | ۷۲۲g                         |
|                              | ۰/۰۵    | ۱/۲۳e                        | ۲/۲۳n                        |
|                              | ۰/۱۰    | ۱/۲۸c                        | ۳/۴۷i                        |
| اسیدسیتریک                   | ۰/۱۵    | ۱/۲۶d                        | ۵/۲۳k                        |
|                              | ۰/۲     | -                            | ۷/۹۷f                        |

\*حروف مشابه، از نظر آماری تفاوت معنی داری ندارند.

**۲-۳ ارزیابی تیمارهای ترکیبی آنتی اکسیدان‌ها بر پایداری حرارتی روغن حیوانی**

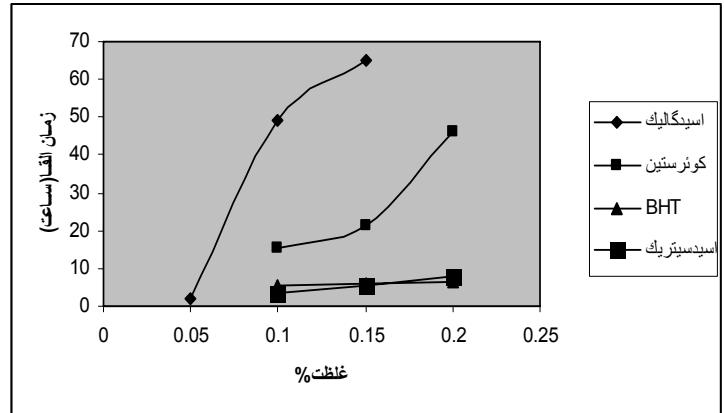
باتوجه به نتایج حاصل از مرحله‌ی قبلی، اسیدگالیک به عنوان قوی‌ترین آنتی اکسیدان انتخاب و فرمول‌های ترکیبی متفاوتی از آن جهت پایدار کردن روغن کره استفاده گردید. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد استفاده از اسید گالیک در غلظت ۰/۰۵ درصد با اسید سیتریک در تمامی غلظت‌های مورد بررسی (۰/۰۵ و ۰/۱ درصد) دارای اثر سینرژیستی قابل توجهی می‌باشد. به طوری که طول دوره‌ی القاء در غلظت ۰/۰۵ درصد اسید گالیک از ۲/۴۱ ساعت به ۰/۱۹ ساعت در حضور ۰/۰۵ درصد اسید سیتریک افزایش می‌یابد. به همین ترتیب، طول دوره‌ی القاء در حضور ۰/۰۵ درصد اسید سیتریک (و ۰/۰۵ درصد اسید گالیک)، ۰/۰۸ ساعت و در حضور ۰/۰۲ درصد اسید سیتریک (و ۰/۰۵ درصد اسید گالیک) ۱۳/۲۱ ساعت تعیین گردید. بر این اساس، میزان سینرژیسم به دست آمده در غلظت‌های متفاوت اسید سیتریک به ترتیب (۱۱/۴۳۷ و ۲۰/۹۴ و ۳۳/۴۳) محاسبه گردید.

#### جدول ۲ - طول دوره‌ی القاء روغن پایدارشده توسط آنتی اکسیدان‌های ترکیبی در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

| زمان القاء (ساعت) <sup>*</sup> | اسیدگالیک٪ | اسیدسیتریک٪ | زمان القاء (ساعت) |
|--------------------------------|------------|-------------|-------------------|
| ۱۳/۲۱                          | ۰/۰۵       | ۰/۰۲        | ۰/۰۵              |
| ۲۴/۵۵f                         | ۰/۰۱       | ۰/۰۲        | ۰/۰۵              |
| ۵۷/۴۱a                         | ۰/۰۱۵      | ۰/۰۲        | ۰/۰۵              |
| ۵/۸۰k                          | ۰/۰۰۵      | ۰/۰۱۵       | ۰/۰۵              |
| ۲۳/۹۵g                         | ۰/۰۱       | ۰/۰۱۵       | ۰/۰۵              |
| ۳۷/۱۰d                         | ۰/۰۱۵      | ۰/۰۱۵       | ۰/۰۵              |
| ۵/۱۹m                          | ۰/۰۰۵      | ۰/۰۱        | ۰/۰۵              |
| ۱۴/۱۳h                         | ۰/۰۱       | ۰/۰۱        | ۰/۰۵              |
| ۳۲/۲۳e                         | ۰/۰۱۵      | ۰/۰۱        | ۰/۰۵              |
| ۲/۴۱o                          | ۰/۰۰۵      | ۰/۰۰۵       | ۰/۰۵              |
| ۴۹/۲۵c                         | ۰/۰۱       | ۰/۰۰۵       | ۰/۰۵              |
| ۶۴/۸۵b                         | ۰/۰۱۵      | ۰/۰۰۵       | ۰/۰۵              |
| ۳/۴۷n                          | ۰/۰۱       | ۰/۰۱        | ۰/۰۵              |
| ۵/۲۳l                          | ۰/۰۰۵      | ۰/۰۱۵       | ۰/۰۵              |
| ۷/۹۷j                          | ۰/۰۰۰      | ۰/۰۲        | ۰/۰۵              |

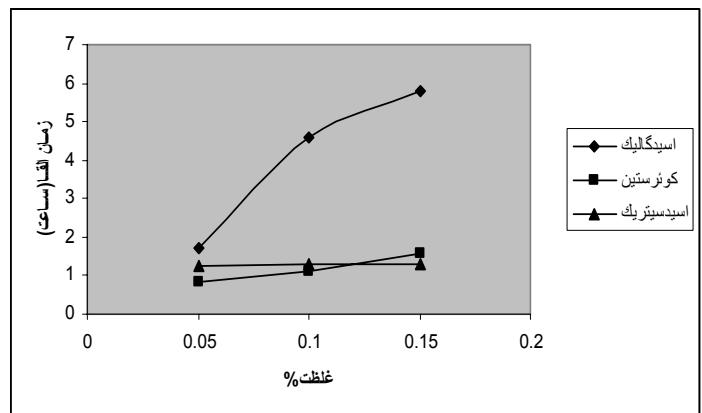
\*حروف مشابه، از نظر آماری تفاوت معنی داری ندارند.

در بررسی آماری نیز تفاوت بین تیمارهادر سطح ۱٪ معنی دار بود. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت در دامنه‌ی ۰/۰۵ تا ۰/۲ درصد، فعالیت آنتی اکسیدانی اسید گالیک و کوئرستین به طور قابل توجهی افزایش یافته است در حالی که در مورد سایر نمونه‌ها تغییر قابل توجهی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱- تاثیر غلظت بر طول دوره‌ی القاء آنتی اکسیدان‌های مختلف در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد .

بررسی آماری نتایج حاصل از تاثیر غلظت بر طول دوره‌ی القاء در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، نشان داد که کلیه‌ی تیمارها در سطح ۰/۰۱ درصد دارای اختلاف معنی داری هستند. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسید گالیک از ۰/۰۵ درصد به ۰/۱۵ درصد مقاومت حرارتی روغن یا طول دوره‌ی القاء به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد ولی در مورد اسید سیتریک تفاوت معنی داری مشاهده نشده که احتمالاً به دلیل تخریب اسید سیتریک در دمای بالا می‌باشد(۱۶).



شکل ۲- تاثیر غلظت بر طول دوره‌ی القاء آنتی اکسیدان‌های مختلف در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

|          |   |
|----------|---|
| =SHm     | روغن کره فاقد آنتی اکسیدان در دمای محیط(شاهد)                     |
| =SHr     | روغن کره فاقد آنتی اکسیدان در دمای یخچال(شاهد)                    |
| =Gm      | اسید گالیک ۱/۱۵ درصد در دمای محیط                                 |
| =Gr      | اسید گالیک ۱/۱۵ درصد در دمای یخچال                                |
| =Qm      | کوئرستین ۱/۱۵ درصد در دمای محیط                                   |
| =Qr      | کوئرستین ۱/۱۵ درصد در دمای یخچال                                  |
| =T(G+C)m | ترکیب ۱/۱۵ درصد اسید گالیک با ۰/۰۵ درصد اسید سیتریک در دمای محیط  |
| =T(G+C)r | ترکیب ۱/۱۵ درصد اسید گالیک با ۰/۰۵ درصد اسید سیتریک در دمای یخچال |

جدول ۳- طول دوره‌ی القاء روغن پایدار شده توسط آنتی اکسیدان‌های ترکیبی اسید گالیک و اسید سیتریک در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی گراد

|       | اسید گالیک٪ | اسید سیتریک٪ | زمان القاء(ساعت)* |
|-------|-------------|--------------|-------------------|
| ۱/۶۶۱ | ۰/۰۵        | ۰/۰۵         |                   |
| ۲/۴۶۵ | ۰/۰۵        | ۰/۱          |                   |
| ۲/۱۶۶ | ۰/۰۵        | ۰/۱۵         |                   |
| ۱/۲۵۵ | ۰/۱۰        | ۰/۰۵         |                   |
| ۲/۸۸۰ | ۰/۱۰        | ۰/۱          |                   |
| ۱/۸۷۵ | ۰/۱۰        | ۰/۱۵         |                   |
| ۱/۴۱۱ | ۰/۱۵        | ۰/۰۵         |                   |
| ۱/۴۶۷ | ۰/۱۵        | ۰/۱          |                   |
| ۲/۶۳۴ | ۰/۱۵        | ۰/۱۵         |                   |
| ۱/۷۷۷ | ۰/۰۵        | ۰/۰۵         |                   |
| ۴/۵۸۶ | ۰/۰         | ۰/۱          |                   |
| ۵/۷۶۳ | ۰/۰         | ۰/۱۵         |                   |
| ۱/۲۳۰ | ۰/۰۵        | ۰/۰۵         |                   |
| ۱/۲۸۱ | ۰/۱         | ۰/۰          |                   |
| ۱/۲۶۳ | ۰/۰۱۵       | ۰/۰۱۵        |                   |

\*حروف مشابه، از نظر آماری تفاوت معنی‌دار ندارند.

در غلظت‌های بالاتر اسید گالیک، نه تنها هیچ گونه اثر سینزیستی با اسید سیتریک مشاهده نمی‌شود بلکه طول دوره‌ی القاء در نمونه‌های ترکیبی نسبت به نمونه‌هایی که فقط حاوی اسید گالیک هستند، در غلظت‌های مشابه کاهش یافته و اثر آنتاگونیستی نشان می‌دهد.

در تمامی غلظت‌های مورد بررسی، ترکیب اسید گالیک با اسید سیتریک در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی گراد در مقایسه با نمونه‌هایی که فقط حاوی اسید گالیک بوده‌اند موجب کاهش طول دوره‌ی القاء شده است. این مساله، نشان می‌دهد که ترکیب اسید گالیک با اسید سیتریک در دمای بالا نه تنها فاقد اثر سینزیستی است بلکه فعالیت آنتاگونیستی شدید نشان می‌دهد. همان طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود بالاترین طول دوره‌ی القاء (۵/۷۶ ساعت) در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی گراد مربوط به نمونه‌ی حاوی ۰/۰۵ درصد اسید گالیک و کمترین مقدار مربوط به نمونه‌ی ترکیبی حاوی ۰/۰۵ درصد اسید گالیک و ۰/۰۱ درصد اسید سیتریک می‌باشد (۱/۲۵ ساعت).

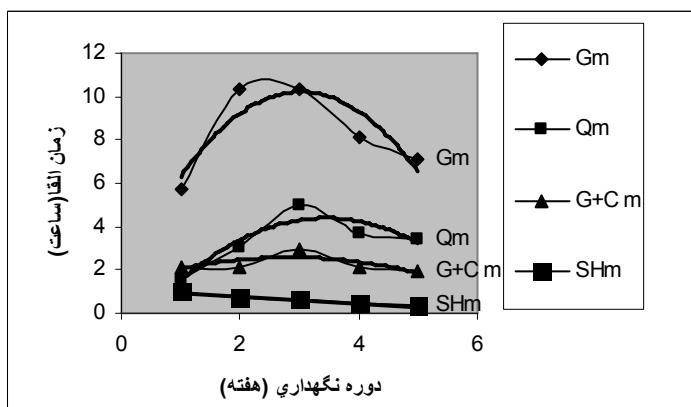
با توجه به این که در آزمون‌های مرحله‌ی اول، کوئرستین پس از اسید گالیک تاثیر بیشتری بر پایداری حرارتی روغن کره نشان داد، فرمول‌های ترکیبی از این دو آنتی اکسیدان به شرح جدول ۴ در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی گراد، مورد بررسی قرار گرفت. به طور مشابه، یک اثر آنتاگونیستی قابل توجه نیز در مورد کوئرستین و اسید گالیک مشاهده گردید (جدول ۴) به طوری که استفاده از غلظت‌های ترکیبی در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی گراد موجب کاهش قابل توجه طول دوره‌ی القاء شد در این میان بالاترین زمان القاء مربوط به غلظت ۰/۰۵ درصد اسید گالیک (۵/۷۶ ساعت) و کمترین زمان مربوط به نمونه ترکیبی حاوی ۰/۰۵ درصد اسید گالیک و ۰/۰۵ درصد کوئرستین بود (۰/۹۸ ساعت).

### ۳-۳- ارزیابی پایداری روغن حیوانی در طی دوره‌ی نگهداری

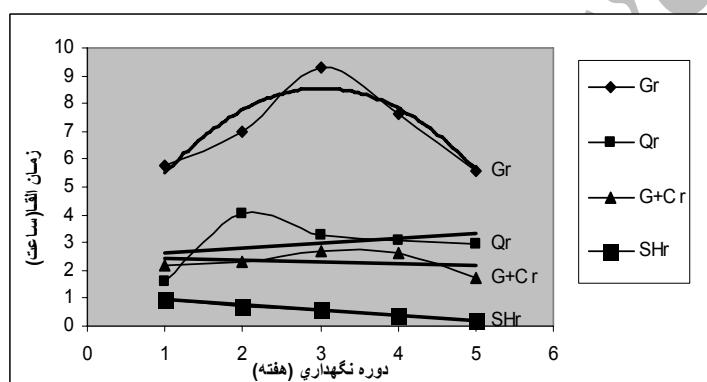
جهت ارزیابی پایداری اکسیداتیور روغن کره در طی دوره‌ی نگهداری، فرمول‌های مختلفی از آنتی اکسیدان‌های مورد بررسی تهیه شده و در شرایط یخچال و محیط مورد بررسی قرار گرفتند. تیمارهای مورد استفاده جهت ارزیابی پایداری روغن کره در طی دوره‌ی نگهداری عبارت بودند از:

در افزایش مقاومت روغن دارد در حالی که دمای نگهداری نقش کمتری ایفا کرده است.

در تمام نمونه‌ها، تیمارهای نگهداری شده در دمای محیط مقاومت بیشتری نسبت به تیمارهای نگهداری شده در دمای یخچال داشتند که احتمالاً به دلیل کاهش حلالیت آنتی اکسیدان‌ها در سرما می‌باشد.



شکل ۳- تاثیر طول دوره نگهداری بر مقاومت روغن در دمای محیط



شکل ۴- تاثیر طول دوره نگهداری بر مقاومت روغن در دمای یخچال

جدول ۴- طول دوره القاء روغن پایدار شده توسط آنتی اکسیدان‌های ترکیبی اسید گالیک و کوثرستین در دمای ۱۵۰

#### درجه‌ی سانتی‌گراد

| اسید گالیک % | کوثرستین % | زمان القاء (ساعت)* |
|--------------|------------|--------------------|
| ۰/۹۸I        | ۰/۰۵       | ۰/۰۵               |
| ۱/۰۱k        | ۰/۰۵       | ۰/۱                |
| ۱/۰۹g        | ۰/۰۵       | ۰/۱۵               |
| ۱/۰۰k        | ۰/۱۰       | ۰/۰۵               |
| ۱/۲۶i        | ۰/۱۰       | ۰/۱                |
| ۱/۶۴f        | ۰/۱۰       | ۰/۱۵               |
| ۱/۰۶k        | ۰/۱۵       | ۰/۰۵               |
| ۱/۸۰d        | ۰/۱۵       | ۰/۱                |
| ۲/۹۸c        | ۰/۱۵       | ۰/۱۵               |
| ۱/۷۲e        | ۰          | ۰/۰۵               |
| ۴/۵۸b        | ۰          | ۰/۱                |
| ۵/۷۶a        | ۰          | ۰/۱۵               |
| ۱/۰۰l        | ۰/۰۵       | ۰/۱۵               |
| ۱/۱۰j        | ۰/۱        | ۰/۱۵               |
| ۱/۵۸h        | ۰/۱۵       | ۰/۱۵               |

\*حروف مشابه، از نظر آماری تفاوت معنی‌دار ندارند

#### ۱-۳-۳- ارزیابی تغییرات طول دوره القاء

بررسی نمودار تغییرات زمان القاء در طی دوره نگهداری به مدت دو ماه، نشان داد که با افزودن آنتی اکسیدان‌های مختلف، طول دوره القاء به طور معنی‌داری افزایش می‌یابد ( $P \leq 0.01$ ). بیشترین تاثیر مربوط به غلظت ۱/۰ درصد اسید گالیک و کمترین اثر مربوط به ترکیب اسید سیتریک با اسید گالیک می‌باشد که البته نسبت به شاهد در سطح بالاتری قرار دارد. میانگین داده‌های زمان القاء طی هفته‌های مختلف با هم تفاوت داشته و گذشت زمان، اثر معنی‌داری بر طول دوره القاء دارد ( $P < 0.01$ ). همان طور که در شکل ۳ و شکل ۴ مشاهده می‌شود مقاومت حرارتی روغن در تمامی تیمارهای آنتی اکسیدانی ابتدا افزایش یافته و پس از هفته چهارم، کاهش معنی‌داری نشان می‌دهد ( $P < 0.01$ ). بر اساس نتایج به دست آمده، چنین استنباط می‌شود که نوع آنتی اکسیدان، نقش مهمی

جدول ۵- تاثیر طول دوره‌ی نگهداری بر اندیس اسیدی در دمای محیط و یخچال

| R <sup>2</sup> | معادله رگرسیون  | هفته هشتم | هفته چهارم | هفته ششم | هفته دوم | هفته صفر | تیمار آنتی اکسیدانی |
|----------------|-----------------|-----------|------------|----------|----------|----------|---------------------|
| ۰/۸۹۹۹         | y=135x+0.041    | ۰/۶vab    | ۰/۵۶       | ۰/۵۶     | ۰/۳۳     | ۰/۱۱     | Gr                  |
| ۰/۸۷۳          | Y=0.124x+0.072  | ۰/۶vba    | ۰/۵۶       | ۰/۴۴     | ۰/۴۴     | ۰/۱۱     | Qr                  |
| ۰/۹۷۴۷         | Y=0.115x+0.077  | ۰/۶۲cb    | ۰/۵۶       | ۰/۴۴     | ۰/۳۳     | ۰/۱۶     | G+Cr                |
| ۰/۸۹۱۱         | Y=0.073x+0.101  | ۰/۵۰d     | ۰/۳۳       | ۰/۳۳     | ۰/۲۸     | ۰/۱۶     | SHr                 |
| ۰/۹۳۰۳         | Y=0.147x+0.017  | ۰/۷۳a     | ۰/۵۶       | ۰/۵۶     | ۰/۳۳     | ۰/۱۱     | Gm                  |
| ۰/۸۲۳۷         | Y=0.124x+0.096  | ۰/۶vba    | ۰/۵۶       | ۰/۵۶     | ۰/۴۴     | ۰/۱۱     | Qm                  |
| ۰/۷۹۷۲         | Y=0.104x+0.156  | ۰/۶۲a     | ۰/۵۶       | ۰/۵۶     | ۰/۴۴     | ۰/۱۶     | G+Cm                |
| ۰/۸۰۹۵         | Y=0.0437x+0.228 | ۰/۶۷c     | ۰/۳۳       | ۰/۳۳     | ۰/۳۳     | ۰/۱۶     | SHm                 |

\*حروف مشابه از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ندارند.

جدول ۶- تغییرات اندیس اسیدی در طی دوره‌ی گرمخانه گذاری در دمای ۶۵ درجه‌ی سانتی‌گراد

| R <sup>2</sup> | معادله‌ی رگرسیون | روز چهارم | روز سوم | روز دوم | روز اول | تیمار آنتی اکسیدانی |
|----------------|------------------|-----------|---------|---------|---------|---------------------|
| -              | Y=2e-16x+0.6201  | a/۶۲      | ۰/۶۲    | ۰/۶۲    | ۰/۶۲    | Gm                  |
| ۰/۶            | Y=0.018x+0.5601  | a/۶۲      | ۰/۶۲    | ۰/۶۲    | ۰/۵۶    | Qm                  |
| ۰/۸۹۷۳         | Y=0.039x+0.05051 | a/۶۷      | ۰/۶۲    | ۰/۵۶    | ۰/۵۶    | G+Cm                |
| ۰/۹۷۹۷         | Y=0.051x+0.4551  | a/۶۵      | ۰/۶۲    | ۰/۵۶    | ۰/۵۰    | SHm                 |

\*حروف مشابه از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ندارند.

جدول ۷- تغییرات شاخص رنگ روغن در طول دوره‌ی گرمخانه گذاری در دمای ۶۵ درجه‌ی سانتی‌گراد

| R <sup>2</sup> | معادله‌ی رگرسیون | روز چهارم | روز سوم | روز دوم | روز اول | تیمار آنتی اکسیدانی |
|----------------|------------------|-----------|---------|---------|---------|---------------------|
| ۰/۹۵۴۲         | Y=0.025x+0.585   | c/۶۸      | ۰/۶۷    | ۰/۶۳    | ۰/۶۱    | Gm                  |
| ۰/۸۴۶۷         | Y=0.031x+0.775   | b/۸۹      | ۰/۸۹    | ۰/۸۲    | ۰/۸۱    | Qm                  |
| ۰/۸۲۸۶         | Y=0.029x+0.56    | c/۶۸      | ۰/۶۳    | ۰/۶۴    | ۰/۵۸    | G+Cm                |
| ۰/۸۹۷۳         | Y=0.128x+1.155   | a/۶۳      | ۰/۷۵    | ۰/۹۸    | ۰/۹۸    | SHm                 |

\*حروف مشابه از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ندارند.

### ۲-۳-۳-۱-اندیس اسیدی

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود اندیس اسیدی در طی دوره‌ی نگهداری به طور قابل توجهی افزایش یافته است. بنابراین، مشخص می‌شود که افزودن آنتی اکسیدان، تاثیر بازدارنده بر تغییر اندیس اسیدی نداشته است. افزایش اندیس اسیدی در دمای محیط بیشتر از دمای یخچال بود. علاوه بر این، در دمای محیط بیشترین افزایش اندیس اسیدی مربوط به تیمار اسید گالیک و کمترین افزایش مربوط به ترکیب اسید سیتریک و اسیدگالیک مشاهده گردید. اختلاف بین کلیه‌ی تیمارها در سطح ۱٪ معنی دار بود (جدول ۵).

(جدول ۷).

### ۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده، نشان داد که در دمای ۱۲۰ °C درجه‌ی سانتی‌گراد استفاده از اسید گالیک در غلظت ۰/۰۵ درصد با اسید سیتریک در تمامی غلظت‌های مورد بررسی (۰/۰۲ و ۰/۰۱ درصد) دارای اثر سینرژیستی قابل توجهی بود. اما در غلظت‌های بالاتر و نیز در دمای ۱۵۰ °C اثر آنتاگونیستی، مشاهده گردید. ترکیب اسیدگالیک و کوئرستین نیز دارای اثرات آنتاگونیستی بود. دمای بالا باعث از بین رفتن تاثیر اسید سیتریک گردید و اثر سینرژیستی آن کاهش یافت. در میان فرمولاسیون‌های مختلف آنتی اکسیدانی مورد بررسی در طی دوره‌ی نگهداری، تیمارهای ترکیبی اسیدگالیک با اسید سیتریک اثر پایدارکننده مطلوب‌تری نشان دادند. بر اساس نتایج به دست آمده، چنین استنباط می‌شود که نوع آنتی اکسیدان نقش مهمی در افزایش مقاومت روغن دارد در حالی که دمای نگهداری، در مقایسه بین دمای محیط و یخچال، نقش کمتری ایفا کرده است چرا که کلیه‌ی نمونه‌های نگهداری شده در دمای محیط طول زمان القای بیشتری نسبت به تیمارهای نگهداری شده در دمای یخچال داشتند. با توجه به نوع کاربرد روغن کره به خصوص در طعم دار کردن مواد غذایی و کاربرد محدود در سرخ کردن عمیق، می‌توان گفت آنتی اکسیدان‌های طبیعی نظیر اسیدگالیک و کوئرستین به خوبی می‌توانند جهت افزایش پایداری محصول مورد استفاده قرار گیرند.

### ۳-۳-۲-۱-اندیس پراکسید

ارزیابی تغییرات اندیس پراکسید در طی دوره‌ی نگهداری، نشان دهنده عدم وجود تفاوت بین نمونه‌های شاهد و تیمارهای آنتی اکسیدانی در دو دمای محیط و یخچال بود به طوری که در تمام موارد اندیس پراکسید صفر تعیین گردید.

### ۴- ارزیابی تغییرات کیفی روغن پایدار شده به روش آون گذاری

#### ۴-۱-۱- تغییرات اندیس اسیدی

بررسی تغییرات اندیس اسیدی در طی دوره‌ی آون گذاری نشان دهنده عدم تغییرات معنی‌دار بین تیمارهای مورد آزمون می‌باشد ( $P>0.05$ ). در هر صورت، بررسی رگرسیون خطی تغییرات اندیس اسیدی در طی دوره‌ی آون گذاری نشان می‌دهد که سرعت افزایش اندیس اسیدی در نمونه‌ی شاهد نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر بوده است (جدول ۶).

#### ۴-۲- تغییرات اندیس پراکسید

ارزیابی تغییرات اندیس پراکسید در طی چهار روز آون گذاری در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد نشان دهنده عدم وجود تفاوت بین نمونه شاهد و تیمارهای آنتی اکسیدانی بود به طوری که در تمام موارد اندیس پراکسید نمونه‌ها صفر تعیین گردید.

## ۵- منابع

- oils. Phospholipids as synergists , *Food Chemistry*, 10(2): 111-120.
- 14- Hudson, B. J. F. 1989. Evaluation of oxidative rancidity techniques. pp59-60. In: J. C. Allenand R. J. Hamilton(Eds), *Rancidity in foods*. Elsevier science publisher LTD,London.
- 15-Jaswir,I.Man,Y.B.C.and Kitts, D. D. 2000. Synergistic effects of rosemary, sage and citric acid on fatty acid retention of palm olein during deep-fat frying. *J. A. M. Oil Chem. Soc.* 77:527-533.
- 16-Ismaiel,A.A. and N.D.Pierson.1990.Inhibition of germination ,outhgrowth and vegetative growth of clostridium botolonium 67B by spice oils . *J.Food prot.* 53(6):755-758.
- 17-Kris-Etherton,P. Daniels,S.R. Eckel,R.H. Engler,M. Howard ,B.V. and Krauss,R.M. 2001.Summary of the scientific conference on dietary fatty acids and cardiovascular health. *Conference Summery from the Nutrition Committee of the AHA*; 103:1034-1039.
- 18-Lugasi,A. and Hovari,J. 2003 .The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases *Acta Biologica Szegediensis.*,47(1-4):119-125.
- 19- Pokorny, J. and Korczak, J. 2001. Preparation of natural antioxidants. inJ. Pokorny, N. Yanishlieva and M. H. Gordon(Eds), *Antioxidants in food practical application*(pp.311-330). Cambridge.41,176-177.
- 20-Pokorny,J.,Yanishlieva,N. and Gordon, M. 2001, *Antioxidants in Food, Practical Applications*, CRC Press.
- 21-Shahidi ,F. 2004. *Phenolics in Food and Nutraceuticals*.CRC PRESS.Boca Raton London New York Washington,D.C.pp:409.
- 22- Weng,X.C.and Gordon,M.H.1992.Antioxidant properties of extracts from tanshen. (*salvia miltiorrhiza bunge*). *Food Chem.*, 44,119-122.
- 1- استاندارد آنتی اکسیدان‌های مجاز خوراکی. ۱۳۷۴. شماره‌ی ۳۶۰۸، انتشارات مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، کرج.
- ۲-استاندارد نمونه‌برداری و روش‌های آزمون‌های روغن‌ها و چربی‌ها. ۱۳۷۸. شماره‌ی ۴۹۳، انتشارات مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، کرج.
- ۳- استاندارد ایران روش اندازه‌گیری پایداری روغن‌ها و چربی‌های خوراکی در برابر اکسید شدن. ۱۳۷۴. چاپ اول، مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.
- ۴- احمدی، لطیفه. زندی، پروین. ۱۳۷۳. بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی عصاره‌ی گونه از گیاهان تیره‌ی نعناع. *مجله‌ی علوم و صنایع کشاورزی*، جلد ۱۰، شماره ۱، صفحات ۳-۱۸.
- ۵- رمضانی، رقیه. کرباسی، احمد. ۱۳۸۷. اثر بسته‌بندی‌های مختلف و شرایط نوری بر پایداری روغن آفتاب گردان تصوفیه شده. پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد. دانشگاه آزاد اسلامی سبزوار.
- ۶- زمین‌دار، نفیسه. شاهدی، محمد. ۱۳۸۷. بررسی بافت، رنگ و مقدار پراکسید چیپس فرموله شده سیب زمینی از ارقام آگریا و مارفونا در زمان انبارداری. پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد. دانشگاه آزاد اسلامی. علوم و تحقیقات.
- ۷- ضیائیان، م. ۱۳۸۱. امولسیون کننده‌های غذایی و کاربرد آن‌ها، چاپ اول، تهران، آرون. ۳۲۵-۳۲۴
- ۸- کریم، گیتی. ۱۳۶۸. شیر و فرآورده‌های آن. سوم . نشر مشهد.
- ۹- میر نظامی ضیابری، سید حسین. صانعی شریعت پناهی، مرسد. ۱۳۷۴. روش‌های متداول تجزیه چربی‌ها و روغن‌ها، نشر مشهد.
- 10-AOCS Archives, 92<sup>nd</sup> AOCS Annualmeeting and expo. abstract , 2001 , <http://www.aocs.org>
- 11 -Gupta,R.prakash ,H.1997. Association of dietary ghee intak with coronary heart disease and risk factor prevelensein rural males. *J. Indian. Med. Assoc.* 95:67-69.
- 12- Henderson, V. W. Guthrie, J. R. Denerestein, L.2003. Serum lipids and memory in a population based cohort of middle agewomen. *J. Neurology and Neurosurgery and Psychfatry*; 74:1530-1535.
- 13-Hudson B. J. F. and Lewis, J. I. 1983, Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible