نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی/ جلد ۲۳ شماره ۳/ سال ۱۳۹۲

تاثیر بسته‌بندی پلی مری حاوی آنتی‌اکسیدان بر پایداری روغن سویا

گلی فیاض دستگردی[۱]، سید امیر حسین گلی[۲]* و مهدی کدیور[۳]

تاریخ دریافت: ۹۱/۸/٦ تاریخ پذیرش: ۹۲/۵/۲۷

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان
[۲] استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان
[۳] استاد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان
*مسئول مکاتبه: Email: amirgoli@cc.iut.ac.ir

چکیده

اکسیداسیون روغن‌ها در حین فرآوری و نگهداری موجب کاهش کیفیت، تولید محصولات اکسیداسیون و در نتیجه بروز بسیاری از بیماری‌ها می‌شود. به همین منظور، استفاده ازآنتی‌اکسیدان‌ها مورد توجه قرار گرفته است. یکی از نوآوری‌ها در زمینه بسته‌بندی غذا، بسته‌بندی‌های فعال آنتی‌اکسیدانی است که بدون اضافه کردن مستقیم آنتی‌اکسیدان، به علت آزاد شدن تدریجی آنتی‌اکسیدان از بسته به سطح ماده غذایی و کاهش تشکیل ترکیبات ناشی از اکسیداسیون سبب افزایش مدت نگهداری محصول می‌شوند. در این تحقیق BHT در غلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۰۲ درصد به روغن سویای بدون آنتی‌اکسیدان و در غلظت‌های ۰/۳۷و ۱/۷ درصد به بطری‌های پلی‌اتیلنی اضافه شد. بسته های پلی‌اتیلنی ساده و فعال به مدت دو ماه در دمای ٤٠ °C در انکوباتور قرار داده شدند و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آن‌ها هر ۱۵ روز یکبار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در طی انبارداری میزان BHT در روغن های حاوی آنتی اکسیدان به دلیل اکسیداسیون کاهش یافت اما مشاهده شد که میزان BHT در روغن های بدون آنتی اکسیدان که در تماس با بسته های فعال آنتی اکسیدانی بودند به مرور زمان افزایش یافته که نشان دهنده مهاجرت BHT از بسته به روغن است. BHT در بسته با اختلاف معنی داری، دارای عملکرد بهتر در کاهش اکسیداسیون نسبت به BHT در روغن بود و به طور کلی می-توان استفاده از بسته‌های فعال حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی را به جای اضافه کردن مستقیم آنتی‌اکسیدان به روغن در جلوگیری از اکسیداسیون پیشنهاد کرد.

واژه‌های کلیدی: آنتی‌اکسیدان، بسته‌بندی، روغن گیاهی

Archive of SID
www.SID.ir

The effect of polymer packaging containing antioxidant on soybean oil stability

G Fayaz Dastgerdi[1], SAH Goli[2*] and M Kadivar[3]

Received: October 27, 2012 Accepted: July 18, 2013

[1]PhD student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
[2]Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
[3]Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
[*]Corresponding author: Email: amirgoli@cc.iut.ac.ir

Abstract

Oxidation of oils during processing and subsequent storing decreases quality and produce oxidative products which cause various diseases. Therefore, use of antioxidants is drawn attention. One of the innovations in food packaging technology is active packaging in which an antioxidant is incorporated into the package. This kind of package increases shelf life of food without direct addition of antioxidant to the food as a result of gradual releasing of antioxidant from package to food surface and reducing compounds formed by the oxidation. In the current study, BHT with 0.01 and 0.02 % and 0.37 and 1.7 % concentration were added to pure soy bean oil and polyethylene bottles, respectively. They were put in oven set at 40 °C up to 2 months and their physicochemical properties were tested every 15 days. Results showed that BHT concentration in oil containing antioxidant decreased during storage due to oxidation but it was observed that BHT in oil without antioxidant were in contact with active packages increased by migration over time. BHT in package delayed the oxidation better than BHT in oil significantly. Generally, the use of active packaging containing synthetic antioxidant instead of direct addition of antioxidant to oil can be suggested.

Key words: Antioxidant, Packaging, Vegetable Oil

Archive of SID

مقدمه

چربی‌ها و روغن‌ها بخش مهمی از رژیم غذایی انسان را تشکیل می‌دهند و بیش از ۹۰ درصد تولید روغن جهانی از گیاهان، حیوانات و منابع دریایی، به عنوان غذا مورد استفاده قرار می‌گیرد (تاوفیک و هیوقبارت ۱۹۹۹). روغن استخراج شده از دانه سویا از مهم‌ترین روغن‌های گیاهی است و یکی از منابع سرشار از اسید های چرب امگا ۳ به شمار آمده و همچنین حاوی اسید لینولئیک بسیار بالایی است (حدود ٥٤٪)، به همین دلیل به حرارت‌های بالا و اکسیداسیون حساس است (هاموند و همکاران ۲۰۰۵). ازجمله مهم‌ترین واکنش‌های سیستم‌های چربی، اکسیداسیون است. وقوع هرگونه اکسیداسیون در مواد غذایی نامطلوب به شمار می‌آید و منجر به کاهش کیفیت و مدت ماندگاری محصولات غذایی می‌شود (هراس و همکاران ۲۰۰۰). به منظور جلوگیری از اکسیداسیون چربی‌ها، استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی مانند بوتیلات هیدروکسی آنیزول (BHA)[۱]، بوتیلات هیدروکسی تولوئن (BHT)[۲]، ترت بوتیل هیدروکینون(TBHQ)[۳] و استرهای گالات[٤] در بسیاری از غذاها مورد استفاده قرار گرفته‌است (اولمدو و همکاران ۲۰۰۹). اخیراً یکی از پیشرفته‌ترین

1. Butylatedhydroxyanisole
2. Butylatedhydroxytoluene
3. Tert-butyl hydroquinone
4. Gallate esters

www.SID.ir

نوآوری ها در زمینه بسته‌بندی غذا، بسته‌بندی‌های فعال[1] حاوی آنتی‌اکسیدان است. مواد و بسته‌بندی‌های فعال به عنوان سیستم‌هایی تعریف می‌شوند که در آن‌ها محصول، بسته و محیط به صورت مثبت، متقابلاً بر هم اثر می‌گذارند تا شرایط بسته را به منظور افزایش دوره نگهداری یا بهبود سلامت غذا یا خصوصیات حسی تغییر دهند، در حالیکه کیفیت غذا را حفظ می‌کنند. این ترکیبات فعال شرکت کننده در بسته، تمایل به آزاد شدن یا جذب کردن مواد از ماده غذایی بسته‌بندی شده یا محیط اطراف غذا را دارند (یام و همکاران ۲۰۰۵). از بسته‌بندی‌های فعال آنتی‌اکسیدانی به منظور افزایش مدت نگهداری محصول، بدون اضافه کردن مستقیم آنتی اکسیدان به غذا، در نتیجه آزاد شدن تدریجی آنتی اکسیدان در سطح ماده غذایی استفاده می‌شود (لاکوسته و همکاران ۲۰۰۵). در زمینه استفاده از بسته-های حاوی آنتی‌اکسیدان برای موادغذایی تحقیقاتی انجام گرفته است که به چند مورد می‌توان اشاره کرد. وان آردت و همکاران (۲۰۰۷) در یکی از تحقیقات خود نشان دادند که میزان هگزانال در پودر شیر خشک در تماس با فیلم حاوی BHA و BHT کاهش یافته است. در پژوهشی دیگر که توسط پیر دی ابرو و همکاران (۲۰۱۰) انجام گرفت، مشخص شد که وجود آنتی-اکسیدان استخراج شده از سبوس جو در بسته پلی اتیلن با دانسیته پایین (LDPE)[2]، هیدرولیز چربی را در طی منجمد کردن ماهی سالمون کاهش داده و پایداری به اکسیداسیون را افزایش می‌دهد. تحقیقات در زمینه نگهداری گوشت در ظروف LDPE حاوی آنتی‌اکسیدان های BHA وBHT و همچنین ظروف پلی‌استایرن حاوی آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی عصاره رزماری و پونه نیز گزارش شده‌است (موره و همکاران ۲۰۰۳، نرین و همکاران ۲۰۰۶ و کامو و همکاران ۲۰۰۸). گراسیانو-وردوگو و همکاران (۲۰۱۰) مهاجرت آلفاتوکوفرول از بسته LDPE (غلظت های ۲۰ و ٤٠ mg/g بسته) به روغن ذرت و تاثیر آن بر پایداری روغن به اکسیداسیون را مورد بررسی قرار دادند. در تحقیقی دیگر گزارش شده است که استفاده از میزان بالای آلفاتوکوفرول در فیلم LDPE می‌تواند از اکسیداسیون امولسیون لینولئیک اسید نگهداری شده در تماس با فیلم در ٦ درجه سانتیگراد جلوگیری کند. اگرچه میزان بالای آلفاتوکوفرول باعث ایجاد تغییرات در خصوصیات مکانیکی فیلم شده و سبب ایجاد رنگ زرد در بسته می-گردد، بنابراین مصرف مقادیر بالای آلفاتوکوفرول در LDPE نیاز به توجهات ویژه دارد (وسلینگ و همکاران ۲۰۰۰). لی و همکاران (۲۰۰٤) نشان دادند که سرعت آزاد شدن BHT از بسته پلی‌اتیلن با دانسیته بالا (HDPE)[3] بسیار بیشتر از آلفاتوکوفرول بوده و BHT نسبت به آلفاتوکوفرول و نمونه کنترل (بدون آنتی-اکسیدان) در به تاخیر انداختن مدل غذایی حاوی لینولئیک اسید موثر تر بوده است. در تحقیقی که نرین و همکاران در سال ۲۰۰۸ انجام دادند، یک قطعه از فیلم پلی پروپیلن دارای عصاره رزماری در فضای فوقانی ظرف شیشه ای حاوی روغن بزرک آویزان شد و اثر فاز گازی عصاره بر روغن بررسی گردید. روغن موجود در ظرف حاوی فیلم، عدد تیوباربیتوریک اسید کمتری نسبت به نمونه کنترل داشت. بررسی رها شدن آلفاتوکوفرول از بسته بندی پلی‌لاکتیک‌اسید (۹٤درصد ال-لاکتیک اسید با ۲/۵۸ درصد آلفاتوکوفرول) به اتانول و روغن گیاهی سویا نشان داد که انتشار آلفاتوکوفرول به روغن آهسته‌تر از اتانول بوده اما در هر حال فیلم حاوی آلفاتوکوفرول در به تاخیر انداختن اکسیداسیون روغن موثرتر از فیلم بدون آنتی اکسیدان بوده است (مانزارانز- لوپز و همکاران ۲۰۱۱).

با توجه به نتایج مطالعات گذشته، هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر بسته‌بندی فعال پلی‌اتیلنی حاوی آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT بر پایداری روغن سویا به

1. Active packages
2. Low density polyethylene
3. High density polyethylene

Archive of SID

www.SID.ir

اکسیداسیون و مقایسه آن با اضافه کردن مستقیم آنتی‌اکسیدان به روغن، در طی انبارداری می باشد.

مواد و روش‌ها

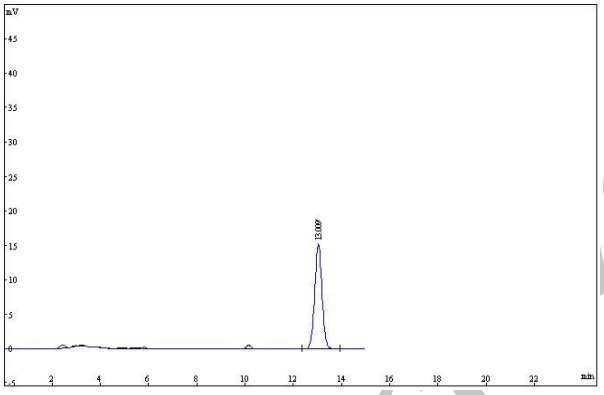
روغن سویا بدون آنتی‌اکسیدان از کارخانه نهان گل بروجن تهیه گردید. تمامی مواد شیمیایی و حلال‌ها نیز از شرکت مرک (آلمان) با درصد خلوص بالا تهیه شدند.

تهیه بسته‌های فعال آنتی‌اکسیدانی

دو نوع بسته HDPE (ضخامت ۰/۸ ±۰/۰۵ میلی متر) از طریق مخلوط کردن گرانول‌های پلی‌اتیلنی نوع BL3 با دو غلظت از آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT و شکل دهی ماده مذاب پلیمری به فرم بطری با دستگاه شکل‌دهنده بادی[1] تهیه شدند. میزان اولیه BHT در بسته های فعال آنتی‌اکسیدانی پس از تولید به ترتیب ۰/۳۷ و ۱/۷ درصد بود. همچنین بسته بدون آنتی اکسیدان نیز به عنوان نمونه کنترل تهیه گردید.

تعیین میزان آنتی‌اکسیدان BHT در بسته پس از زمان تولید

به منظور تعیین راندمان غلظت آنتی‌اکسیدان BHT در بسته، میزان این ترکیب توسط روش کروماتوگرافی مایع با فشار بالا[2] (HPLC) تعیین گردید. حدود ۱ گرم از بطری وزن شده و به صورت قطعاتی در حدود ۱×۱ سانتی متر بریده شد. نمونه‌ها به کارتوش[3] منتقل شده و استخراج با ۱۰۰ میلی لیتر حلال استونیتریل به مدت ۲٤ ساعت انجام گردید. بعد از سرد شدن بالن، حلال حاوی آنتی‌اکسیدان استخراج شده به بالن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و با استونیتریل به حجم رسانده شد، سپس ۱۰ میلی لیتر از این محلول با میکروفیلتر (۰/٤٥ میکرولیتر) فیلتر شده و درون ظرف شیشه ای درب پیچی ٤ میلی لیتری نگهداری گردید. اندازه‌گیری میزان آنتی‌اکسیدان استخراج شده از بطری‌ها به روش HPLC (مدل شیمادزو ساخت ژاپن) انجام گرفت. در این آنالیز ستون (VP-ODSµm ٥×٤/٦×۲٥۰) مورد استفاده قرار گرفت. فاز متحرک برای اندازه گیری BHT، متانول (۸۵ درصد) آب (۱۵ درصد حجمی) با جریان ۱ میلی لیتر بر دقیقه بوده و جذب در ۲۸۰ نانومتر با دتکتور UV (SPD-6AV) ثبت گردید. غلظت های مختلفی از BHT ($C_{15}H_{24}O$) با وزن مولکولی ۲۲۰/۳۵) در متانول تهیه شدند وپس از تزریق استاندارد به دستگاه، منحنی استاندارد رسم گردید. برای مقدار بازیافت[4] نیز مقدار مشخصی BHT به قطعات بسته پلی‌اتیلنی اضافه و استخراج آن به روش ذکر شده انجام گردید که حدود ۸۹/۷۵ درصد تعیین شد (شکل ۱) (لی و همکاران ۲۰۰٤).



شکل۱- نمونه کروماتوگرام HPLC آنتی اکسیدان BHT در بسته

انبارداری بسته‌های پلی‌اتیلنی حاوی روغن سویا و بررسی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی روغن

آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT در غلظت های ۰/۰۱ و۰/۰۲درصد به روغن سویای بدون آنتی‌اکسیدان اضافه و درون بطری‌های پلی-اتیلنی ساده نگهداری شدند. همچنین برای دیگر تیمارها روغن سویای بدون آنتی‌اکسیدان، درون بطری‌های فعال حاوی آنتی-اکسیدان (۰/۳۷ و ۱/۷ درصد آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT) بسته بندی و یک نمونه روغن، درون بسته ساده بدون آنتی‌اکسیدان به عنوان نمونه کنترل (شاهد) در

1. Blower former
2. High pressure liquid chromatography
3. Thimble
4. Recovery

Archive of SID

www.SID.ir

نظر گرفته شد. بسته‌های پلی‌اتیلنی ساده و فعال حاوی روغن سویا به مدت دوماه در دمای ٤٠ درجه سانتیگراد در انکوباتور قرار داده شدند. در روزهای صفر، ١٥، ٣٠، ٤٥ و ٦٠ نمونه‌برداری از روغن انجام گرفت و خصوصیات فیزیکی شیمیایی روغن مطابق با روش AOCS (٢٠٠٤) شامل؛ عدد پراکسید بر حسب میلی اکی والان اکسیژن در١ کیلوگرم چربی به روش یدومتری (Cd ٨-٥٣)، ضریب خاموشی بر اساس میزان جذب اشعه فرابنفش در طول موج ٢٣٢ نانومتر بادستگاه اسپکتوفتومتری (Ch ٥-٩١) وضریب شکست با دستگاه رفرکتومتر (Cc ٧-٢٥) انجام گرفت و در روزهای صفر، ٣٠ و ٦٠ انبارداری، تعیین پروفیل اسید-های چرب و میزان مهاجرت ترکیبات فعال از بسته به روغن بررسی شد.

تعیین پروفیل اسیدهای چرب به روش کروماتوگرافی گازی(GC) [1]

به منظور تعیین پروفیل اسیدهای چرب موجود در روغن، از دستگاه کروماتوگرافی گازی آجیلنت مدل 6890N استفاده شد. برای متیلاسیون ٥٠ میکرولیتر از نمونه، ١٠٠ میکرولیتر محلول متوکسید سدیم متانولی٠/٥ نرمال و ١ سی سی هگزان اضافه گردیده و متیلاسیون به مدت ١٥ دقیقه در دمای اتاق انجام شد. در طول این زمان، مواد تهیه شده به خوبی همزده شدند. لایه هگزان که روغن نیز به همراه داشت پس از جدا شدن ازمحلول آبی در پایین، در ظرف حاوی سولفات سدیم بدون آب، ریخته شد تا رطوبت نمونه خارج شود و در نهایت نمونه آبگیری شده به دستگاه GC تزریق شد (گلی و همکاران ٢٠٠٨). ستون مورد استفاده HP-88 به طول ١٠٠ متر، قطر ٢٥٠ میکرومتر و ضخامت فاز ثابت ٠/٢٠ میکرومتر بوده و از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل با جریان ١/١ میلی لیتر بر دقیقه استفاده شد. برنامه دمایی ستون به این صورت بود که در دمای $^{\circ}C$ ١٥٠ به مدت ١ دقیقه ثابت مانده، سپس با سرعت $^{\circ}C$ ٥ در دقیقه به دمای $^{\circ}C$ ١٩٠ رسیده و به مدت ٢ دقیقه نیز در این دما قرار گرفت و پس از آن با سرعت $^{\circ}C$ ٥ در دقیقه به دمای $^{\circ}C$ ٢٤٠ رسیده و به مدت ٨ دقیقه دیگر در این دما نگه داشته شد. حجم تزریق ١ میکرولیتر و با Split که دارای مقیاس ١ به ٣٠ است انجام شد. آشکارساز دستگاه از نوع FID [2] با دمای $^{\circ}C$ ٢٥٠ و دمای تزریق ١٥٠ درجه سانتیگراد بود. بر اساس زمان ایجاد پیک، اسید چرب شناسایی شده و سطح زیر پیک، میزان اسید چرب مورد نظر را نشان داد.

اندازه گیری مهاجرت آنتی‌اکسیدان BHT به روغن

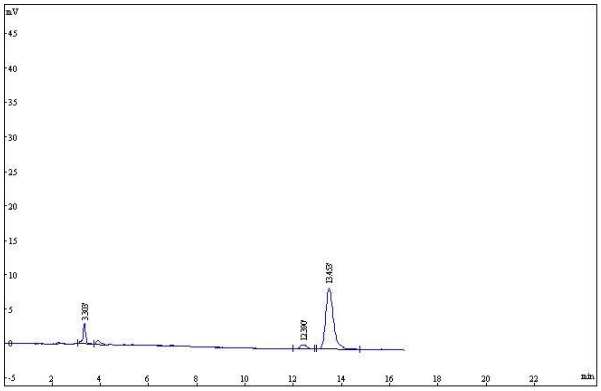
برای اندازه گیری میزان مهاجرت آنتی‌اکسیدان از بسته به روغن، ١٠ گرم روغن را در ١٠ میلی لیتر کلروفرم حل کرده و نمونه به طور مستقیم به دستگاه HPLC تزریق شد. در این آنالیز ستون VP-ODSμm (٢٥٠×٤/٦×٥) مورد استفاده قرار گرفت. فاز متحرک برای اندازه گیری BHT، متانول (٨٥ درصد) آب (١٥درصد حجمی) با جریان ١ میلی لیتر بر دقیقه بوده و جذب در ٢٢٥ نانومتر با دتکتور UV (SPD-6AV) ثبت گردید. غلظت‌های مختلفی از BHT در کلروفرم به عنوان استاندارد تهیه شدند و پس از تزریق به دستگاه، منحنی استاندارد رسم گردید. روغن سویا بدون آنتی‌اکسیدان رقیق شده نیز به دستگاه تزریق شد تا میزان آنتی‌اکسیدان طبیعی در روغن سویا نیز مشخص شود (شکل ٢) (تاوفیک و هیوقبارت ١٩٩٩).

1.Gas chromatography

2. Flame ionization detector

Archive of SID

www.SID.ir



شکل۲- نمونه کروماتوگرام HPLC آنتی اکسیدانBHT در روغن

آنالیز آماری

آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی خرد شده در زمان و تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار SAS و رسم نمودارها با نرم افزار EXCEL انجام گرفت. آزمون مقایسه میانگین نیز به روش LSD (حداقل تفاوت معنی دار) در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

نتایج و بحث

اندازه‌گیری مقادیر BHT

جدول ۱ میزان تغییرات BHT در روغن را در طی دو ماه انبارداری نشان می‌دهد. پس از تولید، میزان BHT در تیمار ۱ و ۲ که روغن حاوی آنتی اکسیدان سنتزی BHT بود، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ درصد گزارش شد. به مرور زمان و در طی انبارداری میزان آن کاهش یافت، به طوریکه میزان کاهش BHT در روغن در طی انبارداری حدود ۹۳٪ بود. براساس آنالیز آماری می توان گفت که کاهش میزان آنتی‌اکسیدان تا یک ماه پس از انبارداری بسیار سریع بوده و بعد از آن با سرعت کمتری کاهش یافته است. دلیل کاهش BHT می‌تواند اکسیداسیون در روغن باشد، که BHT با به دام انداختن رادیکال‌های حاصل از اکسیداسیون سعی در جلوگیری از این فرایند داشته است. در تیمارهای ۳ و ٤ که آنتی‌اکسیدان به بسته اضافه شده است مشاهده می‌شود که پس از تولید، میزان BHT در روغن صفر بوده اما به مرور زمان میزان آنتی‌اکسیدان در روغن افزایش یافته که نشان دهنده مهاجرت BHT از بسته به روغن است. تفاوت معنی داری ($P<0/05$) بین غلظت‌های آنتی اکسیدان مهاجرت کرده مشاهده شد. با گذشت زمان میزان آنتی اکسیدان در بسته کاهش یافته است. در روز پس از تولید، میزان BHT در بسته های تیمار ۳ و ٤ به ترتیب، ۳۷۰۰ و ۱۷۰۰۰ پی پی ام بوده است. در روز سی ۱۳۰۰ و ٥٦۰۰ پی پی ام و در روز شصت میزان آن به ۱۲۰۰و ۲٦۰۰ پی پی ام رسیده است. بنابراین در طی انبارداری میزان BHT در بسته در تیمارهای ۳ و ٤ به حدود ٦۸٪ و ۸٥٪ کاهش یافته است.BHT با وزن مولکولی (g/mol) ۲۲۰/۳٥، یک ترکیب کوچک مولکول است وبه دلیل ماهیت فرار خود می تواند سریعاً تبخیر شده و یا اینکه توسط ماده غذایی جذب شده باشد (وسلینگ و همکاران ۲۰۰۱). همچنین تحقیقات نشان داده اند که مواد غذایی چرب تمایل بیشتری به جذب آنتی‌اکسیدان از بسته به ماده غذایی دارند و تماس مستقیم ماده غذایی و بسته این مهاجرت را تسریع می کند، اما همانطور که مشاهده می شود تنها ۰/۲۹٪ آن در روغن سویا اندازه گیری شده است. بنابراین بقیه آنتی اکسیدان می تواند توسط اکسیژن موجود در بسته یا فضای اطراف بسته و یا ترکیبات موجود در روغن در طی انبارداری در دمای بالا تخریب شده باشد (وسلینگ و همکاران ۲۰۰۱).

نتایج به دست آمده در مطالعه‌ی حاضر در تطابق با گراسیانو- وردوگو و همکاران (۲۰۱۰) بود که مشاهده کردند مهاجرت آلفاتوکوفرول از بسته LDPE (غلظت های ۲۰ و ٤۰ mg/g بسته) به روغن ذرت در دماهای ۳۰ °C به مدت ۱۲ هفته، ۷۰٪ بوده و کاهش آلفاتوکوفرول در فیلم بیش از ۹۰٪ گزارش شد که اختلاف موجود بین میزان مهاجرت آنتی اکسیدان به روغن می تواند به دلیل اکسید شدن آلفاتوکوفرول در

Archive of SID

www.SID.ir

زمان به دام انداختن رادیکال‌های آزاد حاصل از اکسیداسیون روغن باشد.

جدول ۱- میزان تغییرات BHT (پی پی ام) در روغن سویا در طی دو ماه انبارداری در دمای ۴۰°C

زمان / تیمار	پس از تولید	روز سی ام	روز شصتم
۱	^{a}۱۰.۰^{B}	^{b}۸/۰۶۰^{C}	^{c}۷/۲۸۵^{C}
۲	^{a}۲۰.۰^{A}	^{b}۱۵/۷۵۰^{B}	^{b}۱٤/٤٥۰^{B}
۳	۰	^{b}۷/۸۷۰^{C}	^{a}۱۱/۳۰۰^{BC}
٤	۰	^{b}۳۹/۰۰۰^{A}	^{a}٤۷/۹۰۰^{A}

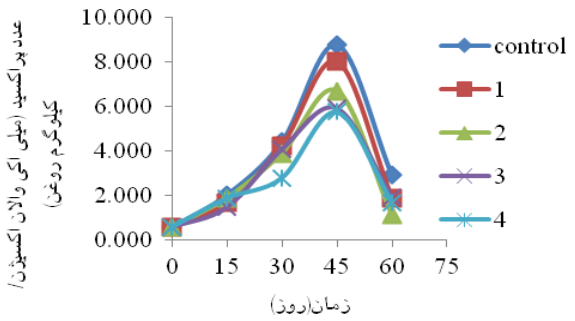
در هر ردیف، حروف کوچک غیر مشترک بیانگر تفاوت معنی دار در سطح احتمال ۵٪ است.

در هر ستون، حروف بزرگ غیر مشترک بیانگر تفاوت معنی دار در سطح احتمال ۵٪ است.

تیمار ۱. روغن حاوی ۰/۰۱٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۲.روغن حاوی ۰/۰۲٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۵.بسته حاوی ۰/۳۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ٦. بسته حاوی ۱/۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT

عدد پراکسید

عدد پراکسید روغن سویا ۰/۵۵۱ بوده که با استاندارد پراکسید روغن سویا (کمتر از ۲ میلی اکی والان اکسیژن در کیلوگرم روغن) مطابقت داشت (هاموند و همکاران ۲۰۰۵). عدد پراکسید در تمامی نمونه ها تا روز چهل و پنج روند صعودی داشته اما بعداً کاهش یافته است (**شکل ۳**).



شکل ۳- تغییرات پراکسید (میلی اکی والان اکسیژن در کیلوگرم روغن) روغن در تیمارهای مختلف در طی دوماه انبارداری در دمای ۴۰ °C.

تیمار ۱. روغن حاوی ۰/۰۱٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۲.روغن حاوی ۰/۰۲٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۳. بسته حاوی ۰/۳۷٪ آنتی-اکسیدان BHT، تیمار ٤. بسته حاوی ۱/۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT

هیدرو پراکسیدها محصول واکنش اکسیژن و اسیدهای چرب غیر اشباع هستند که در مرحله اول اکسیداسیون تشکیل می شوند، پس میزان این ترکیبات افزایش می‌یابد تا زمانیکه مقدار آنها به حد معینی برسد، سپس اکسیداسیون وارد مرحله ثانویه شده واین ترکیبات به سرعت تجزیه شده و مواد فرار آلدئیدی و کتونی را تشکیل می‌دهند، بنابر این عدد پراکسید کاهش می‌یابد (شهیدی و ژنگ ۲۰۰۵). نتایج نشان می‌دهد بین تیمارها و نمونه کنترل در مجموع زمان‌ها تفاوت معنی داری ($P<0/01$) مشاهده می‌شود. در روز چهل و پنج که پراکسید به بالاترین مقدار خود رسیده است نمونه کنترل بالاترین عدد پراکسید را داراست (۸/۵۵۹) و به ترتیب BHT در بسته و BHT در روغن عدد پراکسید کمتری را دارند. در طی زمان بین غلظت‌های مختلف BHT در روغن تفاوت معنی داری ($P<0/05$) وجود دارد و تیمار۲، به دلیل دارا بودن غلظت بالای BHT بهتر توانسته است از اکسیداسیون جلوگیری کند اما غلظت‌های متفاوت BHT در بسته تفاوت معنی داری نداشتند. به طور کلی، تیمارهای حاوی BHT در بسته (تیمار ۳ و ٤) با اختلاف معنی داری ($P<0/01$)، عدد پراکسید کمتری نسبت به تیمارهای حاوی BHT در روغن (۱ و ۲) داشته اند و می‌تواند به دلیل تدریجی آزاد شدن BHT از بسته به روغن باشد در حالیکه میزان BHT در روغن در طی زمان به دلیل اکسیداسیون کاسته شده است.

پیردی ابرو و همکاران (۲۰۱۰) برای بررسی اثر بسته LDPE حاوی آنتی‌اکسیدان استخراج شده از سبوس جو دوسر بر نگهداری ماهی سالمون منجمد شده، عدد پراکسید را اندازه گیری کردند. به طور کلی میزان پراکسید در طی انبارداری به صورت چشمگیری

Archive of SID

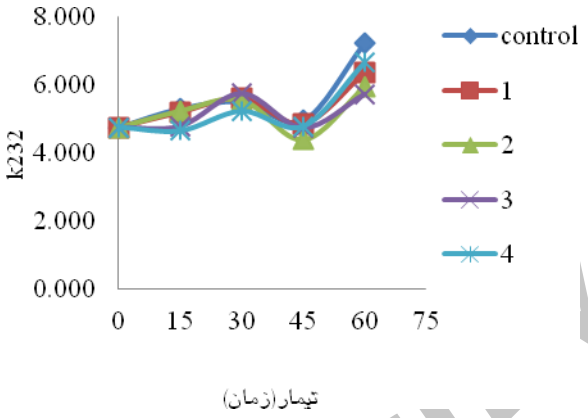
www.SID.ir

افزایش یافته و بعد از ٤ ماه تا پایان مطالعات به صورت تدریجی کاهش یافت. میزان پراکسید در بسته‌های حاوی آنتی‌اکسیدان کمتر از بسته بدون آنتی‌اکسیدان بوده بنابر این بسته فعال آنتی‌اکسیدانی توانسته است در کند کردن فرایند اکسیداسیون موثر واقع شود. در طی تحقیقی که توسط مانزارانز- لوپز و همکاران (۲۰۱۱) انجام شد اثر فیلم پلی لاکتیک اسید حاوی ۲/۵۸ درصد آلفاتوکوفرول بر روی پایداری اکسیداسیونی روغن سویا در دمای ٤۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. میزان پراکسید برای تیمارها در طی زمان ابتدا روند افزایشی داشته و سپس کاهش یافت. در پایداری اکسیداسیون روغن سویای در تماس با فیلم حاوی آنتی‌اکسیدان و بدون آنتی‌اکسیدان تفاوت معنادار در سطح ۵٪ مشاهده شد.

ضریب خاموشی

در طی اکسیداسیون و تشکیل هیدروپراکسیدها از اسیدهای چرب غیر اشباع، ترکیبات دی ان مزدوج[1] به دلیل آرایش مجدد پیوند های دوگانه تشکیل می‌شوند. یکی از فاکتورهای ضریب خاموشی K_{232} است که میزان ترکیبات دی ان مزدوج را با جذب اشعه فرابنفش در طول موج ۲۳۲ نانومتر نشان می‌دهد. با افزایش هیدروپراکسیدها و تغییر آرایش آن‌ها در طی زمان، میزان دی ان‌های مزدوج افزایش می‌یابد (شهیدی و ژنگ ۲۰۰۵). میزان دی ان‌های مزدوج در طی دوماه انبارداری روند افزایشی داشته و در روز چهل و پنج میزان آن کاهش و پس از آن دوباره افزایش یافته است (شکل ٤).

کاهش در آن‌ها می‌تواند به دلیل ناپایدار بودن این ترکیبات و شکسته شدن آنها به ترکیبات کوچک مولکول باشد (پیردی ابرو و همکاران ۲۰۱۰). بین تیمار-ها و نمونه کنترل در مجموع زمان‌ها تفاوت معنی دار ($P<۰/۰۱$) مشاهده می‌شود. با توجه به شکل ۲ در روز شصت نمونه کنترل بالاترین K_{232} را داراست و BHT در بسته و روغن K_{232} کمتری دارند. غلظت‌های مختلف BHT در روغن ($P<۰/۰۵$) تفاوت معنی دارند و K_{232} برای تیمار ۲ (حاوی BHT با غلظت بیشتر) در روزهای چهل و پنج و شصت کمتر از تیمار ۱ می‌باشد اما غلظت‌های متفاوت BHT در بسته تفاوت معنی داری ندارند. BHT در بسته با اختلاف معنی دار ($P<۰/۰۵$) k_{232} کمتری نسبت به BHT در روغن داشته که همانند عدد پراکسید می‌تواند به دلیل تدریجی آزاد شدن BHT از بسته به روغن باشد در حالیکه میزان BHT در روغن در طی زمان به دلیل اکسیداسیون کاسته شده است.



شکل ۴- تغییرات اندیس k_{232} روغن در تیمارهای مختلف در طی دوماه انبارداری در دمای ۴۰ °C

تیمار ۱. روغن حاوی ۰/۰۱٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۲.روغن حاوی ۰/۰۲٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۳. بسته حاوی ۰/۳۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ٤. بسته حاوی ۱/۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT

در تحقیقی که توسط وسلینگ و همکاران (۲۰۰۰) انجام شد به فیلم LDPE، آنتی‌اکسیدان آلفاتوکوفرول به میزان ۳٦۰ و ۳٤۰۰ پی پی ام اضافه شد و اثر آن بر پایداری امولسیون اسید لینولئیک در دماهای ۲۰،٦ و ٤۰ °C با اندازه گیری دی ان‌های مزدوج بررسی شد. در تمامی دماها فیلم با غلظت کمتر آنتی‌اکسیدان، K_{232} بیشتری داشته است زیرا در دما-های بالا اکسیداسیون سریع‌تر است و غلظت کمتر آنتی-

1.Conjugated diene systems

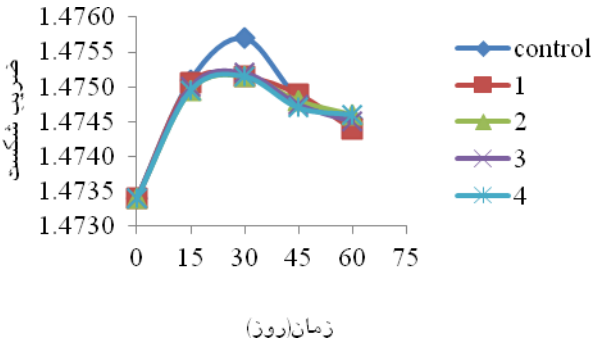
Archive of SID

www.SID.ir

اکسیدان تاثیر چندانی بر جلوگیری از اکسیداسیون نداشته ندارد، اما در دمای ٦ درجه سانتیگراد فیلم با غلظت کمتر در ابتدا توانسته از اکسیداسیون جلوگیری کند. برای بررسی هیدرولیز چربی و اکسیداسیون ماهی سالمون در بسته LDPE حاوی آنتی‌اکسیدان استخراج شده از سبوس جو دوسر، میزان دی ان مزدوج اندازه گیری شد. افزایش وکاهش متناوب در دی ان مشاهده شد. علت کاهش در دی ان‌های مزدوج آن بود که دی‌ان-ها اصولاً در مراحل اولیه اکسیداسیون تولید می‌شوند و ناپایدارند و تمایل دارند که به مولکول‌هایی با وزن مولکولی کوچکتر بشکنند تا با ترکیبات دیگر موجود در گوشت واکنش دهند. میزان دی ان مزدوج در بسته‌های حاوی آنتی‌اکسیدان به طور قابل ملاحظه ای کمتر از بسته بدون آنتی‌اکسیدان بوده است (پیردی ابرو و همکاران ۲۰۱۰).

ضریب شکست

ضریب شکست روغن سویا در روز صفر ۱/٤٧٣٤ بوده که با ضریب شکست استاندارد روغن سویا در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد (۱/٤٧٦٠-۱/٤٧٣٣) مطابقت داشت (هاموند و همکاران ۲۰۰۵). در تمامی نمونه ها ضریب شکست تا روز سی به طور جزئی افزایش یافته و بعد از آن روند کاهشی بسیار کمی داشته است (شکل ٥). اکسیداسیون باعث تغییر در ضریب شکست روغن می‌شود به طوریکه وجود گروه‌های کتو و اکسی در مولکول، ضریب شکست را افزایش می‌دهد از طرفی ضریب شکست می‌تواند با میزان غیر اشباعیت در روغن رابطه مستقیم داشته باشد و با ادامه اکسیداسیون، از میزان اسیدهای چرب غیر اشباع درروغن کاسته شود، به همین دلیل در اواخر دوره انبارداری کاهش در ضریب شکست مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهند بین تیمارها و نمونه کنترل در مجموع زمان‌ها تفاوت معنی داری (P<۰/۰۱) مشاهده می شود. نمونه کنترل به دلیل اکسیداسیون، بیشترین ضریب شکست را داشته و تیمارها دارای ضریب شکست کمتری هستند اما فاکتور ضریب شکست در طی دو ماه انبارداری برای تمامی تیمارها در محدوده مجاز تعیین شده برای روغن سویا (۱/٤٧٦٠-۱/٤٧٣٣) قرار دارد (هاموند و همکاران ۲۰۰۵) و تقریباً تیمارهای ۱، ۲، ۳ و ٤ با یکدیگر تفاوت معنی داری نشان نداده اند بنابراین نوع تیمار (آنتی‌اکسیدان سنتزی دربسته یا روغن) اثری بر روی ضریب شکست نداشته است.



شکل۵- تغییرات ضریب شکست روغن در تیمارهای مختلف در طی دوماه انبارداری در دمای ۴۰ °C

تیمار ۱. روغن حاوی ۰/۰۱٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۲.روغن حاوی ۰/۰۲٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۳. بسته حاوی ۰/۳۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ٤. بسته حاوی ۱/۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT

ترکیب اسیدهای چرب

میزان روغن سویا در روز صفر با میزان استاندارد گزارش شده برای روغن سویا مطابقت دارد (جدول ۲) (هاموند و همکاران ۲۰۰۵). همانطور که نتایج حاصل از GC نشان می‌دهد تفاوت معناداری در پروفیل اسیدهای چرب در بین تیمارها مشاهده نمی‌شود و احتمالاً نتایج ضریب شکست نیز که نشان دهنده ساختار اسیدهای چرب است تایید کننده این موضوع می‌باشد (جدول ۳). آرکوئلو در سال ۲۰۰۹ اثر اسانس لیمو را در دو غلظت ۰/٤ و ۰/۸ درصد بر روغن تصفیه نشده زیتون در طی دوماه مورد مطالعه قرار دادند. دو غلظت اسانس روند اکسیداسیون را کاهش داده اما تفاوتی بین تیمارها در ساختار اسید چرب مشاهده نشد.

Archive of
www.SID.ir

جدول ۲- تغییرات ساختار اسید چرب روغن در تیمارهای مختلف در طی دو ماه انبارداری در دمای ۴۰ °C

اسید چرب	روز	کنترل	تیمار ۱	تیمار ۲	تیمار ۳	تیمار ٤
پالمتیک اسید	۰	۱۱/۳۱۷	۱۱/۳۱۷	۱۱/۳۱۷	۱۱/۳۱۷	۱۱/۳۱۷
	۳۰	۱۱/۸۹۳	۱۱/٦۸٤	۱۱/٤۷۳	۱۱/۳۳٤	۱۱/۱۷۲
	٦۰	۱۱/۳۵۹	۱۱/۵۰۲	۱۱/۵۱٦	۱۱/٤۷۸	۱۱/۱۹۸
استئاریک اسید	۰	٤/٤۱۱	٤/٤۱۱	٤/٤۱۱	٤/٤۱۱	٤/٤۱۱
	۳۰	٤/٦۸۳	٤/٤۸۲	٤/٤۸٤	٤/٤٦٤	٤/۳۷۹
	٦۰	٤/٦۷۷	٤/٤٦۵	٤/٤۸٦	٤/٤۸۳	٤/٤۵٦
اولئیک اسید	۰	۲۳/۱۱٦	۲۳/۱۱٦	۲۳/۱۱٦	۲۳/۱۱٦	۲۳/۱۱٦
	۳۰	۲۳/۰۸۷	۲۳/۷۵۸	۲۳/٤٤٤	۲۳/٤۷۱	۲۳/۲۲۳
	٦۰	۲۳/٤٦۹	۲۳/٦٤۱	۲۳/٦٤۰	۲۳/٤٤۲	۲۳/٤۵۸
لینولئیک اسید	۰	۵۲/۹۱۳	۵۲/۹۱۳	۵۲/۹۱۳	۵۲/۹۱۳	۵۲/۹۱۳
	۳۰	۵۳/۳۷٤	۵۳/۱۸۰	۵۳/٤۲۵	۵۳/۵۷۷	۵۳/٤٤۰
	٦۰	۵۳/۵۱۸	۵۳/۲۳۹	۵۳/۲٦۲	۵۳/۳۷۳	۵۳/٦۱۷
لینولنیک اسید	۰	۵/٦۳۱	۵/٦۳۱	۵/٦۳۱	۵/٦۳۱	۵/٦۳۱
	۳۰	۵/۳۷٤	۵/۵۸۸	۵/۵۲۹	۵/۵۵۱	۵/۵۷٤
	٦۰	۵/۱۳۵	۵/۵۱٦	۵/۵۸۷	۵/٦۵۱	۵/٦٤۳

تیمار ۱. روغن حاوی ۰/۰۱٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۲. روغن حاوی ۰/۰۲٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ۳. بسته حاوی ۰/۳۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT، تیمار ٤. بسته حاوی ۱/۷٪ آنتی‌اکسیدان BHT

نتیجه گیری

نتیجه نهایی این تحقیق نشان می‌دهد که در طی زمان انبارداری میزان آنتی‌اکسیدان BHT در روغن-های در تماس با بسته‌های فعال افزایش یافته که نشان دهنده مهاجرت آنتی‌اکسیدان از بسته به روغن است. تمامی تیمارها از نظر عدد پراکسید، ضریب خاموشی و ضریب شکست در سطح ۱ درصد اختلاف معنی داری با نمونه کنترل نشان داده اند. با توجه به عدد پراکسید و ضریب خاموشی، BHT در بسته با غلظت های ۰/۳۷ و ۱/۷ درصد، دارای عملکرد بهتری در کاهش اکسیداسیون نسبت به BHT در روغن بوده و غلظت ۰/۰۲ درصد BHT در روغن اختلاف معنی داری با غلظت ۰/۰۱ درصد داشته است. بنابراین می‌توان بسته بندی‌های فعال را به دلیل تدریجی آزاد کردن آنتی اکسیدان و کاهش تولید ترکیبات حاصل از اکسیداسیون به جای اضافه کردن مستقیم آنتی‌اکسیدان به روغن پیشنهاد کرد.

منابع مورد استفاده

AOCS, 2004. Official Methods andRecommended Practices of the AOCS, 5th ed. Champaign, Illinois.

Arcoleo G, Indovina M, Varvara G, Lanza C and Mazzaglia A, 2009. Improving olive oil shelf life with lemon essential oil. Chemical Engineering Transactions 17: 849-854.

Camo J, Beltrán JA and Roncalés P, 2008. Extension of the display life of lamb with an antioxidant active packaging. Meat Science 80: 1086-1091.

Goli SAH, Sahri MM and Kadivar M, 2008. Enzymatic interesterification of structured lipids containing conjugated linoleic acid with palm stearin for possible margarine production. European Journal of Lipid Science and Technology 110: 1102-1108.

Graciano-Verdugo AZ, Soto-Valdez H, Peralta E, Cruz-Zárate P, Islas-Rubio AR, Sánchez-Valdes S, Sánchez-Escalante A, González-Méndez N and González-Ríos H, 2010. Migration of [alpha]-tocopherol

Archive of SID

www.SID.ir

from LDPE films to corn oil and its effect on the oxidative stability. Food Research International 43: 1073-1078.

Hammond EG, Johnson LA, Su C, Wang T and White PJ, 2005. Soybean oil. Pp. 577-672. In: Shahidi F (ed). Bailey's Industrial Oil and Fat Products. John Wiley and Sons, New Jersey.

Hraš AR, Hadolin M ,Knez Ž and Bauman D, 2000. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α-tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. Food Chemistry 71: 229-233.

Lacoste A, Schaich KM, Zumbrunnen D and Yam KL, 2005. Advancing controlled release packaging through smart blending. Packaging Technology and Science 18: 77-87.

Lee YS, Shin HS, Han JK, Lee M and Giacin JR, 2004. Effectiveness of antioxidant-impregnated film in retarding lipid oxidation. Journal of the Science of Food and Agriculture 84: 993-1000.

Manzanarez-López F, Soto-Valdez H, Auras R and Peralta E, 2011. Release of alpha-Tocopherol from Poly (lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. Journal of Food Engineering 104: 508-517.

Moore M, Han I, Acton J, Ogale A, Barmore C and Dawson P, 2003. Effects of antioxidants in polyethylene film on fresh beef color. Journal of Food Science 68: 99-104.

Nerín C, Tovar L, Djenane D, Camo J, Salafranca J, Beltrán JA and Roncalés P, 2006. Stabilization of beef meat by a new active packaging containing natural antioxidants. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54: 7840-7846.

Nerín C, Tovar L and Salafranca J, 2008. Behaviour of a new antioxidant active film versus oxidizablemodel compounds. Journal of Food Engineering 84: 313-320.

Olmedo RH, Asensio C, Nepote V, Mestrallet MG and Grosso NR, 2009. Chemical and sensory stability of fried-salted peanuts flavored with oregano essential oil and olive oil. Journal of the Science of Food and Agriculture 89: 2128-2136.

Pereira de Abreu D, Losada PP, Maroto J and Cruz J, 2010. Evaluation of the effectiveness of a new active packaging film containing natural antioxidants (from barley husks) that retard lipid damage in frozen Atlantic salmon (*Salmo salar L.*). Food Research International 43: 1277-1282.

Shahidi F and Zhong Y, 2005. Lipid oxidation: measurment methods. Pp. 357-386. In: Shahidi F (ed). Bailey's industrial oil and fat products. John Wiley and Sons, New Jersey.

Tawfik M and Huyghebaert A, 1999. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. Food Chemistry 64: 451-459.

Van Aardt M, Duncan SE, Marcy JE, Long TE, O'Keefe SF and Sims SR, 2007. Release of antioxidants from poly (lactide-co-glycolide) films into dry milk products and food simulating liquids. International Journal of Food Science and Technology 42: 1327-1337.

Wessling C, Nielsen T and Giacin JR, 2001. Antioxidant ability of BHT-and α-tocopherol-impregnated LDPE film in packaging of oatmeal. Journal of the Science of Food and Agriculture 81: 194-201.

Wessling C, Nielsen T and Leufven A, 2000. The influence of alpha-tocopherol concentration on the stability of linoleic acid and the properties of low-density polyethylene .Packaging Technology and Science 13: 19-28.

Yam KL, Takhistov PT and Miltz J, 2005. Intelligent packaging: concepts and applications. Journal of Food Science 70: 1-10.

Archive of SID

www.SID.ir