

اثر ترکیبات غیرقابل صابونی شونده نانوریزپوشانی شده روغن سبوس برنج طارم در پایداری اکسایشی روغن سویا

محبوبه جمشیدی^۱، رضا اسماعیل زاده کناری^{۲*}، علی معتمدزادگان^۲، پوریای بی پروا^۳

۱- دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۳- استادیار گروه علوم پایه دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

(تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۰۲ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۳۰)

چکیده

در این مطالعه اثر ترکیبات غیرقابل صابونی شونده روغن سبوس برنج طارم به صورت آزاد و نانوریزپوشانی شده با دیواره پوششی کیتوزان و صمغ قدومه شهری در پایداری اکسایشی روغن سویا بررسی شد. بدین منظور نانوریزپوشانی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده انجام و اندازه ذرات، راندمان ریزپوشانی و فعالیت آنتی اکسیدانی قبل و بعد از نانوریزپوشانی اندازه گیری شد. نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری اندازه ذرات کوچکتر و راندمان ریزپوشانی بالاتری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان داشت و فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده بعد از نانوریزپوشانی کاهش یافت. اثر ترکیبات غیرقابل صابونی شونده به صورت آزاد و نانوریزپوشانی شده و آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ بر پایداری اکسایشی روغن سویا در طول ۲۰ روز نگهداری در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با آزمون‌های عدد پراکسید (PV)، دی ان مزدوج (CD)، عدد تیوباریتوریک اسید (TBA) و شاخص رنگی ارزیابی و همچنین رهایش ترکیبات فنولی و توکوفرولی اندازه گیری شد. نتایج ما نشان داد که ترکیبات غیرقابل صابونی شونده به شکل آزاد فعالیت آنتی اکسیدانی بهتری را نسبت به نمونه‌های نانوریزپوشانی شده داشت و نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری رهایش تدریجی ترکیبات آنتی اکسیدانی و عملکرد بهتری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان نشان داده است. با این حال، آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتری را ارائه داده است.

کلید واژگان: ترکیبات غیرقابل صابونی شونده، روغن سبوس برنج، نانوریزپوشانی، پایداری اکسایشی

*مسئول مکاتبات: Reza_kenari@yahoo.com

۱ - مقدمه

واکنش‌های اکسیداسیون دلیل اصلی فساد روغن‌ها و چربی‌ها در طول انبارداری یا تیمارهای حرارتی از قبیل سرخ کردن یا پختن می‌باشند. اتواکسیداسیون متداول‌ترین پدیده اکسایش است که از طریق واکنش بین اکسیژن و اسیدهای چرب غیراشباع توسط فرآیندی که شامل مکانیسم زنجیره‌ای رادیکال آزاد است، رخ می‌دهد [۱]. روغن سویا یکی از روغن‌های پخت‌پزی است که به طور گسترده در سرتاسر جهان استفاده می‌شود. TBHQ از آنتی‌اکسیدان‌های بسیار متداول می‌باشد که (بیش از BHT و BHA) بطور تجاری برای لپیدها و مواد غذایی غنی از لیپید به منظور تاخیر در اکسیداسیون لیپیدها و افزایش زمان نگهداری محصولات سرخ شده استفاده می‌شود [۲]. با این حال، آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی با سمیت و سرطان در انسان مرتبط هستند [۳]. بنابراین، در حال حاضر آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به طور فزاینده‌ای مورد تقاضا برای صنعت غذا می‌باشند. روغن سبوس برنج به عنوان یک روغن خوراکی سالم به دلیل حضور ترکیبات زیست فعال در مقدار زیاد که با عنوان ترکیبات غیر قابل صابونی شونده شناخته شده‌اند، در نظر گرفته شده است [۴]. در مقایسه با روغن‌های گیاهی دیگر، روغن سبوس برنج شامل مقادیر قابل ملاحظه‌ای از ترکیبات غیرقابل صابونی شونده (۴٪) است که شامل فیتواسترونها، تری‌ترپن‌ها، الکل‌ها، توکول‌ها و اوریزانول می‌باشد [۵، ۶]. ترکیبات جزئی در بخش غیرقابل صابونی شونده روغن‌های خوراکی توجه قابل ملاحظه‌ای را به دلیل اثرات آنتی‌اکسیدانی و سلامت بخشی به خود جلب کرده‌اند [۷]. روغن سبوس برنج نیز شامل ترکیبات آنتی‌اکسیدانی می‌باشد که تقریباً کاملاً هیدروفوبیک بوده و تا حد زیادی در بخش غیرقابل صابونی شونده روغن وجود دارند [۸]. روش ریزپوشانی یک فناوری در حال گسترش با کاربردهای بالقوه در زمینه‌هایی مانند داروسازی و صنایع غذایی می‌باشد که در آن ذرات کوچکی از مواد هسته درون یک ماده دیواره برای تشکیل کپسول قرار می‌گیرند. از روش ریزپوشانی به منظور حفاظت از ترکیبات زیست فعال (پلی فنول‌ها، مواد مغذی، آنزیم‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها و...) از شرایط بد محیط و همچنین رهایش کنترل شده آن‌ها در مکان هدف استفاده می‌شود [۹]. نانوریزپوشانی ترکیبات زیست فعال شامل تشکیل حامل‌هایی در مقیاس نانو با قطرهایی در محدوده ۱ تا ۱۰۰۰ نانومتر می‌باشد [۱۰، ۱۱]. سیستم‌های انتقال در مقیاس نانو دارای مزایای مفیدی مانند سطح خارجی و واکنشی افزایش یافته، افزایش حلالیت و دسترسی زیستی ترکیبات مغذی، به خصوص مواد کم محلول مانند چربی‌های کاربردی و آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی همراه با اثرات سمی محدودی را دارد [۱۲، ۱۳]. در میان انواع زیادی از ذرات زیر میکرون، نانو ذرات بر پایه پلیمر در مقایسه با سایر سیستم‌های نانو ذرات به دلیل ریزپوشانی بهتر، رهاسازی کنترل شده و سمیت کمتر، منحصر به فرد هستند [۱۴، ۱۵]. اخیراً انواع گسترده‌ای از نانو ذرات بر پایه پلی‌ساکارید به منظور ریزپوشانی ترکیبات طبیعی استفاده می‌شود. کیتوزان یک پلی‌ساکارید خطی با واحدهای N استیل گلوکز آمین و D گلوکز آمین با پیوند $\beta(1-4)$ می‌باشد. کیتوزان به طور گسترده‌ای به عنوان پلیمر مناسب مورد استفاده در زمینه‌های دارویی و افزودنی‌های غذایی به عنوان مواد دیواره در توسعه سیستم‌های انتقال به دلیل خصوصیات بیولوژیکی مطلوب خود مانند زیست تخریب پذیری، سازگاری زیستی و سمیت کم در نظر گرفته می‌شود [۱۶]. در حال حاضر استفاده از صمغ‌ها نیز رو به افزایش است. قدومه شهری با نام علمی *Lepidium perfoliatum* شناخته می‌شود و از خانواده شب‌بوین می‌باشد. از لحاظ ظاهری دانه‌های ریز و سیاه و به شکل بیضی کشیده دارد. پوسته روی دانه‌ها را لایه‌ای موسیلاژی پوشانیده و هنگامیکه داخل آب قرار می‌گیرند، سریع متورم می‌شوند و مقدار زیادی موسیلاژ (صمغ محلول در آب) ایجاد می‌کند که گرانبوی نسبتاً بالایی دارد [۱۷]. مطالعاتی در زمینه استفاده از ترکیبات ریزپوشانی شده در پایداری اکسایشی روغن سویا [۱۸-۲۱] و همچنین، بر پایداری سرخ کردن و ذخیره‌سازی آن انجام شده است [۲۲، ۲۳]. با توجه به افزایش تمایل و تقاضا برای استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و همچنین در دسترس بودن و کشت برنج طارم در شمال کشور و مقادیر بالای ترکیبات غیر قابل صابونی شونده در روغن سبوس برنج، در این مطالعه سعی بر این است تا اثر آنتی‌اکسیدانی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده نانوریزپوشانی شده روغن سبوس برنج طارم بر پایداری اکسایشی روغن سویا بررسی شود.

واکنش‌های اکسیداسیون دلیل اصلی فساد روغن‌ها و چربی‌ها در طول انبارداری یا تیمارهای حرارتی از قبیل سرخ کردن یا پختن می‌باشند. اتواکسیداسیون متداول‌ترین پدیده اکسایش است که از طریق واکنش بین اکسیژن و اسیدهای چرب غیراشباع توسط فرآیندی که شامل مکانیسم زنجیره‌ای رادیکال آزاد است، رخ می‌دهد [۱]. روغن سویا یکی از روغن‌های پخت‌پزی است که به طور گسترده در سرتاسر جهان استفاده می‌شود. TBHQ از آنتی‌اکسیدان‌های بسیار متداول می‌باشد که (بیش از BHT و BHA) بطور تجاری برای لپیدها و مواد غذایی غنی از لیپید به منظور تاخیر در اکسیداسیون لیپیدها و افزایش زمان نگهداری محصولات سرخ شده استفاده می‌شود [۲]. با این حال، آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی با سمیت و سرطان در انسان مرتبط هستند [۳]. بنابراین، در حال حاضر آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به طور فزاینده‌ای مورد تقاضا برای صنعت غذا می‌باشند. روغن سبوس برنج به عنوان یک روغن خوراکی سالم به دلیل حضور ترکیبات زیست فعال در مقدار زیاد که با عنوان ترکیبات غیر قابل صابونی شونده شناخته شده‌اند، در نظر گرفته شده است [۴]. در مقایسه با روغن‌های گیاهی دیگر، روغن سبوس برنج شامل مقادیر قابل ملاحظه‌ای از ترکیبات غیرقابل صابونی شونده (۴٪) است که شامل فیتواسترونها، تری‌ترپن‌ها، الکل‌ها، توکول‌ها و اوریزانول می‌باشد [۵، ۶]. ترکیبات جزئی در بخش غیرقابل صابونی شونده روغن‌های خوراکی توجه قابل ملاحظه‌ای را به دلیل اثرات آنتی‌اکسیدانی و سلامت بخشی به خود جلب کرده‌اند [۷]. روغن سبوس برنج نیز شامل ترکیبات آنتی‌اکسیدانی می‌باشد که تقریباً کاملاً هیدروفوبیک بوده و تا حد زیادی در بخش غیرقابل صابونی شونده روغن وجود دارند [۸]. روش ریزپوشانی یک فناوری در حال گسترش با کاربردهای بالقوه در زمینه‌هایی مانند داروسازی و صنایع غذایی می‌باشد که در آن ذرات کوچکی از مواد هسته درون یک ماده دیواره برای تشکیل کپسول قرار می‌گیرند. از روش ریزپوشانی به منظور حفاظت از ترکیبات زیست فعال (پلی فنول‌ها، مواد مغذی، آنزیم‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها و...) از شرایط بد محیط و همچنین رهایش کنترل شده آن‌ها در مکان هدف استفاده می‌شود [۹]. نانوریزپوشانی ترکیبات زیست فعال شامل تشکیل حامل‌هایی در مقیاس نانو با قطرهایی در محدوده ۱ تا ۱۰۰۰ نانومتر می‌باشد [۱۰، ۱۱]. سیستم‌های انتقال در مقیاس نانو دارای مزایای مفیدی مانند سطح خارجی و واکنشی افزایش یافته، افزایش حلالیت و دسترسی زیستی ترکیبات مغذی، به خصوص مواد کم محلول مانند چربی‌های کاربردی و آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی همراه با اثرات سمی محدودی را دارد [۱۲، ۱۳]. در میان انواع زیادی از ذرات زیر میکرون، نانو ذرات بر پایه پلیمر در مقایسه با سایر سیستم‌های نانو ذرات به دلیل ریزپوشانی بهتر، رهاسازی کنترل شده و سمیت کمتر، منحصر به فرد هستند [۱۴، ۱۵]. اخیراً انواع گسترده‌ای از نانو ذرات بر پایه پلی‌ساکارید به منظور ریزپوشانی ترکیبات طبیعی استفاده می‌شود. کیتوزان یک پلی‌ساکارید خطی با واحدهای N استیل گلوکز آمین و D گلوکز آمین با پیوند $\beta(1-4)$ می‌باشد. کیتوزان به طور گسترده‌ای به عنوان پلیمر مناسب مورد استفاده در زمینه‌های دارویی و افزودنی‌های غذایی به عنوان مواد دیواره در توسعه سیستم‌های انتقال به دلیل خصوصیات بیولوژیکی مطلوب خود مانند زیست تخریب پذیری، سازگاری زیستی و سمیت کم در نظر گرفته می‌شود [۱۶]. در حال حاضر استفاده از صمغ‌ها نیز رو به افزایش است. قدومه شهری با نام علمی *Lepidium perfoliatum* شناخته می‌شود و از خانواده شب‌بوین می‌باشد. از لحاظ ظاهری دانه‌های ریز و سیاه و به شکل بیضی کشیده دارد. پوسته روی دانه‌ها را لایه‌ای موسیلاژی پوشانیده و هنگامیکه داخل آب قرار می‌گیرند، سریع متورم می‌شوند و مقدار زیادی موسیلاژ (صمغ محلول در آب) ایجاد می‌کند که گرانبوی نسبتاً بالایی دارد [۱۷]. مطالعاتی در زمینه استفاده از ترکیبات ریزپوشانی شده در پایداری اکسایشی روغن سویا [۱۸-۲۱] و همچنین، بر پایداری سرخ کردن و ذخیره‌سازی آن انجام شده است [۲۲، ۲۳]. با توجه به افزایش تمایل و تقاضا برای استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و همچنین در دسترس بودن و کشت برنج طارم در شمال کشور و مقادیر بالای ترکیبات غیر قابل صابونی شونده در روغن سبوس برنج، در این مطالعه سعی بر این است تا اثر آنتی‌اکسیدانی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده نانوریزپوشانی شده روغن سبوس برنج طارم بر پایداری اکسایشی روغن سویا بررسی شود.

1. Phytosterols
2. Triterpene
3. Tocols
4. Oryzanol

مغناطیسی به مدت نیم ساعت در دمای محیط برای انحلال بهتر ترکیبات استفاده شد. محلول‌ها جهت تکمیل فرآیند جذب آب و خروج حباب‌ها به مدت ۲۴ ساعت در یخچال نگهداری شدند. برای تهیه نانوامولسیون، ترکیبات غیر قابل صابونی شونده حل شده در کلروفرم (۱/۱ درصد وزنی - وزنی) قطره قطره به مخلوط محلول دیواره (۹۶/۹ درصد وزنی - وزنی) و توین ۸۰ (۲ درصد وزنی - وزنی) اضافه شد. سپس بعد از نیم ساعت هم خوردن با همزن مغناطیسی، با اولتراتورکس در دو مرحله در سرعت‌های ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه و ۲۱۰۰۰ دور در دقیقه و هر مرحله به مدت ۵ دقیقه هم‌وزنیزه شدند. برای کاهش بیشتر اندازه ذرات از دستگاه مولد فراصوت نوع پروپی با دامنه نوسان ۷۵٪ با تعداد ۶ سیکل ۳۰ ثانیه‌ای و زمان استراحت ۱۵ ثانیه استفاده شد. به منظور جلوگیری از گرم شدن بیش از حد امولسیون، فرآیندهای هم‌وزناسیون و سونیکاسیون^۵ در حمام آب ۴ درجه سانتیگراد انجام شدند. نانوامولسیون‌های تهیه شده در دمای ۲۰- درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت منجمد و در خشک کن انجمادی به مدت ۴۸ ساعت در فشار ۰/۰۱۷ میلی پاسکال و در دمای ۵۰- درجه سانتیگراد خشک و پودرهای حاصله در دمای ۲۰- نگهداری شدند [۲۵].

۲-۴- اندازه ذرات و شاخص پراکندگی

اندازه ذرات و شاخص پراکندگی نانوامولسیون‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه انکسار نور لیزر (مدل Nano - zeta sizer شرکت Malvem) اندازه‌گیری شدند.

۲-۵- اندازه‌گیری راندمان ریزپوشانی و فعالیت

آنتی‌اکسیدانی

راندمان ریزپوشانی پودرهای حاصله مطابق با روش بای و لی اندازه‌گیری شد [۲۶]. همچنین، فعالیت آنتی‌اکسیدانی ترکیبات غیر قابل صابونی شونده آزاد و پودرهای حاصله با استفاده از آمون رادیکال DPPH اندازه‌گیری شد [۲۷].

۲-۶- پایداری اکسایشی روغن سویا

ترکیبات غیر قابل صابونی شونده به صورت آزاد و ترکیبات غیر قابل صابونی شونده نانوریزپوشانی شده با کیتوزان و صمغ قدومه

۲- مواد و روش

۲-۱- مواد اولیه

سبوس برنج طارم از کارخانه شالیکوبی واقع در فریدونکنار، روغن سویا بدون آنتی‌اکسیدان از کارخانه کشت و صنعت شمال و دانه قدومه شهری از عطاری شهر ساری خریداری شدند. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت‌های مرک و سیگما با بالاترین درجه خلوص تهیه شدند.

۲-۲- استخراج روغن و ترکیبات غیرقابل

صابونی شونده

سبوس برنج طارم با نسبت وزنی حجمی ۱ به ۱۰ با هگزان مخلوط شده و به مدت ۴۸ ساعت در تاریکی و در دمای اتاق همزده شد. بعد از صاف کردن مخلوط، حلال تحت خلا و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد تبخیر گردید. روغن سبوس برنج حاصله در دمای ۲۰- درجه سانتیگراد نگهداری شد. درصد استخراج روغن سبوس برنج طارم ۸/۹۸٪ بوده است.

به منظور استخراج ترکیبات غیرقابل صابونی شونده، ۵ گرم روغن سبوس برنج با ۵۰ میلی لیتر پتاس اتانلی یک نرمال در ارنل مخلوط شد و در دمای ۹۵ درجه به مدت یک ساعت قرار گرفت. پس از سرد شدن مخلوط، ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و در ادامه دومرتبه با ۱۰۰ میلی لیتر دی اتیل اتر مورد استخراج قرار گرفت. فازهای رویی جمع آوری و با ۷۵ میلی لیتر آب مقطر شسته شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاس اتانلی نیم نرمال اضافه و با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر شسته شد. فازهای آلی جدا و توسط سولفات سدیم بدون آب خشک گردید. سپس مخلوط صاف و تحت خلا در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد خشک شد. به منظور تخلیص بیشتر نمونه در کلروفوم حل شده و بعد از صاف شدن، کلروفوم تحت خلا تبخیر گردید [۲۴].

۲-۳- تهیه نانوامولسیون و خشک کردن انجمادی

صمغ دانه قدومه شهری در شرایط بهینه (نسبت دانه به آب ۱ به ۳۰، pH=8، دما ۴۵ درجه سانتیگراد) استخراج و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک گردید [۱۷]. به منظور تهیه محلول دیواره (۵/۰٪ وزنی - حجمی) صمغ قدومه شهری در آب مقطر و کیتوزان در محلول اسید استیک (۱٪) مخلوط شدند و از همزن

5. Sonication

۱۷/۳ ± ۱۴۵/۵ نانومتر می باشد (جدول ۱). نتایج ما نشان داده است که نوع دیواره پوششی بر اندازه ذرات اثر معناداری دارد ($P < 0.05$) و نمونه ریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری اندازه ذرات کوچکتری رانست به نمونه ریزپوشانی شده با کیتوزان داشت که شاید به دلیل ویسکوزیته بالاتر امولسیون تهیه شده با صمغ قدومه شهری باشد. ویسکوزیته بالاتر موجب مقاومت بیشتر در برابر حرکت ذرات و ممانعت از به هم پیوستن و در نتیجه منجر به کوچکتر شدن اندازه ذرات می شود [۳۳]. شاخص پراکندگی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده ریزپوشانی شده با کیتوزان و صمغ قدومه شهری به ترتیب 0.03 ± 0.04 و 0.02 ± 0.03 می باشد. بنابراین، نتایج ما توزیع اندازه ذرات مطلوبی را در امولسیون‌ها نشان داده است. با توجه به جدول ۱ راندمان ریزپوشانی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده با کیتوزان و صمغ قدومه شهری به ترتیب 2.39 ± 80.35 و 3.1 ± 83.09 درصد می باشد. نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری راندمان بالاتری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان داشت. بنابراین، نتایج ما نشان داد که نوع دیواره پوششی بر راندمان ریزپوشانی نیز اثر معناداری دارد ($P < 0.05$). بالاتر بودن میزان راندمان می تواند به دلیل ویسکوزیته بالاتر و اندازه ذرات کوچکتر امولسیون تهیه شده با صمغ قدومه شهری باشد [۳۴، ۳۵].

۳-۲- فعالیت آنتی اکسیدانی

درصد مهار رادیکال DPPH ترکیبات غیر صابونی شونده آزاد و ترکیبات غیر قابل صابونی شونده نانوریزپوشانی شده با کیتوزان و صمغ قدومه شهری در غلظت ۱۱۰۰۰ در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه آزاد فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتری را نسبت به نمونه های نانوریزپوشانی شده

نشان داده است و همچنین اختلاف معناداری بین نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان و نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری وجود ندارد ($P > 0.05$). فعالیت آنتی اکسیدانی کمتر نمونه های نانوریزپوشانی شده می تواند به دلیل برهمکنش بین ترکیبات آنتی اکسیدانی و فنولی با ترکیبات دیواره پوششی باشد [۳۶]. نتایج ما با ردانز و همکاران مطابقت دارد آنها گزارش کردند که اسانس میخک ریزپوشانی شده فعالیت آنتی اکسیدانی کمتری را نشان داده است [۳۶].

شهری در غلظت (ppm) ۱۱۰۰۰ و آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ در غلظت (ppm) ۱۰۰ به روغن سویا بدون آنتی اکسیدان اضافه شدند و روغن سویا بدون آنتی اکسیدان به عنوان کنترل در نظر گرفته شد. سپس نمونه ها در آن ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ روز قرار گرفتند و هر ۴ روز از روغن نمونه گیری شد. پایداری اکسایشی نمونه ها با آزمون های عدد پراکسید (PV)^۶ [۲۸]، دی ان مزدوج (CD)^۷ [۲۹]، عدد تیوباربتوریک اسید (TBA)^۸ [۳۰] و شاخص رنگی [۲۹] بررسی شد. در این تحقیق برای رسم بهتر اشکال، روغن سویا حاوی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده به شکل آزاد، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با کیتوزان، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری، آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ و روغن بدون آنتی اکسیدان به ترتیب با علائم اختصاری Free USM، USM/LPSG، USM/Cs و TBHQ، Control نشان داده شده است.

۲-۷- رهایش فنول و توکوفرول

میزان ترکیبات فنولی روغن با استفاده از روش فولین سیوکالتیو^۹ و با ترسیم منحنی کالیبراسیون اسید گالیک اندازه گیری شد [۳۱] و مقدار ترکیبات توکوفرولی روغن بر اساس آلفا توکوفرول اندازه گیری شد. ابتدا منحنی کالیبراسیون رسم و جذب نمونه ها بعد از آماده سازی در ۵۲۰ نانومتر خوانده شد [۳۲].

۲-۸- تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار SPSS ver 21 و طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. مقایسه ی میانگین های حاصل از سه تکرار با استفاده از آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اندازه ذرات، شاخص پراکندگی و راندمان

ریزپوشانی

اندازه ذرات ترکیبات غیرقابل صابونی شونده نانوریزپوشانی شده با کیتوزان و صمغ قدومه شهری به ترتیب 19.1 ± 198.6 و

6. Peroxide value
7. Conjugated Diene
8. Thiobarbituric Acid
9. Folin-Ciocalteu

Table 1 Mean particle size, polydispersity index (PDI), encapsulation efficiency (EE %) values and antioxidant activity of samples

sample	Particle size / nm	PDI	EE %	DPPH (RSA (%))
Free USM	—	—	—	85.63 ± 1.47 ^a
USM/Cs	198.6 ± 19.1 ^a	0.44 ± 0.03 ^a	80.35 ± 2.39 ^b	60.00 ± 0.49 ^b
USM/LPSG	145.5 ± 17.3 ^b	0.36 ± 0.02 ^b	83.09 ± 3.1 ^a	60.58 ± 1.16 ^b

Free USM (Unsaponifiable matter of Tarom rice bran oil), USM/Cs (Nano-encapsulated unsaponifiable matter by chitosan), USM/LPSG (Nano-encapsulated unsaponifiable matter by *Lepidium perfoliatum* seed gum).

Means within each column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

است و رهایش آهسته تری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری دارند. اگرچه رهایش ترکیبات فنولی از نمونه های نانوریزپوشانی شده تدریجی بود ولی این میزان ترکیبات فنولی در روغن کمتر از حد مورد نیاز برای جلوگیری از فرآیند اکسیداسیون در طول نگهداری بوده است. به طور کلی، نتایج ما نشان داد که با استفاده از نمونه های نانوریزپوشانی شده، رهایش ترکیبات فنولی در روغن تدریجی و آهسته می باشد. رهایش تدریجی پلی فنول های ریزپوشانی شده در روغن توسط دلفانیان و همکاران نیز گزارش شده است [۲۱]. در مورد توکوفرول ها، روند کاهشی در همه نمونه ها مشاهده می شود که می تواند به دلیل ناپایدار بودن و حساسیت توکوفرول ها نسبت به حرارت باشد. همانطور که مشاهده می شود نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری میزان ترکیبات توکوفرولی بالاتری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان نشان داده است.

۳-۳- رهایش فنول و توکوفرول

رهایش ترکیبات فنولی و توکوفرولی از نمونه های نانوریزپوشانی شده در روغن در طول ۲۰ روز نگهداری در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد توسط اندازه گیری ترکیبات فنولی و توکوفرولی روغن، ارزیابی شدند و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود رهایش ترکیبات فنولی روند افزایشی داشت و میزان ترکیبات فنولی روغن حاوی نمونه های نانوریزپوشانی شده با پوشش قدومه شهری و با پوشش کیتوزان در روز صفر به ترتیب ۱۳۱/۹۲ و ۱۳۲/۴ میلی گرم بر کیلوگرم بود که به میزان ۲۵۴/۶۰ و ۲۰۲/۷۶ میلی گرم بر کیلوگرم بعد از ۲۰ روز نگهداری رسید. همچنین، نتایج ما نشان داد که نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری، رهایش ترکیبات فنولی بالاتری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان نشان داده است. بنابراین، در نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان ترکیبات فنولی بلوکه شده

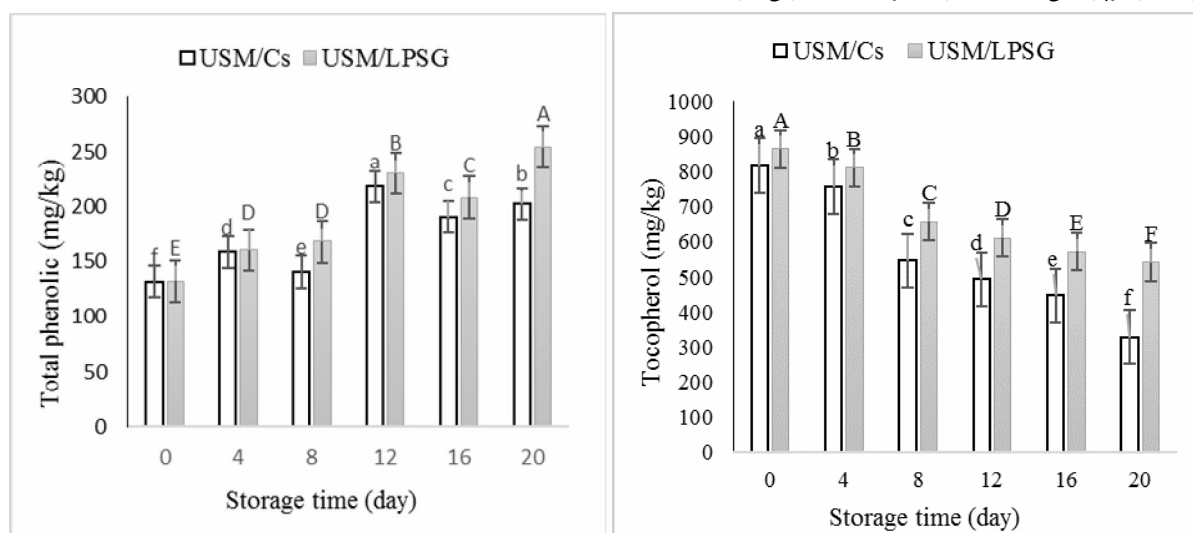


Fig 1 The total phenolic and tocopherol release of nano-encapsulated samples during storage

۳-۴- پایداری اکسایشی روغن سویا

عدد پراکسید، غلظت هیدروپراکسیدها را که محصولات اولیه روغن هستند، اندازه‌گیری می‌کند. این ترکیبات ناپایدارند و به ترکیبات با وزن مولکولی کمتر از قبیل الکل‌ها، آلدئیدها و کتون‌ها تجزیه می‌شوند. شکل ۲ تغییرات عدد پراکسید روغن سویا با تیمارهای مختلف در طول نگهداری در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان نگهداری، عدد پراکسید همه نمونه‌ها افزایش یافت. عدد پراکسید روغن سویا بدون آنتی‌اکسیدان به بالاترین میزان ۷۵/۲۰ میلی اکی والان پراکسید در کیلوگرم روغن بعد از ۲۰ روز نگهداری رسید در حالیکه عدد پراکسید روغن سویا حاوی ترکیبات غیر قابل صابونی شونده آزاد، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با کیتوزان، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری و TBHQ به ترتیب ۰۳/۴۶، ۴۸/۶۴، ۹۸/۵۴ و ۳۵/۶ میلی اکی والان پراکسید در کیلوگرم روغن بود. نمونه آزاد نسبت به نمونه‌های نانوریزپوشانی شده عدد پراکسید کمتری را نشان داده است که می‌تواند به دلیل محصور شدن ترکیبات آنتی‌اکسیدانی درون پوشش‌ها در نمونه‌های نانوریزپوشانی شده باشد و نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری فعالیت آنتی‌اکسیدانی بهتری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان داشت. بهر حال، آنتی‌اکسیدان سنتزی فعالیت آنتی‌اکسیدانی بالاتر و عدد پراکسید کمتری را نسبت به بقیه نشان داده است. بطور غیرمنتظرانه‌ای نتایج ما نشان داد که در روزهای ابتدایی زمان نگهداری نمونه‌های آزاد و نانوریزپوشانی شده عدد پراکسید بالاتری را نسبت به کنترل نشان داده‌اند. در واقع آن‌ها به عنوان پرواکسیدان^{۱۱} عمل کرده و تشکیل پراکسیدها را در روغن سویا

سرعت بخشیدند. همانطور که گفته شده است ترکیبات غیرقابل صابونی شونده از اجزای مختلفی تشکیل شده‌اند. در میان اجزای تشکیل دهنده ترکیبات غیرقابل صابونی شونده، کاروتن‌ها می‌توانند به عنوان پرواکسیدان عمل کنند زیرا لیکوپن و بتاکاروتن همانند اسیدهای چرب غیراشباع مستعد به اکسیداسیون به دلیل حضور سیستم پلی ان^{۱۱} می‌باشند و با افزایش غلظت آن‌ها تشکیل پراکسیدها افزایش می‌یابد زیرا با اکسیژن واکنش می‌دهند و رادیکال‌های پراکسیل^{۱۲} تشکیل می‌شوند [۳۷]. رادیکال‌های پراکسیل ممکن است مرحله انتشار واکنش‌های اکسیداسیون را افزایش دهند به دلیل اینکه آن‌ها سوسترهای قابل اکسید شدن بیشتری را فراهم می‌کنند. محصولات اتواکسیداسیون بتاکاروتن مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات با گروه‌های اپوکسی^{۱۳}، هیدروکسیل^{۱۴} و کربونیل^{۱۵} شناخته شده‌اند [۳۸، ۳۹]. همچنین، اثر پرواکسیدانی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده می‌تواند به دلیل ناخالص بودن و حضور اسیدهای چرب باشد که این ترکیبات اکسیداسیون روغن‌ها و چربی‌ها را سرعت می‌بخشند [۴۰]. بنابراین، ترکیبات پرواکسیدانی احتمالاً فعالیت اولیه را در روغن سویا نشان داده‌اند، در حالی که اثر آنتی‌اکسیدانی آنتی‌اکسیدان‌ها در مراحل بعدی مشاهده شده است [۲۳] که موجب کاهش عدد پراکسید شد. همچنین، گزارش شده است که افزودن ترکیبات غیرقابل صابونی شونده در مقادیر بالاتر از ۰/۵٪ به چربی بعد از چرن^{۱۶} اثر پرواکسیدانی داشته و پایداری آن را کاهش داده است [۴۰].

اندازه‌گیری دی‌ان مزدوج نیز شاخص خوبی برای بررسی اکسیداسیون اولیه روغن‌ها می‌باشد که افزایش میزان آن نشان‌دهنده پیشرفت مراحل اولیه اکسیداسیون است.

11. Polyene system
12. Peroxyl
13. Epoxy
14. Hydroxyl
15. Carbonyl
16. Churned fat

10. Pro-oxidant

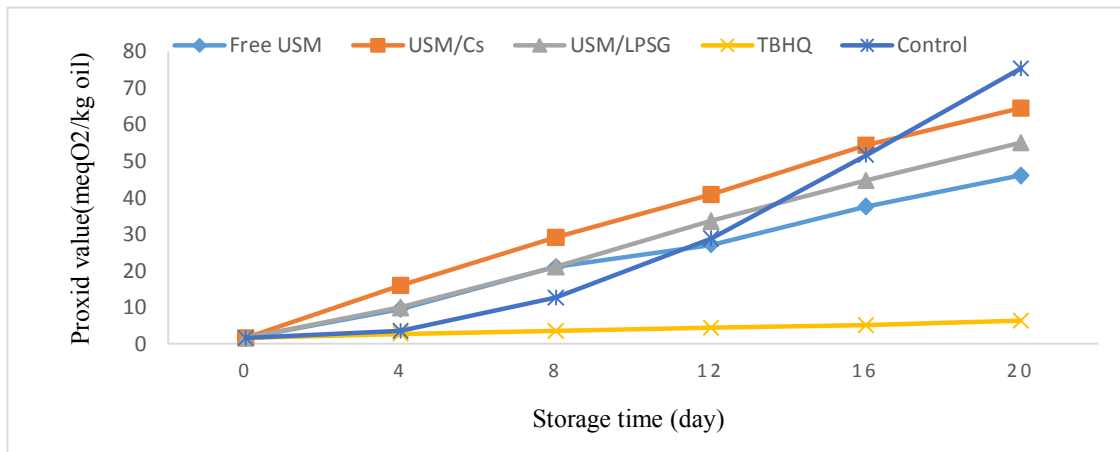


Fig 2 Change in peroxide value of soybean oil during storage

روغن حاوی آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ بوده است. نمونه‌های آزاد و نانوریزپوشانی شده در ابتدای زمان نگهداری میزان دیان مزدوج بالاتری را نسبت به کنترل نشان داده‌اند که آن را می‌توان به اکسیداسیون بیشتر روغن نسبت داد. نمونه آزاد فعالیت آنتی اکسیدانی بهتر و تشکیل دیان مزدوج کمتری را نسبت به نمونه‌های نانوریزپوشانی شده نشان داده است.

تغییرات در میزان دیان مزدوج تقریباً مشابه با عدد پراکسید می‌باشد و روند افزایشی در همه نمونه‌ها مشاهده شده است (شکل ۳). میزان دیان مزدوج روز ۲۰ برای نمونه کنترل ۲۴/۴۷ و روغن سویا حاوی ترکیبات غیر قابل صابونی شونده آزاد، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با کیتوزان، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری و TBHQ به ترتیب ۲۴/۲۸، ۲۳/۰۳، ۱۸/۲۷ و ۲۳/۲۳ بود. کمترین میزان دیان مزدوج مربوط به نمونه

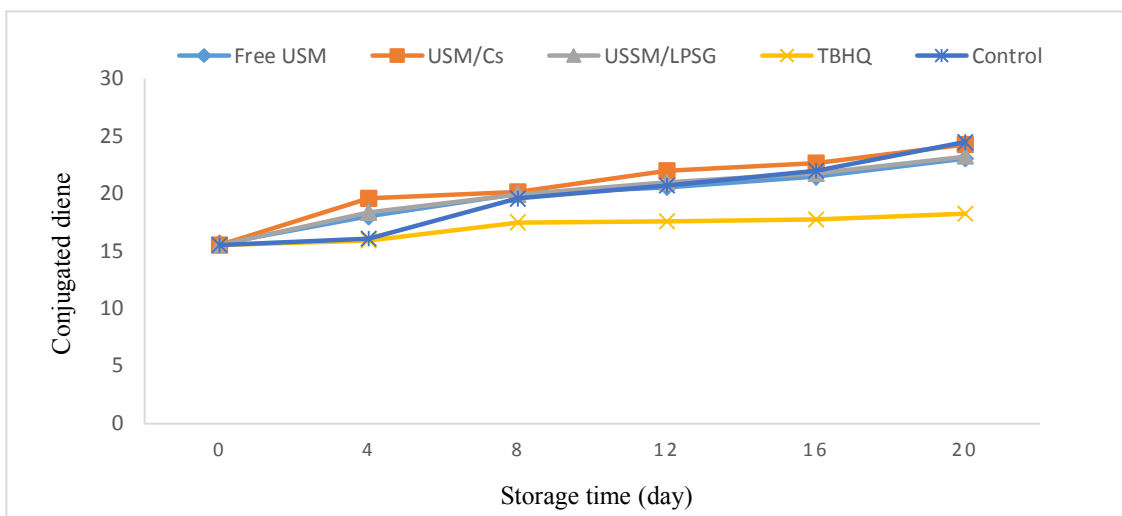


Fig 3 Change in CD value of soybean oil during storage

اکسیدان ۰/۰۹۳ میلی گرم مالون آلدئید در کیلوگرم روغن بود و مقدار تیوباربتوریک اسید حاوی ترکیبات غیر قابل صابونی شونده آزاد، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با کیتوزان، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری و TBHQ به ترتیب ۰/۰۷، ۰/۰۸۶، ۰/۰۷۵ و ۰/۰۶۳ میلی گرم مالون آلدئید در کیلوگرم

آزمون تیوباربتوریک اسید محصولات ثانویه اکسیداسیون را اندازه‌گیری می‌کند. شکل ۴ تغییرات میزان تیوباربتوریک اسید نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با افزایش زمان نگهداری میزان تیوباربتوریک اسید نمونه‌ها افزایش یافت. در روز بیستم بالاترین میزان تیوباربتوریک اسید مربوط به روغن سویا بدون آنتی-

و تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک باشد [۱۸].

روغن بود. کاهش در میزان تیویاربیتوریک اسید در روز شانزدهم ممکن است به دلیل اکسید شدن محصولات اتواکسیداسیون ثانویه

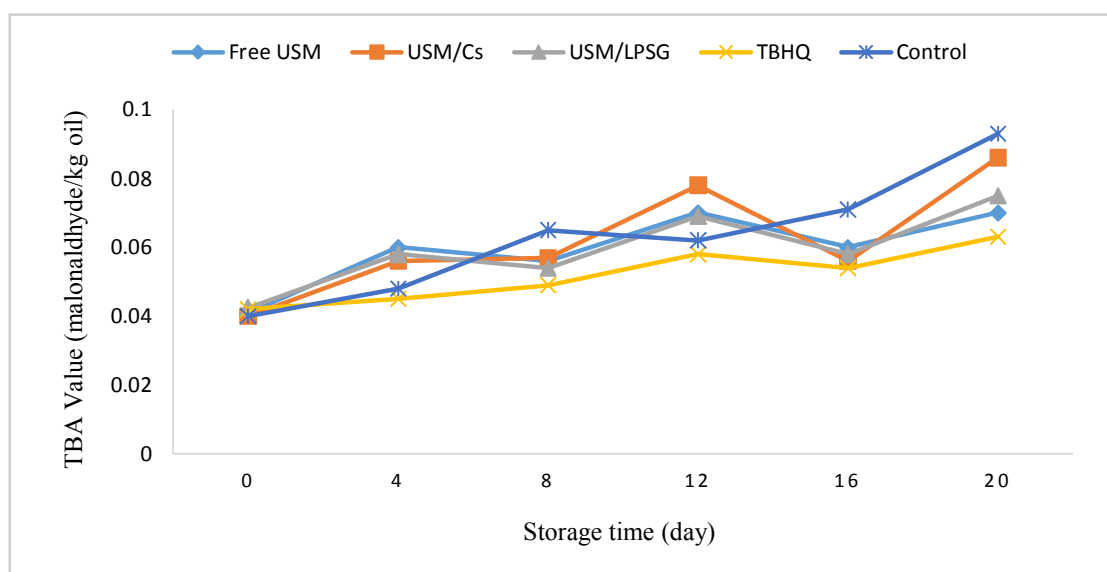


Fig 4 Change in TBA value of soybean oil during storage

همکاران گزارش کردند که روغن زیتون Phishomi با میزان بالاتر کلروفیل و کاروتنوئید شاخص رنگی بالاتری را نسبت به روغن‌های Zard و Mari داشته است [۴۲]. با افزایش زمان حرارت‌دهی و نگهداری میزان شاخص رنگی نمونه روغن حاوی ترکیبات آزاد کاهش یافت که ممکن است به دلیل تخریب کاروتن‌ها باشد. زیرا پیوندهای دوگانه مزدوج در کاروتن‌ها به حرارت حساس هستند [۴۳].

به طور کلی نتایج ما در پایداری اکسایشی روغن سویا نشان داده است که ترکیبات غیرقابل صابونی شونده روغن سبوس برنج و نمونه‌های نانوریزپوشانی شده در ابتدای زمان نگهداری موجب افزایش سرعت اکسیداسیون روغن سویا شده ولی در ادامه فعالیت آنتی‌اکسیدانی نشان داده‌اند. پیش از این گزارش شده است که افزودن سس روغن آفتابگردان (روغن، سیر و جعفری) که عصاره رزماری به آن اضافه شده است، به نان موجب پیشرفت اکسیداسیون در مرحله اولیه نگهداری و در نتیجه افزایش مقدار مالون دی‌آلدئید شده است که میزان آن در ادامه کاهش یافت [۴۴].

تغییرات شاخص رنگی در طول فرآیند حرارتی در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار شاخص رنگی نمونه روغن سویا حاوی ترکیبات نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری، ترکیبات نانوریزپوشانی شده با کیتوزان، TBHQ و همچنین روغن بدون آنتی‌اکسیدان با افزایش زمان حرارت‌دهی افزایش می‌یابد. کمترین میزان درصد تغییرات شاخص رنگی بعد از ۲۰ روز نگهداری مربوط به روغن حاوی TBHQ بوده است. افزایش شاخص رنگی به انجام فرایند اکسایشی نسبت داده می‌شود که به طور معمول به تولید هیدروپراکسیدها، اسیدهای دی‌ان مزدوج، اپوکسیدها، هیدروکسیدها و کتون‌ها منجر می‌گردد. این ترکیبات ممکن است متحمل اکسایش بیشتری شده، به ترکیبات کوچکتری تجزیه شوند یا آنکه متصل به بخش تری‌گلیسرید باقی بماند و بر اثر ایجاد اتصالات عرضی، تری‌گلیسریدها دیمری و پلیمری را پدید آورند [۴۱]. نمونه روغن سویا حاوی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده به شکل آزاد شاخص رنگی بالاتری در روز صفر نسبت به بقیه‌ها نمونه‌ها داشت که می‌تواند به دلیل حضور کاروتن‌ها باشد. حقیقت و

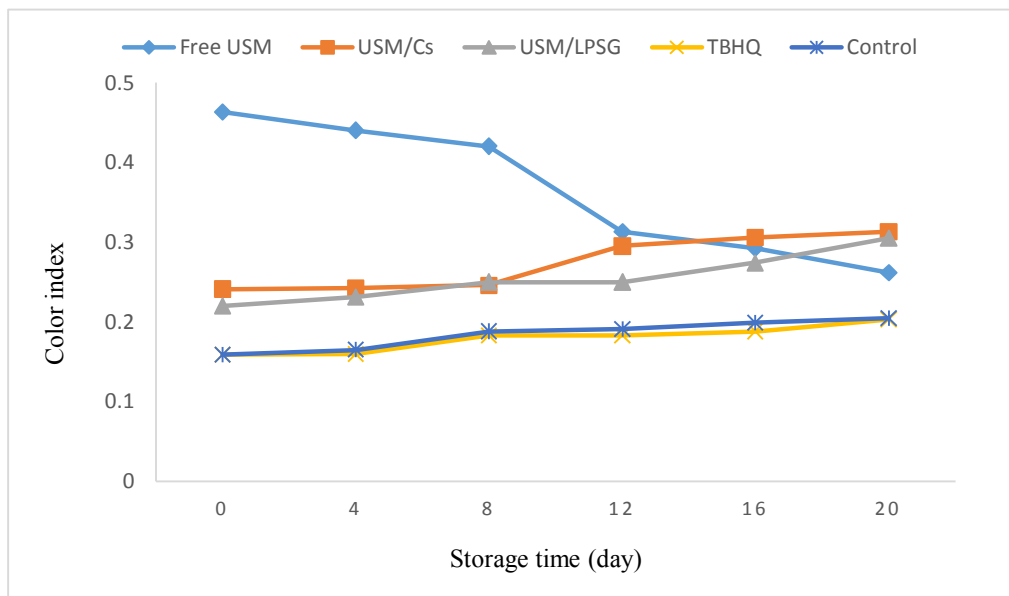


Fig 5 Change in color index of soybean oil during storage

دیگر نسبت داد [۲۰]. همچنین، نتایج ما فعالیت آنتی‌اکسیدانی بهتر نمونه نانوریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری را نسبت به نمونه نانوریزپوشانی شده با کیتوزان نشان داده است که می‌تواند به دلیل رهایش بیشتر ترکیبات فنولی، توکوفرولی و آنتی‌اکسیدانی باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوریزپوشانی ترکیبات غیرقابل صابونی شونده روغن سبوس برنج طارم با استفاده از کیتوزان و صمغ قدومه شهری به عنوان دیواره پوششی انجام و اثر ترکیبات غیرقابل صابونی شونده آزاد، نانوریزپوشانی شده و آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ بر پایداری اکسایشی روغن سویا بررسی شد. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان داد که نمونه‌های نانوریزپوشانی شده با اندازه ذرات، شاخص پراکندگی و راندمان ریزپوشانی مطلوبی تولید شده‌اند که فعالیت آنتی‌اکسیدانی کمتری نسبت به نمونه آزاد داشتند. در بررسی پایداری اکسایشی روغن سویا نتایج ما نشان داد که اگرچه در مراحل ابتدایی نگهداری ترکیبات غیرقابل صابونی شونده روغن سبوس برنج و نمونه‌های نانوریزپوشانی شده موجب افزایش سرعت اکسیداسیون روغن سویا شده‌اند اما در ادامه ترکیبات غیرقابل صابونی شونده به شکل آزاد فعالیت آنتی‌اکسیدانی بهتری را نسبت به نمونه‌های

ترکیبات غیرقابل صابونی شونده به شکل آزاد فعالیت آنتی‌اکسیدانی بهتری را نسبت به نمونه‌های نانوریزپوشانی شده نشان داده است. تقوایی و همکاران گزارش کرده‌اند که ریزپوشانی عصاره برگ زیتون کارآیی آنتی‌اکسیدانی آن را کاهش داده است. طوریکه فعالیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌های ریزپوشانی شده کمتر از نمونه‌های آزاد بوده است [۱۸]. همچنین گزارش شده است که ترکیبات فنولیک پوست سبز پسته در غلظت ۵۰۰ ppm به شکل آزاد در مقایسه با نانولیپوزم آن عملکرد بهتری را در به تاخیر انداختن اکسیداسیون نشان داده است [۲۰]. نتایج متفاوت دیگری توسط محققین دیگر گزارش شده است. عصاره برگ زیتون نانوریزپوشانی شده توسط نانوامولسیون‌های w/o و نانوامولسیون‌های w/w از نمونه آزاد در به تاخیر انداختن اکسیداسیون روغن بسیار موثرتر بود [۱۹]. دلفانیان و همکاران نیز گزارش کردند که تغییرات اکسایشی در روغن سویا حاوی پلی‌فنول‌های پوست بنه ریزپوشانی شده کمتر از روغن سویا حاوی فرم آزاد آن بوده است [۲۱]. علاوه بر این گزارش شده است که ریزپوشانی عصاره *Myrtus communis* در لیپوزوم منجر به افزایش فعالیت آنتی‌اکسیدانی در مقایسه با شکل آزاد آن شده است [۴۵]. این تفاوت‌ها را می‌توان به روش ریزپوشانی، نوع و غلظت ترکیبات آنتی‌اکسیدانی و فنولی، آزمون آنتی-اکسیدانی، شرایط ذخیره‌سازی، ماهیت سیستم‌های غذایی و عوامل

- and trends. Trends in food science & technology, 15(7-8), 330-347.
- [10] Spigno, G., Donsi, F., Amendola, D., Sessa, M., Ferrari, G., & De Faveri, D. M. 2013. Nanoencapsulation systems to improve solubility and antioxidant efficiency of a grape marc extract into hazelnut paste. Journal of Food Engineering, 114(2), 207-214.
- [11] Wang, S., Su, R., Nie, S., Sun, M., Zhang, J., Wu, D., & Moustaid-Moussa, N. 2014. Application of nanotechnology in improving bioavailability and bioactivity of diet-derived phytochemicals. The Journal of nutritional biochemistry, 25(4), 363-376.
- [12] Acosta, E. 2009. Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery. Current opinion in colloid & interface science, 14(1), 3-15.
- [13] Ting, Y., Jiang, Y., Ho, C. T., & Huang, Q. 2014. Common delivery systems for enhancing in vivo bioavailability and biological efficacy of nutraceuticals. Journal of Functional Foods, 7, 112-128.
- [14] Cheow, W. S., & Hadinoto, K. 2011. Factors affecting drug encapsulation and stability of lipid-polymer hybrid nanoparticles. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 85(2), 214-220.
- [15] Ladj, R., Bitar, A., Eissa, M. M., Fessi, H., Mugnier, Y., Le Dantec, R., & Elaissari, A. 2013. Polymer encapsulation of inorganic nanoparticles for biomedical applications. International journal of pharmaceutics, 458(1), 230-241.
- [16] Sahoo, D., Sahoo, S., Mohanty, P., Sasmal, S., & Nayak, P. L. 2009. Chitosan: a new versatile bio-polymer for various applications. Designed monomers and polymers, 12(5), 377-404.
- [17] Koocheki, A., Taherian, A. R., Razavi, S. M., & Bostan, A. 2009. Response surface methodology for optimization of extraction yield, viscosity, hue and emulsion stability of mucilage extracted from *Lepidium perfoliatum* seeds. Food Hydrocolloids, 23(8), 2369-2379.
- [18] Taghvaei, M., Jafari, S. M., Mahoonak, A. S., Nikoo, A. M., Rahmanian, N., Hajitabar, J., & Meshginfar, N. 2014. The effect of natural antioxidants extracted from plant and animal resources on the oxidative stability of soybean

ریزپوشانی شده نشان داده است و نمونه ریزپوشانی شده با صمغ قدومه شهری عملکرد بهتری را نسبت به نمونه ریزپوشانی شده با کیتوزان داشت. با این حال، فعالیت آنتی‌اکسیدانی این ترکیبات از آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ کمتر بوده است.

۵- منابع

- [1] Shahidi, F. 2005. Bailey's industrial oil and fat products. New Jersey: John Wiley & Sons.
- [2] Shahidi, F., & Zhong, Y. 2005. Antioxidants: regulatory status. Bailey's industrial oil and fat products.
- [3] Gámez Meza, N., Noriega-Rodríguez, J. A., Medina-Juárez, L. A., Ortega-García, J., Cázarez Casanova, R., & Angulo-Guerrero, O. 1999. Antioxidant activity in soybean oil of extracts from Thompson grape bagasse. Journal of the American Oil Chemists' Society, 76(12), 1445-1447.
- [4] Devi, R. R., & Arumugan, C. 2007. Phytochemical characterization of defatted rice bran and optimization of a process for their extraction and enrichment. Bioresource technology, 98(16), 3037-3043.
- [5] Rukmini, C., & Raghuram, T. C. 1991. Nutritional and biochemical aspects of the hypolipidemic action of rice bran oil: a review. Journal of the American College of Nutrition, 10(6), 593-601.
- [6] Nicolosi, R.J., Rogers, E.J., Ausman, L.M., Orthofer, F.T. 1994. Rice bran oil and its health benefits. Rice science and technology 59, 421-437.
- [7] Dhavamani, S., Rao, Y. P. C., & Lokesh, B. R. 2014. Total antioxidant activity of selected vegetable oils and their influence on total antioxidant values in vivo: A photochemiluminescence based analysis. Food chemistry, 164, 551-555.
- [8] Farhoosh, R., Tavassoli-Kafrani, M., & Sharif, A. 2013. Assaying antioxidant characteristics of sesame seed, rice bran, and bene hull oils and their unsaponifiable matters by using DPPH radical-scavenging model system. Journal of Agricultural Science and Technology 15, 241-251.
- [9] Gouin, S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies

- [27] Ramadan, M. F., Kroh, L. W., & Morsel, J. T. 2003. RSA of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) crude seed oils and oil fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6961-6969.
- [28] AOAC. 2005. Official methods of Analysis, 15th Edition. Association of official analytical chemist.
- [29] Saguy, I. S., Shani, A., Weinberg, P., & Garti, N. 1996. Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. *LWT-Food Science and Technology*, 29(5-6), 573-577.
- [30] AOCS 2007. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society (7th ed). Champaign: American Oil Chemists-Society.
- [31] Capannesi, C., Palchetti, I., Mascini, M., & Parenti, A. 2000. Electrochemical sensor and biosensor for polyphenols detection in olive oils. *Food Chemistry*, 71(4), 553-562.
- [32] Wong, M. L., Timms, R. E., & Goh, E. M. 1988. Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein and stearin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(2), 258-261.
- [33] Carneiro, H. C., Tonon, R. V., Grosso, C. R., & Hubinger, M. D. 2013. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of Food Engineering*, 115(4), 443-451.
- [34] Tonon, R. V., Grosso, C. R., & Hubinger, M. D. 2011. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, 44(1), 282-289.
- [35] Jafari, S. M., Assadpoor, E., Bhandari, B., & He, Y. 2008. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International*, 41(2), 172-183.
- [36] Radünz, M., da Trindade, M. L. M., Camargo, T. M., Radünz, A. L., Borges, C. D., Gandra, E. A., & Helbig, E. 2019. Antimicrobial and antioxidant activity of unencapsulated and encapsulated clove (*Syzygium aromaticum*, L.) essential oil. *Food chemistry*, 276, 180-186.
- oil. *LWT-Food Science and Technology*, 56(1), 124-130.
- [19] Mohammadi, A., Jafari, S. M., Esfanjani, A. F., & Akhavan, S. 2016. Application of nano-encapsulated olive leaf extract in controlling the oxidative stability of soybean oil. *Food chemistry*, 190, 513-519.
- [20] Roostaei, M., Barzegar, M., Sahari, M. A., & Rafiee, Z. 2017. The enhancement of pistachio green hull extract functionality via nanoliposomal formulation: studying in soybean oil. *Journal of food science and technology*, 54(11), 3620-3629.
- [21] Delfanian, M., Razavi, S. M., Khodaparast, M. H. H., Kenari, R. E., & Golmohammadzadeh, S. 2018. Influence of main emulsion components on the physicochemical and functional properties of W/O/W nano-emulsion: Effect of polyphenols, Hi-Cap, basil seed gum, soy and whey protein isolates. *Food Research International*, 108, 136-143.
- [22] Chatterjee, D. & Bhattacharjee, P. 2013. Comparative evaluation of the antioxidant efficacy of encapsulated and un-encapsulated eugenol-rich clove extracts in soybean oil: shelf-life and frying stability of soybean oil. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 545-550.
- [23] Ghosh, S., Chatterjee, D., Mishra, S., & Bhattacharjee, P. 2016. Food application of an encapsulated phytochemically rich SC-CO₂ extract of a polyherbal mix of tulsi, bay and cardamom: Shelf-life and frying stability of soybean oil. *Journal of Food Engineering*, 171, 194-199.
- [24] Lozano, Y. F., Mayer, C. D., Bannon, C., & Gaydou, E. M. 1993. Unsaponifiable matter, total sterol and tocopherol contents of avocado oil varieties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(6), 561-565.
- [25] Dehghan, B., Esmaeilzadeh Kenari, R., & Raftani Amiri, Z. 2018. The effect of *Lepidium sativum* and *Lepidium perfoliatum* gums on properties of nanocapsule containing essential oil of orange. *Journal of Food Science & Technology*, 15 (79), 157-169.
- [26] Bae, E. K., & Lee, S. J. 2008. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, 25(8), 549-560.

- [42] Kharazi, S. H., Kenari, R. E., Amiri, Z. R., & Azizkhani, M. 2012. Characterization of Iranian virgin olive oil from the Roodbar region: A study on Zard, Mari and Phishomi. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(7), 1241-1247.
- [43] Oboh, G., Falade, A. O., & Ademiluyi, A. O. 2014. Effect of thermal oxidation on the physico-chemical properties, malondialdehyde and carotenoid contents of palm oil. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 91(1), 59-65.
- [44] Frutos, M., & Hernandez-Herrero, J. 2005. Effects of rosemary extract (*Rosmarinus officinalis*) on the stability of bread with an oil, garlic and parsley dressing. *LWT-Food Science and Technology*, 38(6), 651-655.
- [45] Gortzi, O., Lalas, S., Chinou, I., & Tsaknis, J. 2008. Reevaluation of bioactivity and antioxidant activity of *Myrtus communis* extract before and after encapsulation in liposomes. *European food research and technology*, 226(3), 583-590.
- [37] Tsuchihashi, H., Kigoshi, M., Iwatsuki, M., & Niki, E. 1995. Action of β -carotene as an antioxidant against lipid peroxidation. *Archives of biochemistry and biophysics*, 323(1), 137-147.
- [38] Kennedy, T. A., & Liebler, D. C. 1992. Peroxyl radical scavenging by beta-carotene in lipid bilayers. Effect of oxygen partial pressure. *Journal of Biological Chemistry*, 267(7), 4658-4663.
- [39] Jørgensen, K., & Skibsted, L. H. 1993. Carotenoid scavenging of radicals. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 196(5), 423-429.
- [40] Smith, L. M., Frankel, E. N., Haab, W., & Jack, E. L. 1958. Effect of phospholipids and unsaponifiable matter on oxidative stability of milk fat. *Journal of Dairy Science*, 41(4), 472-482.
- [41] White, P. J. 1991. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food technology (USA)*, 45, 75-80.

The effect of nano-encapsulated unsaponifiable matter of Tarom rice bran oil on oxidative stability of soybean oil

Jamshidi, M.¹, Esmailzadeh Kenari, R.^{2*}, Motamedzadegan, A.², Biparva, P.³

1. PhD student of food science and technology, Sari Agriculture and Natural Resources University
2. Associate professor, Department of Food Science and Technology, Sari Agriculture and Natural Resources University
3. Assistant Professor, Department of Basic Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University

(Received: 2019/08/24 Accepted:2019/10/22)

In this study, the effect of free and nano-encapsulated unsaponifiable matter (USM) of Tarom rice bran oil by chitosan and *Lepidium perfoliatum* seed gum (LPSG) as wall material on oxidative stability of soybean oil was investigated. For this purpose, nano-encapsulation of USM were performed and particle size, encapsulation efficiency, and antioxidant activity before and after nano-encapsulation were measured. The nano-encapsulated sample by LPSG had smaller particle size and higher encapsulation efficiency than that of the nano-encapsulated sample by chitosan, and the antioxidant activity of USM decreased after nano-encapsulation. The effect of free and nano-encapsulated USM and synthetic antioxidant TBHQ on oxidative stability of soybean oil during 20 days storage at 60 °C were evaluated by peroxide value (PV), conjugated diene (CD), thiobarbituric acid (TBA) and color index and also release of phenolic and tocopherol compounds were measured. Our results indicated that free USM had better antioxidant activity compared to nano-encapsulated samples, and nano-encapsulated sample by LPSG showed a gradual release of antioxidant compounds and better performance than the nano-encapsulated sample by chitosan. However, the synthetic antioxidant TBHQ exhibited higher antioxidant activity.

Keywords: Unsaponifiable matters, Rice bran oil, Nano-encapsulation, Oxidative stability

* Corresponding Author E-Mail Address: Reza_kenari@yahoo.com