

بررسی خصوصیات فیزیکی، ساختاری و آنتی اکسیدانی فیلم نشاسته سیب زمینی حاوی صمغ زرد و اسانس مریم گلی و تاثیر آن بر پایداری اکسیداتیو روغن زیتون بکر

مهلا پیروزی فرد^{۱*}، رقیه اشرفی یورقانلو^۲، هاله همتی^۳

- ۱- دانش آموزخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، مدرس گروه صنایع غذایی آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی و حرفه ای استان آذربایجان غربی.
۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی و حرفه ای استان آذربایجان غربی.
۳- دانش آموزخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، مدرس گروه صنایع غذایی آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی و حرفه ای استان آذربایجان غربی.

(تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۱۷)

چکیده

هدف از این پژوهش، بررسی خصوصیات فیزیکی، ساختاری و آنتی اکسیدانی فیلم فعال تهیه شده از نشاسته، صمغ زرد و اسانس مریم گلی و تاثیر آن بر میزان مقاومت اکسیداتیو روغن زیتون می باشد. به همین منظور، فیلم های فعال بر پایه نشاسته سیب زمینی، با دو متغیر صمغ زرد در سطوح مختلف (۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪) و اسانس مریم گلی در سطوح (۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ ppm) تهیه شدند. نتایج طیفسنجی بیانگر ایجاد پیوندهای CH₂، CH₃ و بین نشاسته و صمغ و همچنین وجود ترکیبات آروماتیک اسانس بود. با افزوده شدن غلظت های بیشتر از صمغ زرد و اسانس، میزان ضخامت فیلم ها افزایش یافته و سبب افزایش کدورت و کاهش میزان عبور نور از فیلم ها شد. نمونه حاوی ۱/۵٪ صمغ زرد و ۵۰۰ ppm اسانس بیشترین میزان ضخامت و کدورت را بین نمونه های دیگر داشت. با افزایش غلظت اسانس، خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم ها افزایش یافت به گونه ای که نمونه حاوی ۱/۵٪ صمغ زرد و ۵۰۰ ppm اسانس بیشترین فعالیت آنتی اکسیدانی به میزان ۶۸۳٪ را دارا بود. نتایج آزمون پایداری در برابر اکسایش روغن زیتون بکر بر پایه آزمون هایی همچون عدد اسیدی، عدد پراکسید و تیوباربیتوریک اسید نشان داد تفاوت معنی داری ($P < 0/05$) بین فیلم حاوی اسانس با غلظت ۵۰۰ ppm با نمونه حاوی آنتی اکسیدان سنتزی (TBHQ) وجود ندارد. فیلم نشاسته حاوی صمغ و اسانس مریم گلی به دلیل فعالیت آنتی اکسیدانی مناسب، تأثیر مثبتی بر کاهش روند اکسایش روغن زیتون داشته و می تواند جایگزین مناسبی برای استفاده از آنتی اکسیدان های سنتزی باشد.

کلید واژگان: اسانس مریم گلی، روغن زیتون بکر، صمغ زرد، نشاسته سیب زمینی

* مسئول مکاتبات: M.Pirouzifard2016@yahoo.com

۱- مقدمه

هیدروکلوئیدها از جمله پلیمرهای طبیعی هستند. اصطلاح صمغ^۱ از جنبه تکنیکی در صنعت به پلی ساکاریدهای گیاهی یا میکروبی و مشتقات آنها اطلاق می‌شود که قادرند در آب سرد یا داغ پخش شده و مخلوطها یا محلولهای گرانرو تولید نمایند [۵]. صمغ زرد (صمغ فارسی) در سه رنگ سفید، زرد و قرمز از تنه و شاخه‌های درخت بادام‌کوهی^۲ (از خانواده گلسرخیان^۳) ترشح می‌شود، اغلب این درخت در مناطق مرکزی ایران رشد می‌کند [۶]. تانن‌های گیاهی، جزو ترکیبات پلی فنل طبیعی بوده و در بسیاری از گیاهان از جمله سبزی‌ها، میوه‌ها، دانه‌ها و نوشیدنی‌های با منشا گیاهی وجود دارند. تانن یا همان اسید تانیک، مخلوطی از استرهای گلوکز با اسیدگالیک و ۳- گالویل‌گالیک اسید می‌باشد. چون صمغ با بدنه درخت تماس دارد، لذا قادر است تانن‌ها را از درخت جذب نماید و همچنان که از عمر صمغ روی درخت می‌گذرد، پیش‌بینی می‌شود که مقدار تانن افزایش یافته و طی آن، درجات متفاوتی از رنگ زرد در صمغ پدیدار گردد [۷]. از مهم‌ترین مزایای فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی در مقایسه با پلیمرهای سنتزی عملکرد این نوع پوشش‌ها به عنوان حامل برای افزودنی‌ها و ترکیبات مختلف مانند مواد ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدان‌ها و غیره است. بسته‌بندی فعال نوعی بسته‌بندی است که علاوه بر داشتن خواص بازدارندگی اصلی بسته‌بندی‌های معمول (مانند خواص بازدارندگی در برابر گازها و بخار آب و تنش‌های مکانیکی)، با تغییر شرایط بسته‌بندی، ایمنی، ماندگاری و یا ویژگی‌های حسی ماده غذایی را بهبود می‌بخشد و در عین حال کیفیت ماده غذایی نیز حفظ می‌گردد [۸]. چربی‌ها و روغن‌ها در طی نگهداری مواد غذایی متحمل تغییراتی در طعم و بو می‌شوند که از ارزش تغذیه‌ای آنها می‌کاهد و از نظر حسی نیز برای مصرف‌کننده نامطلوب هستند. رنسدیتی یا تندشدگی اکسیداتیو که در اثر اکسیداسیون چربی‌ها روی می‌دهد مهم‌ترین علت تندشدگی روغن‌ها محسوب می‌شود. افزودن آنتی‌اکسیدان به روغن و یا نگهداری ماده غذایی حاوی چربی تحت خلاء یا در بسته‌بندی با اتمسفر اصلاح شده از جمله متداول‌ترین روش‌های کاهش سرعت اکسیداسیون در مواد غذایی محسوب می‌شوند [۹]. پایداری

بسته‌بندی از مهم‌ترین روش‌ها برای حفظ کیفیت فرآورده‌های غذایی به منظور نگهداری، ذخیره‌سازی، حمل و نقل و استفاده پایانی است و علاوه بر این، مانع از بین رفتن کیفیت غذا می‌شود و روند توزیع و بازاریابی آن را آسان می‌سازد. آلودگی ناشی از مواد بسته‌بندی تولید شده از مشتقات نفتی و مشکلات ناشی از روش‌های مختلف آلودگی‌زدایی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آنها) توجه پژوهشگران را در طی سال‌های اخیر به یافتن جایگزین‌های مناسب برای این نوع مواد بسته‌بندی معطوف کرده است [۱]. امروزه بیوپلیمرهایی نظیر پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها و چربی‌ها جهت تولید مواد بسته‌بندی به کار گرفته شده‌اند. پوشش‌ها و فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر خوراکی می‌توانند انتقال رطوبت، اکسیژن، دی‌اکسیدکربن، چربی‌ها و ترکیبات طعمی را کنترل کرده و با حفظ کیفیت، ماندگاری محصولات غذایی را افزایش دهند [۲]. گرایش به استفاده از پلیمرهای طبیعی و تجدیدپذیر در زمینه‌های مختلف رو به افزایش است که بتوانند جایگزین فیلم‌های بسته‌بندی سنتتیک شوند. نشاسته ماده‌ای زیست تخریب‌پذیر و خوراکی بوده، وابسته به منابع فسیلی نمی‌باشد و به میزان زیاد در دسترس است. با توجه به افزایش رو به رشد تقاضا برای مواد زیست تخریب‌پذیر، پیش‌بینی می‌شود این مواد در حجم بیشتری تولید شوند، به طوری که نشاسته در فیلم‌های پلاستیکی، ورقه‌ها و فیبرهای کامپوزیتی طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است و در نهایت می‌تواند جایگزین فوم‌های پلاستیکی شود [۳]. نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری قابلیت فیلم‌سازی خوبی دارد ولی به دلیل دارا بودن برخی معایب نمی‌تواند به تنهایی فیلم مطلوبی تولید کند. خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم در برابر رطوبت و همچنین خواص مکانیکی ضعیف آن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، مهم‌ترین معایب فیلم نشاسته می‌باشند که باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینه‌های مختلف می‌شود. برای بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های نشاسته و در عین حال افزایش مقاومت آن در برابر رطوبت از راهکارهای مختلفی می‌توان استفاده نمود، که از جمله ترکیب نشاسته با سایر پلیمرهای طبیعی و تولید بیوکامپوزیت‌ها را می‌توان نام برد [۴].

1. Gum
2. *Amygdalus scoparia*
3. *Rosaceae*

استفاده از غلظت‌های بالاتر آنتی‌اکسیدان در داخل روغن نبوده و مهاجرت مقادیر کم آنتی‌اکسیدان به سطح روغن، می‌تواند اکسیداسیون آن را به تاخیر بیندازد. بنابراین استفاده از بسته‌بندی فعال حاوی آنتی‌اکسیدان، با رهایش کنترل شده آن به سطح ماده غذایی، می‌تواند روش مناسبی برای مهار واکنش‌های اکسیداسیون در سطح آن باشد [۱۴]. تولیدات گیاهی مانند اسانس و عصاره های گیاهی به دلیل دارا بودن پتانسیل نگهدارنده مواد غذایی به عنوان عامل‌های طبیعی شناخته شده‌اند و گیاهان یکی از منابع مهم آنتی‌اکسیدان‌ها می‌باشند. گیاهانی که غنی از ترکیبات آنتی‌اکسیدان بوده می‌توانند باعث حفاظت سلول‌ها از آسیب‌های اکسیداتیو شوند [۱۵]. مریم‌گلی متعلق به خانواده *Lamiaceae* بوده و برگ این گیاه دارای اسانس و تانن می‌باشد. اسانس آن که معمولاً از نوع وحشی گیاه تهیه می‌گردد، مایعی به رنگ زرد یا زرد مایل به سبز و دارای بوی مخصوص است. به‌علاوه این اسانس دارای پینن، سیتول و بورنئول راست و چپ می‌باشد [۱۶].

هدف از انجام این مطالعه، مقایسه اثرات استفاده از اسانس مریم‌گلی به عنوان یک ترکیب آنتی‌اکسیدان طبیعی و آنتی‌اکسیدان سنتزی (TBHQ) در فیلم های خوراکی فعال، جهت بهبود پایداری اکسایشی و افزایش مدت زمان ماندگاری روغن زیتون بکر می‌باشد.

۲- مواد و روش ها

مواد اولیه تولید فیلم شامل نشاسته سیب زمینی از شرکت مرک-آلمان، صمغ زرد از شرکت رنگ و طعم فریر-اصفهان، اسانس مریم‌گلی از شرکت زردبند-یاسوج تهیه گردید. روغن زیتون بکر مورد استفاده تولید کارخانه روغن نباتی گنجه رودبار (اتکا) از فروشگاه های سطح شهر خریداری شد. پودر ۲ و ۲- دی فنیل-۱- پیکریل هیدرازیل جهت تعیین میزان فعالیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌ها از شرکت سیگما-آمریکا تهیه شد. آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز برای آزمون‌ها همچون گلیسرول و کلسیم کلرید بدون آب، یدیدپتاسیم و تیوسولفات سدیم، اسیداستیک، کلروفرم، اتانول و پتاسیم هیدروکسید از شرکت مرک-آلمان خریداری شدند.

اکسایشی روغن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا بر اثر آن محصولات اولیه و ثانویه اکسایشی نظیر آلدئیدهای زنجیرکوتاه، هیدروپراکسیدها و مشتقات کتون تولید می‌شوند که موجب بروز طعم و بوی نامطلوب در روغن می‌گردند. ترکیبات مزبور به آسانی جذب خون انسان شده و آثار نامطلوبی از جمله اختلال در عملکرد سلول‌های اندوتلیال شریانی و تسریع در بروز تصلب شریانی را از خود برجای می‌گذارند [۱۰]. تحقیقات صورت گرفته در رابطه با ویژگی‌های تغذیه‌ای روغن زیتون در طی سال‌های اخیر موجب افزایش تمایل مردم نسبت به مصرف آن و در نتیجه افزایش رشد و تولید این محصول شده است. علاوه بر ایجاد طعم و بوی مطلوب در مواد غذایی و ارزش تغذیه‌ای بالا، میزان بالای اسیدچرب تک غیراشباعی اولئیک، میزان کم اسیدهای چرب چندغیراشباعی و حضور آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مانند ترکیبات توکوفرولی و فنولی، روغن زیتون را از دیدگاه پایداری اکسایشی کاملاً متمایز ساخته است [۱۱].

آنتی‌اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که می‌توانند واکنش‌های اتواکسیداسیون را به تاخیر انداخته و در واقع با تامین اتم هیدروژن، مرحله انتشار واکنش‌های زنجیره‌ای اتواکسیداسیون را خاتمه می‌دهند و از تشکیل رادیکال‌های جدید جلوگیری می‌کنند [۹]. برای افزایش ماندگاری روغن‌ها از انواع مختلف آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و سنتزی استفاده می‌شود. یافته‌های متخصصان تغذیه نشان داده که اثرات جانبی مضر آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی افزوده شده در فرآوری مواد غذایی مانند BHT، BHA و TBHQ ثبت شده است [۱۲]. ترکیبات فنولی و پلی‌فنول‌ها از مهم‌ترین ترکیبات فیتوشیمیایی می‌باشند که به‌علت داشتن گروه هیدروکسیل در ساختمان شیمیایی خود، به عنوان یکی از منابع آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی مطرح می‌باشند [۱۳]. در روش مرسوم اضافه کردن آنتی‌اکسیدان به داخل روغن، از مقدار زیادی آنتی‌اکسیدان برای حفظ ماندگاری روغن در طول مدت نگهداری استفاده می‌شود که می‌تواند سلامتی مصرف‌کننده را به‌خطر بیندازد و همچنین استفاده از مقادیر زیاد آنتی‌اکسیدان برای کل ماده غذایی یا روغن داخل بسته، لزومی ندارد زیرا اکسیژنی که مسئول اکسیداسیون چربی است از سطح ماده غذایی به داخل آن نفوذ می‌کند و بنابراین اکسیداسیون از سطح روغن آغاز خواهد شد. در روش استفاده از بسته‌بندی فعال، نیازی به

امتداد فیلم اندازه‌گیری شد و سپس قطعه فیلم در دیواره شفاف داخل سل کوارتزی دستگاه قرار داده شده و میزان جذب نمونه قرائت گردید. میزان عبور نور از رابطه زیر محاسبه شد [۸].

$$Opacity = \frac{A_{600}}{x} \times 100$$

در این معادله A600 میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر و X متوسط ضخامت فیلم بر حسب میلی متر می‌باشد.

۲-۳-۳- تعیین ظرفیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها

توانایی از دست دادن اتم هیدروژن توسط ترکیبات فنولیک یا میزان بی‌رنگ‌گردن کردن محلول بنفش ۲ و ۲-دی‌فنیل-۱-پیکریل-هیدرازیل (DPPH) عصاره متانولی فیلم‌ها مورد سنجش قرار گرفت. در این آزمون از DPPH به‌عنوان ترکیبات رادیکالی پایدار استفاده گردید. قطعاتی از فیلم به ابعاد 6 cm^2 در داخل اتانول غوطه ور شده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت همزدن شدید و ورتکس قرار گرفت تا فیلم هضم شده و ترکیبات آنتی‌اکسیدانی آزاد شوند. پس از سانتیفریژ کردن به مدت ۱۰ دقیقه در 3000 rpm ، محلول رویی اتانول، برای تعیین قدرت مهارکنندگی DPPH مورد استفاده قرار گرفت. 2 ml از محلول اتانولی DPPH (0.6 mM) با 1 ml از محلول رویی نمونه و 1 ml اتانول مخلوط گردید. نمونه شاهد نیز با افزودن 2 ml اتانول و عدم حضور محلول نمونه فیلم تهیه شد. مخلوط پس از یک دقیقه همزدن، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 25°C در محلی تاریک قرار داده شد و سپس میزان جذب آن در 517 nm توسط اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا اندازه‌گیری گردید. قدرت مهارکنندگی فعالیت رادیکال آزاد DPPH با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید [۱۹].

$$DPPH_{\text{scavenging activity}} (\%) = \frac{(Abs_{\text{control}} - Abs_{\text{sample}})}{Abs_{\text{control}}} \times 100$$

Abs_{control}: میزان جذب نمونه اتانولی DPPH

Abs_{sample}: میزان جذب نمونه اتانولی فیلم در طول موج 517 nm

۲-۳-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بررسی ریز ساختار فیلم‌های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan Vegan-3 موجود در دانشگاه علمی محقق اردبیل انجام پذیرفت. به‌منظور بررسی تاثیر افزودن صمغ

۲-۱- تهیه محلول صمغ زدو

کلوخه‌های صمغ زدو با رنگ روشن جدا و توسط آسیاب آزمایشگاهی پودر شدند. صمغ‌ها از الک با چشمه $60 (250 \mu\text{m})$ میکرون عبور داده شده و پودرهای حاصل، تا زمان مصرف در کیسه‌های پلاستیکی غیرقابل نفوذ نگهداری شدند. جهت تهیه غلظت‌های مختلف از صمغ زدو، مقادیر مختلف $(0.5, 1)$ و $1/5$ گرم) از پودر صمغ در 100 میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به مدت یک ساعت در دمای 50°C بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. محلول‌های به‌دست آمده جهت تکمیل فرایند هیدراته‌شدن، به مدت یک شب در دمای 4°C نگهداری شدند [۱۷].

۲-۲- تهیه فیلم

5 گرم نشاسته و 2 میلی‌لیتر گلیسرول در 100 میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و همراه با همزدن، به مدت 30 دقیقه در دمای 90°C حرارت داده شد. درصدهای مختلف از محلول صمغ زدو $(0.5, 1)$ و $1/5$ به محلول نشاسته افزوده شده و محلول حاصل به مدت 10 دقیقه در دمای 75°C نگهداری شد. سپس محلول تا 40°C خنک شده و اسانس مریم‌گلی در سه سطح مختلف صفر، 250 و 500 ppm به محلول افزوده شده و به مدت 10 دقیقه مخلوط گردید. محلول نهایی به مدت 60 دقیقه جهت خروج حباب‌های هوا به آرامی همزده شد. در ادامه 100 میلی‌لیتر از محلول داخل ظروف تفلونی با قطر 18 cm پخش و در دمای 60°C به مدت 18 ساعت خشک شد [۴].

۲-۳-۲- آزمون‌ها

۲-۳-۲-۱- تعیین ضخامت فیلم‌ها

جهت تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر با دقت 0.01 mm استفاده شد. اندازه‌گیری در 5 ناحیه مختلف فیلم انجام گرفته و سپس میانگین آن‌ها محاسبه شد [۱۸].

۲-۳-۲-۲- میزان عبور نور و شفافیت

ویژگی ممانعت‌کنندگی در برابر نور مرئی در فیلم‌ها با استفاده از روش هان و فلوروس (۱۹۹۷) و با استفاده از دستگاه UV-Vis اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا در طول موج تعیین شده اندازه‌گیری گردید. بدین منظور قطعات 4×1 سانتی‌متری از فیلم‌ها بریده شده و ضخامت آن‌ها در 5 نقطه در

های روغن بر اساس روش AOAC 965/33 تعیین شد. حدود ۲ گرم نمونه روغن زیتون در ارلن ۲۵۰ ml وزن شده و ۳۰ ml مخلوط اسیداستیک و کلروفرم (۳:۲ v/v) اضافه شده و محتوای نمونه ها جهت انحلال کامل روغن به طور مداوم همزده شد. سپس ۱ ml محلول اشباع یدید پتاسیم به نمونه افزوده شده و عمل اختلاط به مدت ۱ دقیقه انجام شد. در نهایت ۳۰ ml آب مقطر افزوده شده و با تیوسولفات سدیم ۰/۰۲ N تیترا شد. چسب نشاسته ۱٪ (۰/۵ ml) به عنوان معرف استفاده شد. عدد پراکسید براساس رابطه زیر محاسبه شد [۲۲].

$$PV = \frac{(S - B) \times N}{G} \times 1000$$

در این رابطه، S حجم تیوسولفات مصرفی در تیتراسیون نمونه برحسب میلی لیتر، B حجم تیوسولفات مصرفی در تیتراسیون نمونه شاهد برحسب میلی لیتر، N نرمالیه تیوسولفات و G میزان وزن نمونه برحسب گرم می باشد.

۲-۳-۸- تعیین میزان تیوباریتوریک اسید

جهت تعیین شاخص تیوباریتوریک اسید در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری، یک گرم نمونه، یک میلی لیتر محلول ۰/۷۵ درصد اسید تیوباریتوریک و ۲ میلی لیتر محلول ۳۵ درصد اسید تری کلرواستیک اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب جوش قرار گرفت. پس از این مدت مخلوط به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید. فاز آبی با سرنگ خارج و به سل اسپکتروفتومتری منتقل شد. جذب نمونه در طول موج ۵۳۲ نانومتر قرائت شد. به این ترتیب مقدار جذب نمونه در طول موج مذکور به عنوان شاخص تیوباریتوریک اسید در نظر گرفته شد [۲۳].

۲-۳-۹- تعیین اندیس اسیدی

عدد اسیدی طبق استاندارد AOAC Cd 3d-63 بر روی نمونه های روغن تعیین شد بدین صورت که ابتدا ۵ گرم روغن با ۳۰-۲۰ میلی لیتر اتانول مخلوط شده و با سود ۰/۱ نرمال در حضور معرف فنل فتالین تیترا گردید [۲۴].

۲-۴- آنالیز آماری

در این مطالعه برای بررسی متغیرهای صمغ زدو (۰/۵ تا ۱/۵٪) و اسانس مریم گلی (۰ تا ۵۰۰ ppm) به تعداد ۹ نمونه فیلم، داده ها

زدو و اسانس مریم گلی بر روی ریزساختارهای فیلم تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم ها تهیه گردید. تصویربرداری از نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربری ۱۵ کیلووات و در بزرگنمایی ۲ μm انجام پذیرفت [۲۰].

۲-۳-۵- آزمون طیف سنجی فروسرخ (FTIR)

برای طیف سنجی IR، قرص های نازک با ضخامت کمتر از یک میلی متر از اختلاط و آسیاب نمونه فیلم پوشش دار شده با پتاسیم برمید خشک به نسبت ۱:۲۰ و اعمال فشار حدود ۶۰ Kpa به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه تهیه قرص، به دست آمد و طیف عبور نمونه ها در محدوده عدد موجی ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ با قدرت تفکیک ۰/۵ cm⁻¹ در دستگاه Spectrum Two, Perkin Elm گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه ارومیه مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۳-۶- فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم های خوراکی در

نمونه روغن زیتون

جهت کنترل فعال بودن فیلم های خوراکی تهیه شده از نظر آنتی اکسیدانی، از دو نمونه فیلم در غلظت های ۲۵۰ و ppm ۵۰۰ اسانس استفاده شد. فیلم های تهیه شده به نمونه های روغن زیتون بکر بدون آنتی اکسیدان و دارای ۱۰۰ ppm آنتی اکسیدان سنتزی TBHQ اضافه تا تأثیر آنها در روند اکسایشی روغن زیتون مشخص شود. بررسی های انجام شده طبق روش های زیر انجام گرفت:

روغن زیتون بدون آنتی اکسیدان درون شیشه های درب دار به ابعاد مشخص به میزان ۱۰۰ گرم ریخته شد. نمونه های فیلم به صورت تکه های مربعی شکل (در ابعاد ۵×۵ سانتی متر) بریده شده و درون روغن قرار گرفت. از هر نمونه ۳ تکرار جهت نمونه برداری در زمان های ۱۵ روزه تهیه و شیشه ها داخل آون با دمای ۴۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. مدت انبارداری ۶۰ روز در نظر گرفته شد و در این مدت هر ۱۵ روز یک بار اندیس های مربوط به اکسیداسیون روغن در نمونه های ذکر شده اندازه گیری و ثبت گردید [۲۱].

۲-۳-۷- تعیین اندیس پراکسید

عدد پراکسید (میلی اکی والان اکسیژن/کیلوگرم روغن) در نمونه

می شود [۲۷]. عزیزی و خسروی نیز در بررسی فیتوشیمیایی و فعالیت آنتی اکسیدانی اسانس مریم گلی ارغوانی بومی ایران، گزارش کردند کارایی عصاره آبی این گیاه در به دام اندازی رادیکال های آزاد DPPH بیشتر از اسانس روغنی آن است. طبق گزارش این پژوهشگران غلظتی از عصاره آبی و اسانس که باعث شد تا فعالیت رادیکال های آزاد DPPH به میزان ۵۰ درصد کاهش یابد، به ترتیب $2/36 \pm 3/16$ و $1/23 \pm 73/14$ میکروگرم/ میلی لیتر بود [۲۸].

۲-۲- ضخامت

ضخامت از فاکتورهای مهم فیلم‌ها می‌باشد که به‌طور مستقیم روی ویژگی‌های نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن و همچنین روی خواص مکانیکی و در نتیجه بر ویژگی‌های بیولوژیکی و ماندگاری محصول بسته‌بندی شده تأثیر می‌گذارد. فیلم‌های به‌دست آمده ضخامت کمی داشته و به آسانی از سطح پلیت‌ها جدا شدند. نتایج بررسی داده‌های حاصل از ضخامت نمونه فیلم‌های تولیدی در شکل ۱ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، ضخامت فیلم های حاوی صمغ فاقد اسانس مریم گلی نسبت به نمونه های حاوی اسانس از تفاوت معنی داری برخوردار بودند ($P < 0/05$). بدین صورت که وجود اسانس در ترکیب فیلم ها سبب افزایش ضخامت آن ها شد. همچنین با افزایش درصد صمغ و اسانس در ترکیب فیلم ها، ضخامت نمونه ها نسبت به نمونه های مشابه ولی با درصد صمغ و اسانس کمتر، تفاوت معنی داری داشت ($P < 0/05$). به طوری که با افزایش درصد صمغ زدو و اسانس مریم گلی، ضخامت فیلم ها افزایش یافت. علت افزایش ضخامت فیلم‌ها با افزودن صمغ زدو، افزایش ماده خشک فیلم‌ها و همچنین جذب آب در ناحیه تک‌لایه توسط این ترکیب هیدروکلوئیدی می‌باشد، به‌طوری‌که هنگام خشک‌کردن رطوبت کمتری از فیلم‌ها خارج می‌گردد و مجموع این تغییرات سبب افزایش ضخامت فیلم‌های تولیدی می‌گردد. در مطالعه مشابه، داشی پور و همکاران (۲۰۱۵) نشان دادند که با به‌کاربردن اسانس میخک در ساختار فیلم کربوکسی‌متیل سلولز، ضخامت فیلم‌ها نسبت به انواع بدون اسانس افزایش معنی داری پیدا کرد [۲۹].

با استفاده از طرح آماری فاکتوریل آنالیز و جهت بررسی اثر برهمکنش متغیرها از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. همچنین سطوح معنی‌دار داده‌ها در سطح احتمال ($P < 0/05$) لحاظ گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی خاصیت آنتی اکسیدانی اسانس

مریم گلی به روش مهار رادیکال آزاد DPPH

فعالیت آنتی‌اکسیدانی اسانس با غلظت ۵۰۰ ppm با روش مهار رادیکال DPPH، ۸۲٪ و اسانس با غلظت ۲۵۰ ppm، ۵۱٪ به دست آمد. ترکیبات فنلی به دلیل دارا بودن ساختارهای احیا کننده و الکترون دهنده نظیر پیوندهای دوگانه و گروه های هیدروکسیل، از جمله ترکیبات مهم آنتی اکسیدانی گیاهان محسوب می شوند که نقش مهمی در حذف رادیکال های آزاد و جلوگیری از تبدیل هیدروپراکسیدها به رادیکال های آزاد را دارند. در اسانس مریم گلی، مونوترپن های اکسیژن دار با مقدار نزدیک به ۶۰ درصد و بعد از آن هیدروکربن های اکسیژن دار با حدود ۲۰ درصد وجود دارند و مهم ترین ترکیبات این گروه‌ها، آلفاتوژن، کامفور، ویریدی فلورول، بورنول، ۱ و ۸- سینئول، بتاتوژن و بورنیل استات هستند که مقدار این ترکیبات در شرایط مختلف، قدرت آنتی‌اکسیدانی مختلفی خواهند داشت [۲۵]. در این مطالعه، میتوان فعالیت آنتی اکسیدانی اسانس را به حضور ترکیبات اصلی مسئول مهارکنندگی رادیکال های DPPH از جمله مونوترپن های آزاد اکسیژن دار مانند آلفا و بتا توژن، بورنیل استات و کامفور، ۱ و ۸ سینئول، ترپن ۴ ال، لینالول و کارون و مخلوط هیدروکربن های مونوترپنی و سزکوئی ترپنی نسبت داد؛ که با افزایش غلظت آن ها، فعالیت مهارکنندگی در اسانس نیز افزایش می یابد. این ترکیبات در حضور سایر ترکیبات موجود در اسانس، می توانند دارای فعالیت سینرژیستی آنتی اکسیدانی باشند [۲۶]. در تحقیقی مشابه، یزدی نژاد و ملک زاده در تعیین خواص آنتی اکسیدانی عصاره متانولی گیاه مریم گلی یک ساله جمع آوری شده از زنجان گزارش کردند که غلظتی معادل $1/45 \mu\text{g/ml} \pm$ از عصاره متانولی گیاه مریم گلی سبب ۵۰ درصد بازدارندگی فعالیت های اکسیداتیو رادیکال های DPPH

نمونه نشاسته حاوی ۰/۵ درصد صمغ زرد با کمترین میزان ضخامت، نسبت به سایر نمونه‌ها از میزان شفافیت بالا و کدورت کمتری برخوردار بود. با افزودن درصد‌های مختلف از صمغ زرد به فیلم‌ها، ضخامت فیلم‌ها افزایش یافته و میزان شفافیت نمونه‌ها کمتر شد. با اضافه‌شدن اسانس مریم گلی به ترکیب فیلم، ضخامت فیلم‌های تولیدی نسبت به نمونه‌های فاقد اسانس بیشتر بود که موجب افزایش کدورت و کاهش شفافیت فیلم‌ها شد. تاثیر صمغ‌ها بر میزان کدورت به نوع صمغ و شرایط تهیه آن وابسته است. برخی از صمغ‌ها مانند صمغ کهور چون تیره رنگ و کدر هستند، باعث افزایش میزان کدورت می‌شوند [۳۲]. فاضل و همکاران (۱۳۹۰) در تحقیقی مشابه گزارش کردند که افزودن صمغ ثعلب به فیلم‌های نشاسته سیب‌زمینی باعث افزایش کدورت شد [۳۳] که با نتایج حاصل از این تحقیق مطابقت دارد.

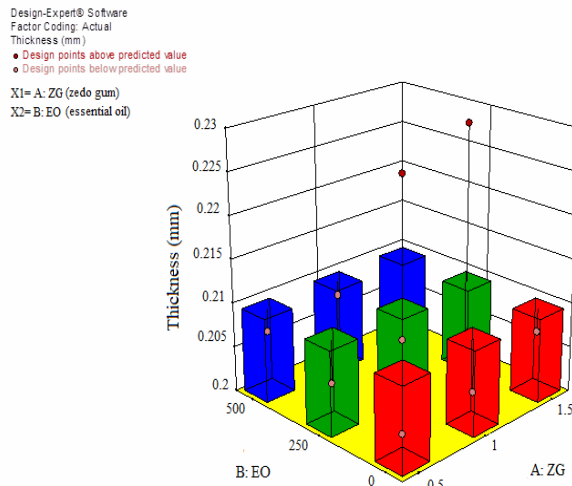


Fig 1 Influence of zedo gum and *salvia officinalis* essential oil on thickness of films

۳-۳- آزمون عبور نور و شفافیت

تابش نور یکی از مهم‌ترین عوامل فساد مواد غذایی می‌باشد، برخی از محصولات به حدی نسبت به نور حساس‌اند که رنگ، بو و طعم آن‌ها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تاثیرات نور دچار تغییرات شدیدی می‌شود. چالش عمده برای چنین محصولاتی محافظت از محتویات بسته در برابر ورود نور از منابع مختلف می‌باشد [۳۰]. میانگین داده‌های حاصل از رنگ فیلم‌ها در شکل ۲ ارائه شده است. در بررسی میزان شفافیت فیلم‌ها، نمونه نشاسته حاوی ۰/۵ درصد صمغ زرد نسبت به دیگر نمونه‌ها از اختلاف معنی‌داری برخوردار بود ($P < 0.05$). بدین معنی که این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها از شفافیت بالا و کدورت کمتری برخوردار بود. در حالت کلی با اضافه شدن مقادیر متفاوت از صمغ زرد به فیلم‌ها، میزان کدورت فیلم‌ها حالت افزایشی داشته است. این افزایش میزان کدورت فیلم‌ها با اضافه‌شدن مقدار بیشتری از اسانس به ترکیب فیلم، افزایش معنی‌داری داشته است ($P < 0.05$). فابرا و همکاران (۲۰۰۹) گزارش دادند که خواص نوری فیلم‌های خوراکی به ساختار داخلی شبکه تشکیل شده در طول خشک‌کردن فیلم، قابلیت مخلوط شدن فازها، رنگ بخش‌های افزوده شده، نوع دیسپرسیون و اندازه ذرات پراکنده بستگی دارد [۳۱]. مطالعات پژوهشگران نشان داده است که شفافیت فیلم‌ها تحت تاثیر ضخامت فیلم‌ها قرار می‌گیرد. که نتایج به‌دست آمده از این تحقیق بیانگر این موضوع بود به‌طوری‌که

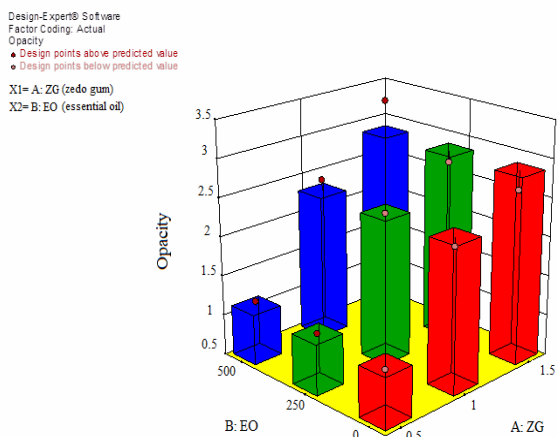


Fig 2 Influence of zedo gum and *salvia officinalis* essential oil on Opacity of films

۳-۴- تعیین خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها

نتایج بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها در شکل ۳ ارائه شده است. طبق بررسی انجام شده، نمونه نشاسته حاوی ۰/۵ درصد صمغ زرد نسبت به سایر نمونه‌ها از اختلاف معنی‌داری در شاخص آنتی‌اکسیدانی برخوردار بود ($P < 0.05$). با افزوده شدن صمغ زرد در درصد‌های مختلف، قدرت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها افزایش معنی‌داری داشت ($P < 0.05$). با افزودن مقادیر مختلفی از اسانس مریم گلی به فیلم‌های حاوی صمغ، قدرت آنتی‌اکسیدانی این فیلم‌ها نسبت به نمونه‌های فاقد اسانس افزایش معنی‌داری از خود نشان دادند ($P < 0.05$). به‌طوری‌که کمترین

۳-۵- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت مشاهده و ارزیابی مورفولوژی فیلم‌ها و پلیمرها از آزمون SEM استفاده می‌شود. تصویر میکروسکوپی (SEM) گرفته شده از سطح فیلم‌های تولیدی در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر با افزودن ۱٪ صمغ زرد به ترکیب فیلم، سطح فیلم حاصل صاف‌تر شده و از میزان شکاف‌های سطح فیلم به‌طور قابل توجهی کاسته شده است. که نشان‌دهنده ترکیب شدن مناسب دو پلیمر و ایجاد پیوندهای مناسب با یکدیگر می‌باشد. به‌طوری‌که کمترین ناهمواری و یا زبری در فیلم مشاهده می‌گردد که می‌تواند نشان‌دهنده توانایی ترکیب مناسب و سازگاری نسبی دو پلیمر نشاسته و صمغ زرد باشد. با افزودن غلظت‌های مختلف از اسانس مریم‌گلی به فیلم‌ها، سطح فیلم‌ها نسبت به نمونه فاقد اسانس صاف‌تر و هموارتر شده و از میزان ترک‌ها و شکاف‌های موجود در سطح فیلم به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاسته شده است که به عنوان یکی از دلایل این امر می‌توان به ساختار روغنی اسانس اشاره کرد که به دلیل آب‌گریز بودن، سطح فیلم را پوشش داده و موجب بسته شدن شکاف‌ها شده است. بدیهی است با کاهش میزان ترک و شکاف‌های سطح فیلم، از میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب و میزان حلالیت فیلم‌ها به‌دلیل ایجاد اتصالات عرضی در ساختار آن‌ها کاسته شده و این گونه فیلم‌ها برای بسته‌بندی مواد غذایی که سطحی مرطوب دارند ارجحیت پیدا می‌کنند. با افزایش درصد صمغ، و همچنین غلظت‌های بالای اسانس، سطح فیلم‌ها هموارتر شده و فیلم مطلوب‌تری تولید شده است. همچنین وجود اسانس در سطح فیلم می‌تواند به دلیل دارا بودن خواص آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی اسانس‌ها موجب جلوگیری از آلودگی محتوای غذایی داخل بسته‌بندی شده و سلامت ماده غذایی را تامین کند. پناهی و همکاران (۱۳۹۶) با تولید و ارزیابی خصوصیات فیلم خوراکی نشاسته‌ای حاوی اسانس صمغ بنه گزارش دادند که فیلم بدون اسانس سطح یکنواخت، منسجم و نسبتاً صافی دارد که دلیل این امر پیوستگی شبکه پلیمری فیلم نشاسته‌ای می‌باشد. در حالی که فیلم‌های حاوی ۲ درصد اسانس بنه نسبت به نمونه شاهد دارای منافذ بسیاری در سرتاسر فیلم می‌باشند [۳۵]. این در حالی بود که طبری کوچکسرای و همکاران (۱۳۹۵) با بررسی تصاویر SEM سطح

خاصیت آنتی‌اکسیدانی مربوط به نمونه نشاسته حاوی ۰/۵ درصد صمغ زرد به میزان ۴۸/۲۲۷٪ و بیشترین خاصیت آنتی‌اکسیدانی مربوط به نمونه حاوی ۱/۵٪ صمغ زرد و ۵۰۰ ppm اسانس مریم‌گلی به میزان ۶۸/۳۵۶۷٪ بوده است. به‌طورکلی با اضافه شدن درصدهای مختلف از صمغ زرد، فیلم‌ها به دلیل دارا بودن ترکیبات پلی فنولی تانن دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی می‌باشند. همچنین با افزودن اسانس مریم‌گلی در غلظت‌های مختلف به ترکیب فیلم‌ها، خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها نسبت به سایر نمونه‌های فاقد اسانس افزایش معنی‌داری داشته است که بیانگر تشدید خاصیت آنتی‌اکسیدانی در نمونه‌ها به دلیل وجود همزمان اسانس و صمغ زرد می‌باشد. [۲۰]. در تحقیقی مشابه رضایی و الماسی (۱۳۹۶) گزارش کردند که با افزودن ۰/۵ عصاره آویشن در فیلم‌های حاصل از کربوکسی منیل سلولز، بالاترین فعالیت مهارکنندگی در بین تیمارها به دست آمد که برابر ۶۴٪ بود. همچنین با افزودن نانورس و اسیدسیتریک در غلظت‌های مختلف، خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم حاوی عصاره، به‌طور قابل توجهی کاهش یافت که دلیل این امر را افزایش انسجام ساختاری، کاهش تورم فیلم در محلول متانول و احتمالاً کاهش میزان ترکیبات فنولی آزاد شده از فیلم، در حین اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی بیان کردند [۴]. بیگ زاده و همکاران (۲۰۱۶) نیز در مورد تأثیر نانورس در کنترل رهایش و به تبع آن کاهش فعالیت آنتی‌اکسیدانی فیلم کیتوزان حاوی عصاره خارمریم به نتایج مشابهی با این تحقیق دست یافتند [۳۴].

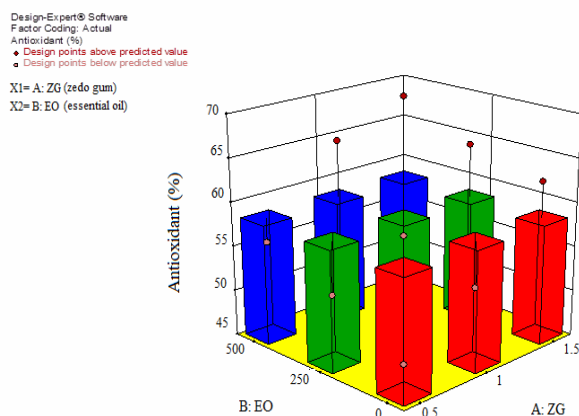


Fig 3 Influence of zedo gum and *salvia officinalis* essential oil on Antioxidant property of films

نشان می‌دهد دو پلیمر به شکل مناسب و یکنواختی با یکدیگر ترکیب شده‌اند به طوری که هیچ‌گونه ناهموازی و یا زبری در فیلم مشاهده نمی‌گردد. بنابراین یک‌دست بودن سطح فیلم مرکب ممکن است به دلیل سازگاری طبیعی دو پلیمر با یکدیگر باشد [۳۶].

فیلم کربوکسی‌متیل سلولز شاهد و فیلم مرکب کربوکسی‌متیل سلولز-کتیرا با نسبت ۵۰:۵۰ بیان کردند که فیلم کربوکسی‌متیل سلولز شاهد دارای سطحی صاف و به هم فشرده و یک‌دست بود و فیلم مرکب با نسبت ۵۰:۵۰ دو پلیمر نیز دارای سطحی نرم و هموار و نمای سطحی بدون ترک (منفذ) است که

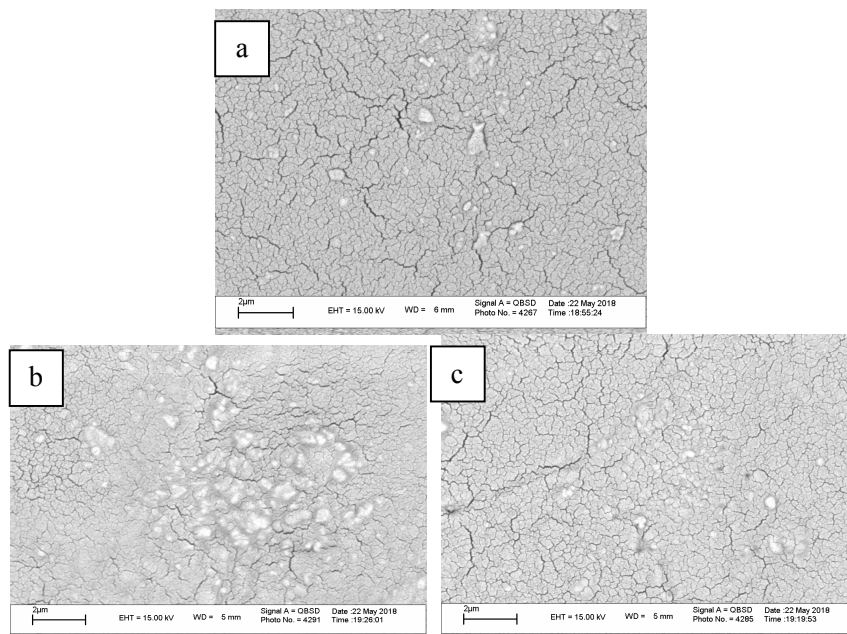


Fig 4 Scanning electron microscopy image of edible film samples ((a) Starch film containing 0.5% zedo gum and 250 μl *salvia officinalis* essential oil, (b) Starch film containing 1% zedo gum without *salvia officinalis* essential oil, (c) Starch film containing 1.5% zedo gum and 500 μl *salvia officinalis* essential oil)

اسانس، پیک‌های جدید در فرکانس‌های $500-1500\text{ cm}^{-1}$ ایجاد شد که این تغییرات می‌توانند بیانگر برهمکنش میان ترکیبات اسانس مریم گلی و صمغ زرد و همچنین نشان‌دهنده برهم‌کنش میان ترکیبات موجود در اسانس از جمله ترکیباتی چون اسیدهای چرب باشند؛ با افزودن اسانس به ترکیب فیلم‌ها، پیک‌های جدیدی مبنی بر وجود ترکیبات آروماتیک موجود در اسانس مریم گلی موجود در ساختار فیلم تولیدی ایجاد شد بدین‌صورت که پیک‌های ایجاد شده در عدد موجی $696/51$ ، $673/31\text{ cm}^{-1}$ (C-H) و $1508/62$ (C=C) بیانگر وجود ترکیبات معطر اسانس در نمونه‌های حاوی اسانس بودند. پالشکوویچ و همکاران (۲۰۱۱) در بررسی طیف‌های حاصل از فیلم زیست تخریب‌پذیر کیتوزان/نانورس گزارش کردند که باند ظاهر شده بین اعداد موجی $2750-3000$ در طیف فیلم کیتوزان مربوط به باند کششی گروه‌های CH، CH₂ و CH₃ می‌باشد که مطابق پیک های

۶-۳- آزمون طیف سنجی فروسرخ FT-IR

شکل ۵ طیف‌های مربوط به فیلم‌های حاوی صمغ زرد و اسانس مریم‌گلی را نشان می‌دهد. طبق طیف‌های به‌دست آمده، نمونه‌های مورد بررسی دارای تفاوتی جزئی در پیک‌های تولیدی داشتند. پیک ظاهر شده در طول موج $572/39\text{ cm}^{-1}$ نشانگر پیوند قوی C بین اجزاء نشاسته، فرکانس‌های $932/87\text{ cm}^{-1}$ و $854/68$ نیز مربوط به ارتعاش حلقه C-O-C نشاسته، و فرکانس $2926/94\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H و وجود عوامل CH₂ در حلقه‌های گلوکز زنجیره نشاسته می‌باشد. زمانی که دو یا چند ماده با هم ترکیب می‌شوند، ترکیبات فیزیکی در برابر تعاملات شیمیایی، با تغییرات پیک‌های طیفی مشخص می‌شوند [۳۷]. نمونه فیلم‌های حاوی صمغ زرد فاقد اسانس مریم‌گلی و نمونه‌های حاوی صمغ زرد و اسانس مریم‌گلی نسبت به یکدیگر تفاوت کمتری داشتند. در نمونه‌های حاوی

نمونه حاوی ۲۵۰ ppm اسانس، در روز صفر، ترکیبات فنولی ۲۵۰ ppm کم هستند و عدد پراکسید کمتری نسبت به نمونه روغن حاوی ۵۰۰ ppm اسانس داشته است که احتمالاً به علت ترکیبات پلی فنولی در فیلم حاوی اسانس با غلظت ۵۰۰ ppm می باشد که خاصیت پراکسیدانی از خود نشان داده است [۴۱]. با گذشت زمان عدد پراکسید در نمونه حاوی ۲۵۰ ppm اسانس، با سرعت بیشتری نسبت به نمونه روغن حاوی ۵۰۰ ppm اسانس افزایش می یابد که می تواند به علت کم بودن ترکیبات پلی فنولی تاثیرگذار نسبت به غلظت ۵۰۰ ppm اسانس باشد. در بین نمونه ها، نمونه حاوی آنتی اکسیدان سنتتیک TBHQ دارای کمترین عدد پراکسید و نمونه حاوی اسانس با غلظت اسانس ۲۵۰ ppm دارای بیشترین مقدار عدد پراکسید بوده است. با این وجود مقدار اندیس پراکسید در نمونه های پایدارسازی شده با اسانس همواره کمتر از مقدار غیر قابل مصرف (۵ میلی اکی والان در کیلوگرم) بر اساس استاندارد ملی ایران شماره (۴۱۵۲) بوده است. پان و همکاران (۲۰۰۷) در بررسی قدرت آنتی اکسیدانی عصاره اتانولی کورتکس فراکسنی در روغن بادام زمینی، غلظت های مختلف عصاره را با آنتی اکسیدان سنتزی BHT در مدت ۲۴ ساعت در شرایط اکسیداسیون روغن مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش غلظت، میزان اکسیداسیون کاهش یافته و عصاره اتانولی در همه غلظت ها اثر آنتی اکسیدانی بهتری از BHT را داشته است [۴۲].

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
peroxide value
● Design points above predicted value
● Design points below predicted value

X1= A: Antioxidant
X2= B: Time (Day)

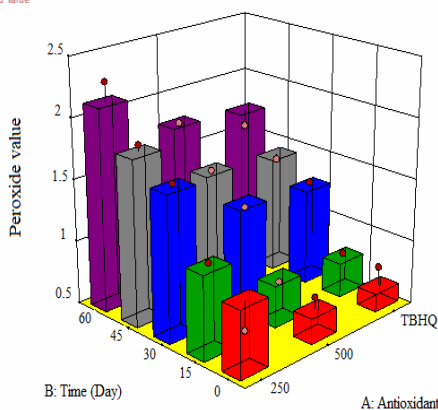


Fig 6 Comparison of the effect of synthetic antioxidant and *salvia officinalis* essential oil on peroxide value at 250 and 500 ppm concentrations

حاصل از فیلم های حاوی صمغ در این تحقیق بود [۳۸]. پیک های بین فرکانس های ۳۰۰۰ و ۳۵۰۰ به ترتیب مربوط به باندهای کششی هیدروکسیل های آزاد و باندهای کششی متقارن و نامتقارن N-H در گروه آمین می باشد [۳۹].

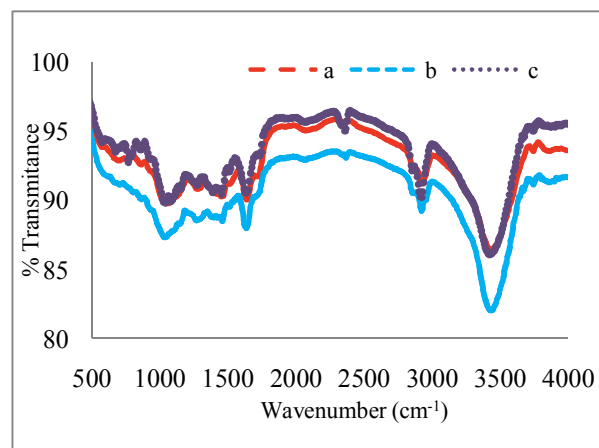


Fig 5 Infrared spectroscopy of edible films ((a) Starch containing 0.5 % zedo gum and 250 ppm *salvia officinalis* essential oil, (b) Starch containing 1% zedo gum without *salvia officinalis* essential oil, (c) Starch containing 1.5% zedo gum and 500 ppm *salvia officinalis* essential oil)

۳-۷- عدد پراکسید

اکسیداسیون چربی ها عامل اصلی فساد آن هاست و هیدروپراکسیدهای تشکیل شده از واکنش بین اکسیژن و اسیدهای چرب غیراشباع محصولات اولیه این واکنش هستند. هیدروپراکسیدها بدون طعم و بو هستند اما به سرعت تجزیه شده و آلدئیدها تشکیل می شوند که دارای طعم و بوی شدید و نامطبوعی هستند [۴۰]. غلظت پراکسید معمولاً به صورت اندیس پراکسید بیان می شود و معیاری از اکسیداسیون یا فساد در مراحل اولیه روغن می باشد. اندیس پراکسید یکی از متداول ترین آزمون های شیمیایی جهت تعیین کیفیت چربی ها و روغن هاست. تغییرات عدد پراکسید در شکل ۶ نشان داده شده است. عدد پراکسید با گذشت زمان افزایش یافته است. بالا بودن عدد پراکسید در نمونه روغن حاوی فیلم دارای ۲۵۰ ppm اسانس، به دلیل بالا بودن میزان پراکسید در روغن اولیه می باشد که احتمالاً ناشی از شرایط نامناسب حمل و نقل یا نگهداری روغن می باشد.

۳-۸- تیوباربتوریک اسید

گاهی به دلیل گسترش فساد روغن، محصولات اولیه اکسایش مانند هیدروپراکسیدها به آلدئیدها و کتون ها تجزیه شده و عدد پراکسید کاهش می‌یابد، بنابراین جهت تشخیص و اندازه‌گیری محصولات ثانویه حاصل از اکسایش مانند آلدئیدها و کتون‌ها آزمایش تیوباربتوریک اسید انجام می‌شود. عدد تیوباربتوریک اسید بیانگر مراحل ثانویه‌ی اکسایش است که سبب ایجاد طعم بد در روغن اکسید شده می‌شود. مالون آلدئید، آلدئیدی است که به طور عمده در اثر تجزیه اسیدهای چرب چند غیراشباعی تشکیل می‌شود. در اندازه‌گیری اندیس تیوباربتوریک اسید، مالون آلدئید با تیوباربتوریک اسید واکنش می‌دهد. بنابراین میزان تیوباربتوریک طی اکسایش افزایش می‌یابد. طی اکسایش ممکن است آلدئیدها خود اکسید شده و به اسیدهای کربوکسیلیک تبدیل شوند که در این صورت میزان تیوباربتوریک اسید کاهش خواهد یافت [۴۰]. مانند آنچه در نمونه حاوی ۲۵۰ ppm اسانس در روز ۶۰ انبارداری مشاهده شد (شکل ۷). کمترین میزان تیوباربتوریک اسید مربوط به نمونه حاوی TBHQ بود. بیشترین میزان تیوباربتوریک اسید نیز مربوط به نمونه حاوی اسانس با غلظت ۲۵۰ ppm بود که مقدار آن در روز ۶۰ ام، ۱/۸ بود که بیشترین مقدار را در بین نمونه‌ها داشت.

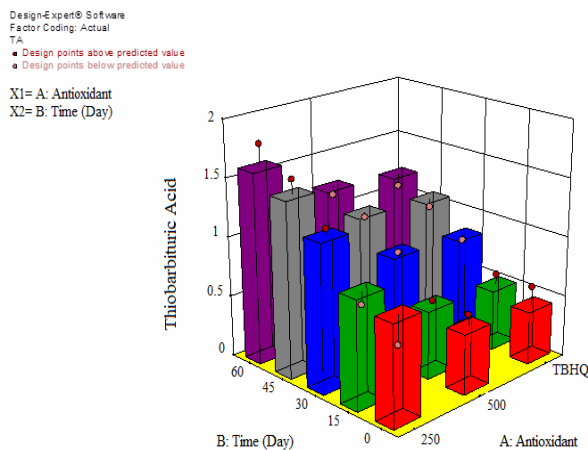


Fig 7 Comparison of the effect of synthetic antioxidant and *salvia officinalis* essential oil on thiobarbituric acid at concentrations of 250 and 500 ppm

۳-۹- عدد اسیدی

از جمله شاخص‌های مهم کیفی روغن در شرایط نگهداری عدد

اسیدی آن می‌باشد. شکل ۸ نشان می‌دهد که عدد اسیدی نمونه‌ها با افزایش زمان انبارداری به طور تقریبی روند افزایشی داشته است، البته این افزایش در نمونه حاوی ۲۵۰ ppm اسانس نسبت به دو نمونه روغن دیگر بیش تر است. در نتیجه فساد هیدرولیتیکی و اکسیداسیون روغن مولکول تری آسید گلیسرول به گلیسرول و اسیدهای چرب آزاد تجزیه می‌شود در نتیجه عدد اسیدی روغن افزایش می‌یابد.

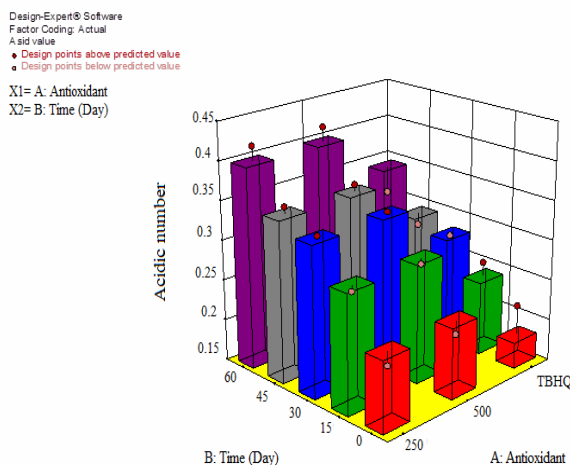


Fig 8 Comparison of the effect of synthetic antioxidant and *salvia officinalis* essential oil on acidic number at concentrations of 250 and 500 ppm

نتایج حاصل از این آزمون می‌توانند بیانگر اکسیداسیون روغن در نمونه‌های روغن حاوی ۲۵۰ ppm اسانس باشد. با این وجود، عدد اسیدی نمونه‌ها از نظر آماری در سطح ($P < 0.05$) تفاوت معنی‌داری ندارند. هر چند روغن حاوی TBHQ در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارای عدد اسیدی کمتری بوده است اما این تفاوت چندان چشم‌گیر نبوده است و می‌توان این گونه بیان نمود که نمونه‌ی پایدارسازی شده با اسانس در غلظت ۵۰۰ ppm در مقایسه با آنتی‌اکسیدان TBHQ در شرایط نگهداری تقریباً یکسان عمل کرده است. همچنین نتایج این آزمون نشان داد با افزایش زمان نگهداری، تفاوت در عدد اسیدی نمونه‌های در تماس با فیلم‌های حاوی غلظت‌های ۲۵۰ و ۵۰۰ ppm اسانس بیشتر می‌شود. این امر نشان دهنده‌ی این حقیقت است که نفوذ روغن به داخل بستر بیوپلیمر و انتشار آنتی‌اکسیدان از آن به داخل روغن، در مدت زمان‌های کوتاه رخ نداده و به حداکثر ۱۵

۵- منابع

- [1] Ghanbarzadeh, Babak., Oromiehie, Abd. alrasooul., Musavi, Mohammad., Razmi Rad, E., and Milani, J. 2006. Effect of Polyolic Plasticizers on Rheological and Thermal Properties of Zein Resins. *Iranian Polymer Journal*. Vol 15, pp: 779-787
- [2] Ghasemlou, Mehran., Khaksar, Ramin., Mardani, Tohid., Shahniya, Maryam., and Rashedi, Hamid. 2012. Preparation and evaluation of biodegradable anti-microbial packaging based on corn starch. *Iranian Journal of Nutrition and Food Technology*, 7(5), pp: 115-123.
- [3] Molavi, Homan., and Sedaghat, Naser. 2013. Starch-based biodegradable films. Second National Conference on Food Science and Technology, Islamic Azad University, Quchan Branch. pp: 1-6.
- [4] Rezaei, Sevd., and Almasi, Hadi. 2017. Studying of the effect of nanoclay and citric acid on the physical and antioxidant properties of *Thyme* extract loaded starch-CMC active film. *Journal of Food Industry Research*, 27(1), pp: 85-98.
- [5] Abbasi, Soleyman. and Rahimi, Soheiyeh. 2008. Introduction of unknown native plant gum: gum zedo. *Monthly Flour and Food Magazine*, 4, pp: 46-50.
- [6] Fadavi, G. h., Mohammadifar, M., Zargarran, A., Mortazavian, A. and Komeili, R. 2013. Composition and Physicochemical Properties of Zedo Gum Exudates from *Amygdalus Scoparia*. *Carbohydrate Polymers*, 101, pp: 1074.
- [7] Rahimi, Somayeh., and Abbasi, Soleyman. 2014. Determination of some physicochemical and gelling properties of Persian gum. *Journal of Modern Science and Technology*, 1(4), pp: 18-23.
- [8] Han, J. H. and Floros, J. D. 1997. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and biodegradability of methylated-cornstarch/polt (vinyl alcohol) blend film. *Polymer Degradation and Stability*. 91, pp: 703-711.
- [9] Belitz, H., Grosch, W. and Schieberle, p. 2009. *Food Chemistry*. 4th revised and extended ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp: 2-5.

روز زمان نیاز دارد. بنابراین استفاده از فیلم فعال می‌تواند آنتی اکسیدان را نه در مراحل اولیه نگهداری بلکه پس از گذشت زمان‌های طولانی‌تر که احتمال فساد اکسیداتیو افزایش پیدا می‌کند آزاد کرده و بنابراین ماندگاری روغن را برای مدت زمان بیشتری افزایش دهد.

۴- نتیجه گیری کلی

با توجه به اینکه بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و همچنین ویژگی‌های ساختاری فیلم‌ها ارتباط مستقیمی وجود دارد، در این پژوهش خصوصیات ساختاری فیلم حاصل از نشاسته و صمغ زرد با آزمون فرورسرخ FT-IR و میکروسکوپ الکترونیکی روبشی SEM مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج حاصل، ترکیب نشاسته و صمغ زرد سبب ایجاد پیوندهایی از جمله باند کششی گروه‌های CH ، CH_2 و CH_3 شد که بیانگر برهمکنش بین ترکیبات نشاسته و صمغ زرد بود. با افزودن اسانس مریم گلی به ترکیب فیلم‌ها، پیک‌های جدید مبنی بر وجود ترکیبات آروماتیک (C-H) و (C=C) موجود در اسانس مریم گلی موجود در ساختار فیلم تولیدی ایجاد شد. نتایج SEM به دست آمده از فیلم مورد نظر، نشان می‌دهد که فیلم حاوی صمغ و اسانس به طور نسبی ساختار منسجمی دارد که خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن را توجیه می‌کند.

در این پژوهش با توجه به نتایج آزمون‌های مربوط به اکسایش روغن، فیلم حاوی ۵۰۰ ppm اسانس به عنوان فیلم بهینه انتخاب شد که نتایج تقریباً برابر با آنتی‌اکسیدان سنتزی TBHQ داشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اسانس مریم‌گلی به عنوان آنتی‌اکسیدان طبیعی، توانایی واکنش با رادیکال‌های حاصل از اکسایش لیپیدها را داشته و موجب قطع واکنش‌های زنجیری و افزایش زمان اکسیداسیون کند و کاهش سرعت اکسایش خود به خودی می‌شود و می‌توان اسانس مریم گلی را به عنوان منبعی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی جایگزین آنتی‌اکسیدان سنتزی برای جلوگیری از اکسایش روغن‌ها و غذاهای حاوی روغن استفاده نمود.

- Engineering*, 100, pp: 239-244.
- [20] Casariego, A., Souza, B., Cerqueira, M. M., Teixeira, J., Cruz, R., and Vicente, A. (2009). Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles concentration. *Food Hydrocolloids* 23, pp: 1895- 1902.
- [21] Tena, N., Garcia-Gonzalez, D.L. and Aparicio, R. 2009. Evaluation of Virgin Olive Oil Thermal Deterioration by Fluorescence Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, pp: 10505–10511.
- [22] AOAC 1990. Peroxide value of oils and fats. Method 965.33. In: Williams S, editor. Official methods of analysis. Washington (DC): AOAC.
- [23] Seabury, k., 2002. The effect of antioxidants in preventing farther oxidation in TBA analysis. California state science fair. Project number, Jo 404.
- [24] AOCS. 1993. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. AOCS Press, Champaign.
- [25] Miliuskasa, G., Venskutonisa, P. R. and Beek, T. A.V. 2004. Screening of Radical Scavenging Activity of Some Medicinal and Aromatic Plant Extracts. *Food Chemistry*, 85, pp: 231-237.
- [26] Tepe B, Donmez E, Unlu M, Candan F, Daferera D, Vardar-Unlu G, et al. 2004. Antimicrobial and antioxidative activities of the essential oils and methanol extracts of *Salvia cryptantha* (Montbret et Aucher ex Benth.) and *Salvia multicaulis* (Vahl). *Food Chem*;84(4):519-25.
- [27] Alireza Yazdinejad and Mahmoud Malekzadeh. 2015. Antioxidant properties, total phenolic content, anthocyanin's and flavonoids of one year old (*Salvia viridis L.*) extracted from Zanjan. *Journal of Zanjan University of medical sciences health, services* Volume 23, Number 96, pp: 100-108.
- [28] Amir Azizi and Kaveh Khosravi. 2019. Phytochemical and Antioxidant Activity of Purple *Salvia officinalis* Essential Oil and Its Application in Oxidative Stability of Sunflower Oil. *Journal of Neyshabur University of Medical Sciences*, Volume 6(4), pp: 46-61.
- [29] Dashipour, A., Razavilar, V., Hosseini, H., Shojaee-Aliabasi, S., German, J. B., Ghanati, [10] Kritchevsky, D., Tepper, S.A. and Langan, J. 2010. Influence of Short- Term Heating on Composition of Edible Fats. *Journal of Nutrition*, 77, pp: 127-130.
- [11] Tel, G., Ozturk, M., Duru, M. E., Harmandar, M. and Topcu, G. 2010. Chemical composition of the essential oil and hexane extract of *Salvia chionantha* and their antioxidant and anticholinesterase activities. *Food and Chemical Toxicology*, 48, pp: 3189-3193.
- [12] Gao, J. J., Igalashi, K. and Nukina, M. 1999. Radical scavenging activity of phenylpropanoid glycosides in *Caryopteris incana*, *BiosSci Biotechnol Biochem*, 63(6), pp: 983-988.
- [13] Salta, F. N, Mylona. A., Chiou, A., Boskou, G. and Andrikopoulos, N. K. 2007. Oxidative stability of edible vegetable oils enriched in polyphenols with olive leaf extract. *Food Science and Technology International*, 13(6), pp: 413–421
- [14] Pourali, Manighe. 2015. Active antioxidant packaging and their role in enhancing nutrient shelf life. 23rd National Congress of Food Science and Technology, Islamic Azad University, Quchan Branch. pp:1-8.
- [15] Kumaran, A. and Karunakaran, R. J. 2006. Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of *Coleus aromaticus*. *Food Chemistry*, 97, pp: 109-114.
- [16] Zargari, Ali. 2015. Medicinal Plants, Volume 4, Issue 8, University of Tehran Publications, Tehran, pp: 65-61.
- [17] Oses, J., Fabregat-Vazquez, M., Pedroza-Islas, R., Tomas, S. A., Cruz-Orea, A. and Mate, J. I. 2009. Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *Journal of Food Engineering*, 92, pp: 56-62.
- [18] Rhim, j. W., Lee, S. B., and Hong, S. I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite Films: the effect of clay type. *Journal of food science*, 76, pp: 40-48.
- [19] Byun, Y., Kim Y. T., and Whiteside, S. 2010. Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder, *Journal of Food*

- Technology, Volume 6, Number 1, pp: 38-25.
- [36] Tabari kochaksaraye, Fatemeh., Rezaei, Masoud., Aryayi, Peyman., ana Abdollahi, Mahdi. 2016. Evaluation of some physical and mechanical properties of carboxymethylcellulose and Tragacanth edible film. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, 12(1), pp: 88-97.
- [37] Xu, Y. X., Kim, K. M., Hanna, M. A. and Nag, D. 2005. Chitosan – starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 21(2), pp: 185-192.
- [38] Paluszkiwicz, C., Stodolak, E., Hasik, M., and Blazewicz, M. 2011. FTIR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, pp: 784-788.
- [39] Siripatrawan, U., and Harte, B. R. 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24(8), pp: 770-775.
- [40] Atarés, L., De Jess, C., Talens, P., Chiralt, A. 2010. Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 99, pp: 384–391.
- [41] Laguerre, M., Lecomte, J. & Villeneuve, P. 2007. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, new trends and challenges. *Progress in Lipid Research*, 46(5), pp: 244-282.
- [42] Pan, Y., Zhu, J., Wang, H., Zhang, X., Zhang, Y., He, C., Ji, X. and Li, H. 2007. Antioxidant activity of ethanolic extract of Cortex fraxini and use in peanut oil. *Food Chemistry*, 103(3), pp: 913-918.
- K., Khakpour, M. and Khaksar, R. 2015. Antioxidant and Antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing Zataria multiflora essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, pp: 606-613.
- [30] Oleyayi, Amir., Ghanbarzadrh, Babak., Moayedi, Aliakbar., Poursani, Parisa., and Khatameyan, Masomeh. 2015. Production and investigation of nanostructures and physicochemical properties of biocomposite starch film containing TiO₂ nanoparticles. *Quarterly Journal of Modern Food Technology*, 2(8), pp: 87-101.
- [31] Fabra M. J., Talens P., and Chiralt A. 2009. Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid–beeswax mixtures, *Food Hydrocolloid*. 23 (3), pp: 676–683.
- [32] Wu, H. X., Liu, C. H., Chen, J. G., Chang, P. R., Chen, Y. and Anderson, D. P. 2009. Structure and properties of starch/ zirconium phosphate nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 77, pp: 358-364.
- [33] Fazel, Mohammad., Azizi, Mohammadhussein., Abbasi, Soleyman., and Barzegar, Mohsen. 2012. Study of the effect of Tragacanth, glycerol and oil on properties of the potato starch edible film. *Journal of Food Science and Technology*, 34(9), pp: 97-105.
- [34] Beigzadeh Ghelejlou, S., Esmaili, M., and Almasi H. 2016. Characterization of chitosan–nanoclay bionanocomposite active films containing milk thistle extract. *International Journal of Biological Macromolecules* 86, pp: 613–621
- [35] Panahi, Marziyeh., Barzegar, Hasan., and Hojati, Mohammad. 2017. Production and characterization of edible starch film containing corm gum essential oil. *Journal of Research and Innovation in Food Science and*

Evaluation of physical, structural properties and antioxidant activity of edible film of potato starch, containing zedo gum and *salvia officinalis* essential oil and its effect on the oxidative stability of virgin olive oil

Pirouzifard, M. ^{1*}, Ashrafi Yorghanlu, R. ², Hemmati, H. ³

1. Master of Food Science and Technology, Instructor of Food Industry Department of Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology
M.Pirouzifard2016@yahoo.com
2. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology.
3. Master of Food Science and Technology, Instructor of Food Industry Department of Urmia Girls' Technical School, West Azerbaijan University of Technology.

(Received: 2019/08/30 Accepted: 2020/09/07)

the aim of this study was to investigate some of the physicochemical and antioxidant properties of the active edible film prepared from starch and zedo gum and *salvia officinalis* essential oil and its effect on oxidative stability of olive oil. For this purpose, Edible films based on potato starch were prepared with two variables zedo gum at different levels (0.5%, 1% and 1.5% w/w) and *salvia officinalis* essential oil at three levels (0, 250 and 500 ppm). Spectrophotometric results indicate the formation of CH, CH₂ and CH₃ bonds between starch and zedo gum, as well as aromatic compounds of the essential oil of the *salvia officinalis* (C-H and C=C) bonds. With increasing concentrations of zedo gum and different concentration of *salvia officinalis* essential oil, the film thickness increased and increased the opacity and reduced light transmission rate of the films. Samples containing 1.5% zedo gum and 500 ppm essential oil of *Salvia officinalis* showed the highest thickness and opacity among other samples. As the essential oil concentration increased, the antioxidant properties of the films increased so that the sample containing 1.5% zedo gum and 500 µl of essential oil of the *salvia officinalis* had the highest antioxidant activity of 68.3%. The results of stability test against oxidizing virgin olive oil based on tests such as acid number, peroxide number and thiobarbituric acid showed a significant difference ($P < 0.05$) between essential oil containing 500 ppm with a synthetic antioxidant (TBHQ). Due to its relatively good antioxidant activity, edible film prepared from starch and zedo gum and *salvia officinalis* essential oil plays a positive role in reducing the oxidation process of olive oil and can be a good alternative to the use of synthetic antioxidants.

Keywords: Potato Starch, *Salvia officinalis* essential oil, Virgin Olive Oil, Zedo Gum

* Corresponding Author E-Mail Address: M.Pirouzifard2016@yahoo.com