

## تاثیر پوشش خوراکی کیتوزان با وزن‌های مولکولی و غلظت‌های مختلف بر واکنش‌های اکسایشی مغز پسته

عاطفه مقصودلو\*<sup>۱</sup> و یحیی مقصودلو<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۹۱/۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۲/۴

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد رشته علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

\*مسئول مکاتبه: E-mail: a\_maghsodloo2000@yahoo.com

### چکیده

ایران یکی از بزرگترین تولیدکننده‌ها و صادرکننده‌های پسته در جهان است. در صورت نامساعد بودن شرایط انبار مانی، واکنش‌های نامطلوب باعث افت کیفیت محصول می‌گردد. این پژوهش، به منظور بررسی تاثیر پوشش خوراکی کیتوزان با اوزان مولکولی و غلظت‌های مختلف بر واکنش‌های اکسایشی در مغز پسته رقم اکبری صورت گرفته است. به این منظور با استفاده از استیک اسید ۱٪ (v/v)، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۱/۵٪ (w/v) کیتوزان با وزن مولکولی پایین و متوسط تهیه گردید و مغز پسته‌ها توسط آن محلول‌ها پوشش‌دهی شدند. جهت تهیه گروه کنترل، پوشش‌دهی با آب و محلول استیک اسید ۱٪ انجام شد. مغز پسته‌های پوشش داده شده در کیسه‌های پلی‌اتیلنی بسته‌بندی و شش ماه در دما و رطوبت نسبی اتاق (۲۷-۲۵ °C و ۳۵-۴۵٪) نگهداری شدند. در دوره نگهداری، هر دو هفته یکبار اندازه‌گیری عدد پراکسید و عدد تیوباربیتوریک اسید صورت پذیرفت. نتایج نشان داد کیتوزان به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) سرعت واکنش‌های اکسایشی را در طول دوره نگهداری کاهش داد، اگرچه فعالیت ضد اکسایشی کیتوزان با وزن مولکولی پایین بیشتر از فعالیت ضد اکسایشی کیتوزان با وزن مولکولی متوسط بود؛ همچنین در هر دو وزن مولکولی کیتوزان، با افزایش غلظت، افزایش معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) در اثر ضد اکسایشی آنها مشاهده شد. عدد تیوباربیتوریک اسید مغز پسته‌ها، به دلیل عدم تشکیل ترکیبات ثانویه حاصل از واکنش‌های اکسایشی در این دوره‌ی زمانی، همواره صفر بود. بر اساس یافته‌های این پژوهش، کیتوزان با وزن مولکولی پایین، ماده مناسبی به‌عنوان پوشش خوراکی در پسته می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پوشش کیتوزان، غلظت، فعالیت ضد اکسایشی، مغز پسته، وزن مولکولی

## Effect of chitosan coating with different molecular weights and concentrations on oxidation activity in the pistachio nut

A Maghsoudlou<sup>\*1</sup> and Y Maghsoudlou<sup>2</sup>

Received: April 16, 2012

Accepted: April 24, 2013

<sup>1</sup>MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

<sup>2</sup>Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

\* Corresponding author: Email: a\_maghsoudloo2000@yahoo.com

### Abstract

Iran is one of the largest pistachio producer and exporter in the world. Under unfavorable conditions during storage, pistachio quality will be reduced due to undesirable reactions. This study was conducted to evaluate the influence of chitosan coating with different molecular weights and concentrations on oxidation activity in the Akbary variety of pistachio nuts. Therefore, using acetic acid as 1% (v/v), chitosan with low molecular weight (LMC) and medium molecular weights (MMC) at concentrations of 0.5%, 1% and 1.5% V/W were prepared and pistachios were coated by them. In order to prepare control group, coating was performed with water and acetic acid as 1% V/V. Coated pistachios were packed in polyethylene bags and kept at room temperature and relative humidity (25-27 °C and 35-45%) for six months. Samples were examined every two weeks for peroxide and thiobarbituric acid value during storage. The results showed that during storage, chitosan coating reduced the rate of oxidation significantly ( $P < 0.05$ ). The LMC exhibited higher anti-oxidant activity than MMC and increased concentration correlated with higher antioxidant activity. The thiobarbituric acid value of pistachios was always zero due to non-formation of secondary compounds of oxidation reactions. In this research, LMC was found appropriate edible coating material for pistachio nuts.

**Key words:** Antioxidant activity, Chitosan coating, Concentration, Molecular weight, Pistachio nuts

### مقدمه

پسته یکی از محصولات عمده صادراتی ایران است. در صورت نامساعد بودن شرایط محیطی در مدت انبارمانی، کیفیت و بازارپسندی پسته کاهش می‌یابد (کاشانی‌نژاد و همکاران ۱۳۸۴). از جمله اقداماتی که جهت افزایش عمر انباری پسته و جلوگیری از اکسایش چربی آن صورت می‌گیرد عبارتند از: بسته بندی پسته در فیلم‌های چند لایه، کاغذها با پوشش آلومینیوم، عایق‌های پلیمری، پلاستیک با پوشش آلومینیوم و فیلم‌های متالیزه و همچنین کاهش اکسیژن با استفاده از خلاء یا تزریق گاز ازت و دی اکسید کربن همراه با دمای

پایین و استفاده از پوشش‌های خوراکی (سلطانی‌نژاد ۱۳۸۸). پوشش‌های خوراکی که به صورت لایه نازکی بر روی مواد غذایی از انتقال رطوبت و اکسیژن جلوگیری می‌کند، به منظور جلوگیری از بروز مشکلات دوره‌ی انبارمانی استفاده می‌شوند. این پوشش‌ها می‌توانند توسط مصرف‌کننده خورده شوند (ایران‌منش ۱۳۸۸). با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد کیتوزان و اثرات تغذیه‌ای مفید آن، سازمان غذا و داروی آمریکا، کیتوزان را به عنوان یک افزودنی غذایی تایید کرد (سنیوویسکی و الخطیب ۲۰۰۳). با پوشش دهی پسته توسط ماده‌ی طبیعی کیتوزان که دارای اثرات

و همکاران (۲۰۰۷) و یین تسونگ و همکاران (۲۰۰۸)، مطابقت داشت. ساتیول و همکاران (۲۰۰۷)، از محلول کیتوزان با غلظت ۱٪ وزنی-وزنی در پوشش دهی فیله های بدون پوست ماهی سالمون استفاده کردند، نتایج نشان داد که پوشش کیتوزان اکسایش لیپید فیله ها را بعد از ۸ ماه نگهداری انجمادی به تاخیر انداخت. چانگ و همکاران (۲۰۱۱)، خصوصیات ضد اکسایشی کیتوزان ۱٪ و اثر آن را بر روی کیفیت گوشت ران خوک، در طول مدت نگهداری در دمای یخچال، مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که فعالیت ضد اکسایشی کیتوزان در جلوگیری از افزایش عدد پراکسید، قابلیت به دام انداختن یونهای آهن و قدرت کاهندگی کیتوزان، با آنتی اکسیدانهای تجاری قابل رقابت بود. غوطه وری نمونه های گوشتی در محلول کیتوزان، باعث به تاخیر افتادن افزایش عدد پراکسید و اندیس واکنشگر تیوبار بیتوریک (TBA) <sup>۲</sup> شد. کوئین در سال ۱۹۹۳ نشان داد که با افزایش درجه استیلاسیون کیتوزان و وزن مولکولی، فعالیت ضد اکسایشی کیتوزان و فعالیت به دام انداختن یونهای فلزی در آن کاهش می یابد. کوئین اظهار داشت کیتوزانی که به طور کامل استیله باشد، بیشترین وزن مولکولی را داشته و کمترین فعالیت ضد اکسایشی و به دام انداختن یونهای فلزی را از خود نشان می دهد. یین و همکاران (۲۰۰۲) و زاینگ و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که فعالیت جمع کنندگی رادیکال های آزاد حاصل از تجزیه شدن ملکولهای چربی در کیتوزان با وزن مولکولی پایین، بسیار بیشتر از کیتوزان با وزن مولکولی بالا می باشد. چین و همکاران (۲۰۰۶) اثر وزن مولکولی کیتوزان را بر روی فعالیت ضد اکسایشی آن در آب سیب بررسی کردند. بدین منظور از سه وزن مولکولی پایین، متوسط و بالا و از هر وزن مولکولی پنج غلظت ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ میلی گرم بر میلی لیتر به منظور تهیه سیستم های آبی و کاربرد آن در آب سیب استفاده کردند. فعالیت

تغذیه ای مفید و فراوانی می باشد؛ علاوه بر کاهش سرعت اکسیداسیون چربی پسته، یک محصول غذایی فراسودمند<sup>۱</sup> تولید می گردد که این امر اثرات مثبتی بر صادرات آن بر جا خواهد گذاشت. از جمله ویژگی های کاربردی کیتوزان در صنایع غذایی می توان خاصیت ضد اکسایشی و ضد میکروبی، قابلیت تشکیل فیلم های خوراکی و عوامل بهبود دهنده ی بافت، کنترل واکنش های قهوه ای شدن آنزیمی در میوه ها، شفاف سازی آب میوه ها و بازیافت مواد جامد از ضایعات فرایندهای غذایی را نام برد که همه این ویژگی ها به ساختار کاتیونی آن مرتبط می باشد (موسوی نسب ۱۳۸۹). به طور کلی محلول کیتوزان ماده شفاف و بی رنگی است که طعم خاصی نداشته و معمولاً تاثیر زیادی بر ویژگی های ارگانولپتیکی محصول ایجاد نمی کند (آدالسور و همکاران ۲۰۰۲). در مغز پسته که ۵۳/۵٪ وزن آن را چربی تشکیل می دهد، امکان وقوع واکنش اکسایش خودبخودی و آنزیمی بالا می باشد (کاشانی نژاد ۱۳۸۴). به طور کلی پوشش کیتوزان، با به دام انداختن یونهای فلزی و جلوگیری از تماس اکسیژن با محصول، روند واکنش های اکسایش را کند کرده و با به دام انداختن رادیکالهای آزاد، از پیشرفت آن جلوگیری می کند (زای و همکاران ۲۰۰۱). چین و همکاران (۲۰۰۶) نشان دادند که نانوذرات کیتوزان قادر به جلوگیری از فعالیت رادیکالهای آزاد حاصل از شکستن مولکولهای چربی می باشند. کامیل و همکاران (۲۰۰۲)، تأثیر ضد اکسایشی کیتوزان را بر فیله ماهی بررسی کردند. پیشرفت اکسایش توسط اندیس پراکسید و اندیس تیوبار بیتوریک اسید بیان شد. اندیس پراکسید و تیوبار بیتوریک اسید، در فیله های ماهی حاوی ۲۰۰ ppm کیتوزان، بعد از ۸ روز نگهداری در دمای یخچال به ترتیب تا ۶۱٪ و ۵۲٪ نسبت به نمونه کنترل کاهش یافت. این نتیجه با نتایج حاصل از عمل آنتی اکسیدانهای متداول قابل مقایسه بود و با نتایج ین

<sup>2</sup> -Thiobarbitoric acid<sup>1</sup> -Functional foods

(سیگماآلد ریچ آمریکا) با دو وزن مولکولی پایین (۷۰ کیلو دالتون) و متوسط (۷۵۰ کیلو دالتون) با منشاء پوسته‌ی خرچنگ تهیه شد.

#### تهیه پوشش‌ها و پوشش‌دهی

به منظور تهیه‌ی محلول‌های کیتوزان با غلظت‌های ۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ (وزنی/حجمی) از وزن مولکولی پایین و متوسط، به ترتیب ۵، ۱۰ و ۱۵ پودر کیتوزان به آرامی و در چند مرحله به استیک اسید ۱٪ که بر روی هم زن مغناطیسی قرار داشت اضافه شد. هم‌زدن تا حل شدن تمامی ذرات کیتوزان و شفاف شدن محلول ادامه پیدا کرد. پس از شفاف شدن محلول، به اندازه نصف وزن کیتوزان مصرفی، گلیسرول به محلول اضافه شد و هم‌زدن تا ۱۵ دقیقه دیگر ادامه پیدا کرد. سپس محلول از روی هم‌زن مغناطیسی برداشته شد و به دمای محیط رسید. پس از آن به کمک کاغذ صافی وات من شماره ۳ و پمپ خلا محلول صاف و گازگیری گردید (جیانگ و همکاران، ۲۰۰۵). جهت آماده سازی مغز پسته‌ها، ابتدا پسته‌ها توزین شده و به مدت ۴۰ ثانیه درون محلول کیتوزان غوطه ور شده و خارج شدند. به این منظور غلظت‌های ۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ از هر یک از انواع کیتوزان با وزن‌های مولکولی پایین و متوسط و همچنین اسید استیک ۱٪ استفاده شد. نمونه‌ی شاهد نیز با غوطه‌وری مغز پسته‌ها در آب تهیه گردید. پس از انجام عمل پوشش‌دهی به مدت ۴ ساعت در آون ۴۰ درجه سانتی-گراد خشک شدند (دانگ و همکاران ۲۰۰۴). مغز پسته‌های آماده شده درون کیسه‌های پلی اتیلنی بسته‌بندی و به مدت ۶ ماه در دمای اتاق (۲۵-۲۷ درجه سانتی‌گراد) نگهداری شدند. در مدت نگهداری، هر دو هفته یکبار به صورت تصادفی، بر روی هر تیمار آزمون انجام گردید (توکلی‌پور و همکاران ۱۳۸۷).

#### آزمون‌ها

##### اندیس پراکسید

به منظور تعیین اندیس پراکسید با روش یدومتری، ابتدا محلول‌های اسید استیک-کلروفرم، یدید پتاسیم اشباع

کیتوزان در جمع‌آوری رادیکال سوپراکسید و قدرت به دام انداختن یون‌های فلزی و کاهش عدد پراکسید، در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کیتوزان با وزن مولکولی پایین، بیشترین اثر ضد اکسایشی را داشته و با افزایش وزن مولکولی، اثر ضد اکسایشی آن کاهش یافت. همچنین با افزایش غلظت کیتوزان اثر ضد اکسایشی آن افزایش پیدا کرد. تومیدار و همکاران (۲۰۰۹) اعلام کردند که به طور کلی مولکول‌های کیتوزان با جمع‌آوری و به دام اندازی رادیکال‌های هیدروکسیل، از اکسیداسیون لیپیدها جلوگیری می‌کنند. در این بررسی، فعالیت ضد اکسایشی کیتوزان با وزن‌های مولکولی ۲/۸، ۱۷، ۳۳/۵، ۶۲/۶، ۸۷/۷، ۶۰۴، ۹۳۱ کیلو دالتون با هم مقایسه شد. نتایج نشان داد کیتوزان‌هایی که وزن مولکولی پایین داشتند، یعنی همه به غیر از وزن‌های مولکولی ۶۰۴ و ۹۳۱ کیلو دالتون، در جمع‌آوری رادیکال‌های هیدروکسیل مؤثرتر بودند. با توجه به ویژگی آنتی‌اکسیدانی کیتوزان، هدف از انجام این پژوهش بررسی اثر اوزان مولکولی و غلظت‌های مختلف پوشش خوراکی کیتوزان بر روند واکنش‌های اکسایشی مغز پسته است تا پوشش مناسب برای مغز پسته پیشنهاد گردد.

#### مواد و روش‌ها

##### مواد و محلول‌های شیمیایی

مواد شیمیایی مصرفی برای انجام آزمایشات در این تحقیق شامل دی اتیل اتر، استیک اسید، کلروفرم، گلیسرول، یدیدپتاسیم، نشاسته، تیترازول تیوسولفات سدیم، پودر TBA، بوتانول بود. کلیه مواد شیمیایی مصرفی در این پژوهش دارای مارک تجاری مرک بودند.

پسته رقم اکبری (رقم متداول و تجاری کشور) از مرکز تولید پسته در رفسنجان، زیر نظر جهاد کشاورزی خریداری شد. پوسته‌ی استخوانی پسته جداسازی و مغزهای سالم انتخاب گردیدند. پودر کیتوزان

در هفته‌های مختلف با هم مقایسه شد. حالت دوم، مقدار کمی صفت مورد نظر مربوط به تیمارهای مختلف در هر هفته باهم مقایسه شدند. در رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده گردید. در ضمن برای کاهش خطا، آزمایشات در ۳ تکرار انجام شد (فرهوش و همکاران ۲۰۰۸)؛ هر تکرار شامل هشت نمونه شاهد، نمونه حاوی پوشش استیک اسید ۱٪ حجمی/حجمی، نمونه‌های حاوی غلظت‌های ۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ وزنی/حجمی از پوشش کیتوزان با وزن مولکولی پایین، نمونه‌های حاوی غلظت‌های ۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ وزنی/حجمی از پوشش کیتوزان با وزن مولکولی متوسط بود.

## نتایج و بحث

به منظور بررسی بهتر داده‌ها، تیمارهای مورد نظر با علائم اختصاری زیر مشخص می‌شوند: نمونه‌ی شاهد، AA (نمونه حاوی پوشش استیک اسید ۱٪ حجمی/حجمی)؛ L-۰/۵، L-۱ و L-۱/۵ (نمونه حاوی پوشش کیتوزان با وزن مولکولی پایین و به ترتیب غلظت‌های ۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ وزنی/حجمی)؛ M-۰/۵، M-۱ و M-۱/۵ (نمونه حاوی پوشش کیتوزان با وزن مولکولی متوسط و به ترتیب غلظت‌های ۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ وزنی/حجمی).

### اندیس پراکسید

با توجه به اینکه حدود ۵۳/۵٪ از وزن پسته را چربی تشکیل می‌دهد و از این مقدار چربی، ۷۰-۵۶٪ آن اسید چرب تک غیراشباعی (اولئیک اسید) و ۲۱-۱۸٪ آن اسید چرب دو غیراشباعی (لینولئیک اسید) می‌باشد (کشته ۲۰۰۲)، این محصول آمادگی زیادی برای اکسایش دارد. اثر پوشش خوراکی کیتوزان بر روند تغییرات اندیس پراکسید مغز پسته‌ها در طول شش ماه نگهداری، در شکل ۱ بر اساس مقدار اکی‌والان اکسیژن در کیلوگرم روغن پسته نشان داده شده است. همانطور که مشخص است در طول دوره نگهداری، روند تغییرات عدد

شده، نشاسته ۱٪ و تیوسولفات ۰/۱ نرمال تهیه گردید و روغن مغز پسته‌ها به روش سرد، در تاریکی و با استفاده از حلال دی اتیل اتر استخراج شد (وانهانن و همکاران ۲۰۰۶). در نهایت اندیس پراکسید (بر حسب میلی‌اکی‌والان پراکسید در ۱۰۰۰ گرم روغن) با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید (فرهوش و همکاران ۲۰۰۸).

$$\text{عدد پراکسید} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 1000}{m}$$

$V_2$  عدد تیترا در نمونه،  $V_1$  عدد تیترا در شاهد،  $N$  نرمالیت تیوسولفات سدیم و  $m$  وزن نمونه بر حسب گرم می‌باشد.

### اندیس TBA

اندیس TBA طبق روش استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۴۹۴ (برگرفته از روش AOCs (۲۰۰۹)) اندازه‌گیری شد و با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید:

$$TBA = \frac{50 \times (A - B)}{m}$$

که در آن  $A$  میزان جذب محلول آزمایش،  $B$  میزان جذب شاهد واکنشگر و  $m$  وزن نمونه بر حسب گرم می‌باشد.

عدد ۵۰ در فرمول یک ضریب معتبر می‌باشد (استاندارد ملی ایران شماره‌ی ۱۰۴۹۴ و AOCs (۲۰۰۹))

### آنالیز آماری

آزمایشات در قالب فاکتوریل به صورت طرح کاملاً تصادفی انجام شد و داده‌های حاصله مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند. پس از تجزیه واریانس، مقایسه میانگین‌ها بر صفت‌های مورد بررسی با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح  $\alpha = 0/05$  توسط نرم افزار SAS صورت پذیرفت. برای هر صفت، میانگین‌ها در دو حالت با یکدیگر مقایسه شدند، حالت اول روند تغییرات صفت مورد بررسی در هریک از تیمارها به طور جداگانه، از ابتدا تا انتهای دوره‌ی نگهداری بررسی گردید و مقدار کمی آن

مدت ۳ ماه نگهداری کردند. در پایان دوره نگهداری عدد پراکسید روغن پسته ۲۳ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم بود. اختلاف در نتایج به دلیل تفاوت در رطوبت نسبی محیط بوده است؛ همچنین می‌توان وجود یا عدم وجود بسته بندی پلی اتیلنی در اطراف پسته را دلیل دیگری برای این عدم تطابق در نتایج در نظر گرفت. در کل دوره نگهداری، همواره بیشترین مقدار عدد پراکسید مربوط به تیمارهای فاقد کیتوزان بود. این نتایج بیانگر اثر مانع‌کنندگی پوشش کیتوزان از نفوذ اکسیژن و رطوبت به بافت مغز پسته و خاصیت ضد اکسایشی آن می‌باشد که با نتایج زای و همکاران (۲۰۰۱)، کامیل و همکاران (۲۰۰۲)، ساتیول و همکاران (۲۰۰۷)، چانگ و چن (۲۰۱۰)، مطابقت داشت. کیتوزان از د-استیلاسیون مولکولهای کیتین تشکیل می‌شود. زنجیره‌های کیتوزان که حاوی مولکولهای گلوکز آمین و N-استیل گلوکز آمین می‌باشند، با پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر اتصال پیدا می‌کنند (موسوی‌نسب ۱۳۸۹). حضور مکانهای فعال و شبکه‌هایی که توسط پیوندهای هیدروژنی در بین زنجیره‌ها ایجاد می‌شود، باعث به دام افتادن رادیکالهای آزاد حاصل از مراحل اولیه‌ی واکنش‌های اکسایشی شده و از پیشرفت این واکنش‌ها جلوگیری می‌کند. همچنین کیتوزان با ساختار شبکه‌ای و توانایی به دام انداختن فلزات باعث به دام افتادن کاتالیزورهای این واکنش، به ویژه یونهای فلزی می‌گردد. با محبوس شدن این کاتالیزورها درون شبکه‌ی کیتوزانی، سرعت واکنش‌های اکسایشی کاهش می‌یابد. از طرفی پوشش کیتوزان بر روی مغز پسته به عنوان یک سد، مانع از نفوذ رطوبت، اکسیژن و سایر کاتالیزورها به بافت پسته شده و با محافظت مغز پسته در مقابل انواع پراکسیدانها، سرعت واکنش‌های اکسایش را کند می‌کند (سینویکی و الخطیب ۲۰۰۳).

**اثر وزن مولکولی کیتوزان بر ویژگی آنتی‌اکسیدانی**  
در اوایل دوره‌ی نگهداری اختلاف معنی داری بین عدد پراکسید تیمارهای پوشش دهی شده با کیتوزان دیده

پراکسید تمامی تیمارها افزایشی بود به طوری که در تمامی تیمارها عدد پراکسید در اولین نمونه برداری کمترین مقدار و در آخرین نمونه برداری بیشترین مقدار را داشت و اعداد پراکسید مربوط به هر نمونه برداری با یکدیگر اختلاف معنی‌دار داشتند. در اواسط دوره نگهداری یک جهش در عدد پراکسید نمونه‌های فاقد پوشش کیتوزان مشاهده شد که در نمونه‌های پوشش دهی شده وجود نداشت. در پایان دوره نگهداری، مقدار عدد پراکسید در نمونه‌های فاقد کیتوزان به حدود ۱۶ میلی‌اکی‌والان در کیلوگرم رسید. رسیدن عدد پراکسید به این مقدار را می‌توان به میزان بالای اسیدهای چرب تک اشباعی و دواشباعی در مغز پسته، حضور پراکسیدانها از جمله اکسیژن و رطوبت موجود در هوای درون بسته‌بندی و احتمالاً وجود یونهای فلزی نسبت داد. همچنین در تمامی تیمارها، مغز پسته‌ها فاقد پوشش استخوانی بودند. وجود پوشش سخت استخوانی در اطراف مغز پسته، تا حدودی به عنوان مانع در مقابل نفوذ رطوبت، اکسیژن و یونهای فلزی به بافت مغز عمل کرده و سرعت واکنش‌های اکسایشی را کاهش می‌دهد (سلطانی‌نژاد ۱۳۸۸). بنابراین عدم حضور این پوشش باعث بیشتر شدن سرعت واکنش‌های اکسایشی در مغز پسته گردید. نتیجه بدست آمده با نتایج کار مکزیس (۲۰۰۹) قابل مقایسه بود. ایشان مغز گردو را در کیسه‌های پلی‌اتیلنی بسته بندی کرده و به مدت چهارده ماه در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری کردند. در پایان دوره نگهداری میزان عدد پراکسید به ۳۲ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم و در پایان ماه ششم به ۱۵ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم رسید. چربی مغز گردو حدود ۶۵٪ می‌باشد (مکزیس، ۲۰۰۹)؛ بیشتر بودن میزان چربی مغز گردو نسبت به مغز پسته، پایین تر بودن دمای نگهداری را در این مورد جبران می‌کند. نتیجه پژوهش حاضر با نتایج توکلی‌پور و همکاران (۱۳۸۷ الف) مطابقت نداشت. آنها پسته را با پوسته‌ی سخت آن و بدون بسته بندی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۸٪ به

د- استیل‌اسیون مولکول‌های کیتوزان، گروه استیل بیشتری از مولکولها جدا شده و گروه‌های کربوکسیل و آمین آزاد آن افزایش می‌یابد. بنابراین شرایط برای واکنش با رادیکال‌های آزاد مناسب‌تر می‌گردد (چین و همکاران ۲۰۰۶). یونهای فلزی به ویژه آهن و مس با گروه کربوکسیل در کربن شماره ۶ و گروه آمینی آزاد در کربن شماره ۲ مولکول کیتوزان واکنش داده و به دام می‌افتند (ین و همکاران ۲۰۰۸). طبق اظهارات کوئین در سال ۱۹۹۳، با افزایش درجه استیل‌اسیون و وزن مولکولی کیتوزان، توانایی آن در به دام انداختن یونهای فلزی کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش درجه د- استیل‌اسیون کیتوزان و در نتیجه کاهش وزن مولکولی آن، توانایی به دام انداختن یونهای فلزی در آن افزایش پیدا می‌کند (ین و همکاران ۲۰۰۸). تومیدا و همکاران (۲۰۰۹) و ین و همکاران (۲۰۰۲) دلیل بیشتر بودن اثر آنتی‌اکسیدانی کیتوزان با وزن مولکولی پایین را به باندهای هیدروژنی درون مولکولی کیتوزان نسبت دادند. آنها اظهار داشتند که کیتوزان‌های با وزن مولکولی متوسط و بالا دارای ساختار فشرده‌تر و باندهای هیدروژنی درون مولکولی مستحکم‌تری هستند. قوی بودن باندهای هیدروژنی درون مولکولی، واکنش پذیری رادیکال‌های آزاد را با گروه‌های آمینی کاهش می‌دهد. در حالی که کیتوزان با وزن مولکولی پایین، دارای باندهای هیدروژنی ضعیف‌تری بوده و از این رو واکنش‌پذیری گروه‌های آمینی با رادیکال‌های آزاد افزایش می‌یابد.

#### اثر غلظت کیتوزان بر ویژگی ضد اکسایشی

همانطور که در شکل ۱ مشخص است، نمونه‌های پوشش داده شده با غلظت‌های بالاتر کیتوزان، نسبت به نمونه‌هایی که با غلظت پایین‌تر همان وزن مولکولی پوشش‌دهی شده بودند، عدد پراکسید کمتری داشته‌اند. این مساله بیانگر آن است که با افزایش غلظت کیتوزان اثر ضد اکسایشی آن افزایش پیدا می‌کند. این نتیجه با نتایج لین و جو (۲۰۰۴) و چین و همکاران (۲۰۰۶) و ین

نشد، اما به تدریج با گذشت زمان اختلاف بین آنها معنی دار شد. در مراحل آخر دوره‌ی نگهداری این تفاوتها به وضوح قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۱). از اواسط دوره نگهداری یعنی هفته چهاردهم تا آخرین مرحله نگهداری یعنی هفته بیست و چهارم، بیشترین مقدار عدد پراکسید مربوط به  $M-0/5$  بود و بعد از آن به ترتیب در تیمارهای  $M-1$ ،  $L-0/5$ ،  $M-1/5$ ،  $L-1$  و  $L-1/5$  مقدار عدد پراکسید کاهش یافت. همانطور که در شکل ۱ نیز مشخص است، در نیمه دوم دوره نگهداری اختلاف بین همه‌ی آنها جز  $M-1/5$  و  $L-0/5$  معنی دار بود. در هفته چهاردهم، شانزدهم و هیجدهم اختلاف معنی داری بین  $L-1$  و  $L-1/5$  مشاهده نشد، اما با گذشت زمان و افزایش عدد پراکسید، اختلاف بین آنها آشکار و معنی‌دار گردید. همانطور که مشخص است کمترین اثر ضد اکسایشی مربوط به  $M-0/5$  و بیشترین اثر ضد اکسایشی مربوط به  $L-1/5$  بوده است. بنابراین کیتوزان با وزن مولکولی پایین، اثر ضد اکسایشی بیشتری نسبت به کیتوزان با وزن مولکولی متوسط دارد. پایین‌تر بودن میزان عدد پراکسید در نمونه‌های پوشش‌دهی شده با کیتوزان با وزن مولکولی پایین، نسبت به عدد پراکسید نمونه‌های پوشش‌دهی شده با همان غلظت از کیتوزان اما با وزن مولکولی متوسط، بیانگر این موضوع می‌باشد. این نتیجه با نتایج ین و همکاران (۲۰۰۲)، زاینگ و همکاران (۲۰۰۵) و تومیدا و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد. در تمامی این پژوهش‌ها مشخص شد که با کاهش وزن مولکولی کیتوزان، اثر آن در به دام انداختن رادیکال‌های آزاد حاصل از تجزیه‌ی چربی، رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید و رادیکال‌های ۲-دی فنیل ۱-اپیکریل هیدرازیل (DPPH) افزایش می‌یابد. به بیان ساده تر کیتوزان با وزن مولکولی پایین‌تر، با قدرت بیشتری از پیشرفت واکنش‌های اکسایشی جلوگیری می‌کند. دلیل این مساله را می‌توان به میزان درجه‌ی د- استیل‌اسیون و گروه‌های آمینی آزاد نسبت داد. با افزایش درجه‌ی

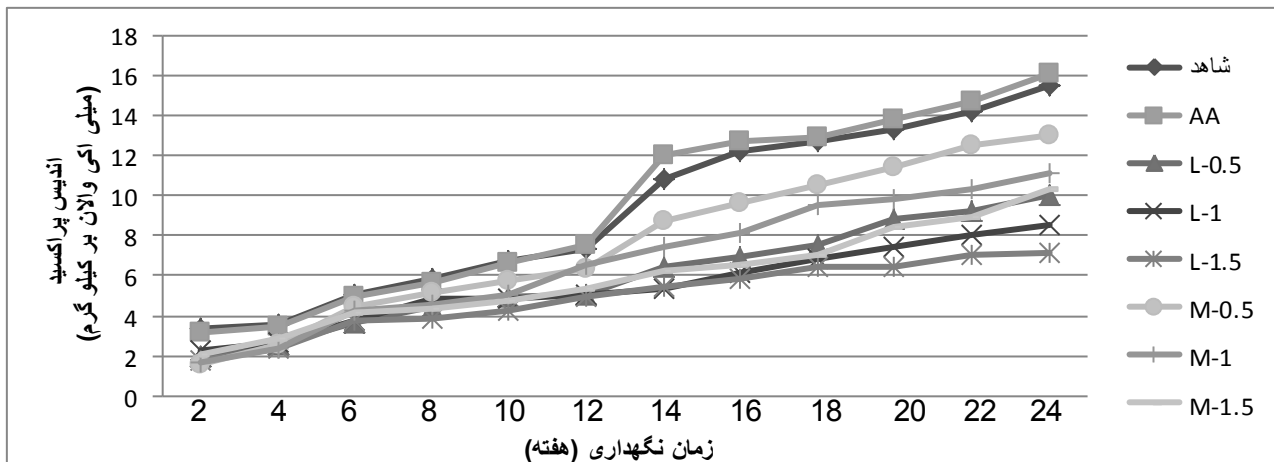
و همکاران (۲۰۰۸) مطابقت دارد. با توجه به ساختار کیتوزان و طبق اظهارات لین و جو (۲۰۰۴) و چین و همکاران (۲۰۰۶) و یین و همکاران (۲۰۰۸)، با افزایش غلظت کیتوزان، مکانهای فعال جهت واکنش با رادیکالهای آزاد افزایش پیدا کرده و تعداد بیشتری از رادیکالهای تشکیل شده در طی واکنشهای اکسایشی مهار می‌گردد، به این ترتیب با شدت بیشتری از پیشرفت واکنشهای اکسایشی جلوگیری به عمل می‌آید (یین و همکاران ۲۰۰۷). همچنین با افزایش تعداد مولکولهای کیتوزان در یک حجم مشخص از آن، تعداد گروههای کربوکسیل و آمین آزاد افزایش یافته و به همین دلیل تعداد بیشتری یون فلزی توسط مولکولهای کیتوزان به دام انداخته می‌شود. همانطور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، در طول دوره نگهداری عدد پراکسید نمونه‌ی حاوی بیشترین غلظت کیتوزان با وزن مولکولی متوسط اختلاف معنی داری با عدد پراکسید نمونه‌ی حاوی کمترین غلظت کیتوزان با وزن مولکولی پایین، وجود نداشت. این مسئله بیانگر آن است که این دو تیمار اثر ضد اکسایشی یکسانی را از خود نشان می‌دهند. اگرچه انتظار می‌رود کیتوزان با وزن مولکولی متوسط اثر ضد اکسایشی کمتری نسبت به کیتوزان با وزن مولکولی پایین از خود نشان بدهد (زاینگ و همکاران ۲۰۰۵)، اما با توجه به اینکه در این دو تیمار، کیتوزان با وزن مولکولی متوسط دارای غلظت ۱/۵٪ و کیتوزان با وزن مولکولی پایین دارای غلظت ۰/۵٪ بوده است؛ بالاتر بودن غلظت کیتوزان با وزن مولکولی متوسط، جبران کننده‌ی پایین بودن درجه د-

استیلاسیون آن شده و اثر ضد اکسایشی این دو تیمار مشابه هم گردیده است. در تمام دوره نگهداری اختلاف معنی داری بین عدد پراکسید نمونه‌های پوشش دهی شده با استیک اسید ۱٪ با عدد پراکسید نمونه‌های شاهد مشاهده نگردید؛ بنابراین استیک اسید ۱٪ ویژگی ضد اکسایشی نداشته است. بنابراین در تمامی تیمارهای پوشش دهی شده با محلول کیتوزان، اثر ضد اکسایشی پوشش به طور کامل مربوط به خود کیتوزان بوده و محلول استیک اسید ۱٪ که به عنوان حلال، برای آماده سازی محلول کیتوزان مورد استفاده قرار گرفته بود، نقشی در فعالیت ضد اکسایشی آن نداشته است.

#### اندیس TBA

در اثر واکنش اسید تیوباریتوریک با مالون آلدئید، رنگ قرمزی تولید می‌شود که با دستگاه طیف سنج نوری اندازه گیری می‌گردد. مالون دی آلدئید محصول ثانویه واکنش‌های اکسایشی می‌باشد (فرهوش و همکاران ۲۰۰۸). در این پژوهش در طول دوره نگهداری مقدار اندیس تیوباریتوریک اسید همه تیمارها همواره صفر بوده و هیچگونه تغییری در آن مشاهده نشد. این مساله بیانگر این است که حتی در روزهای آخر دوره نگهداری نیز محصولات ثانویه تشکیل نشد (مکزیس و همکاران ۲۰۰۹). با توجه به اثر ضد اکسایشی کیتوزان، انتظار می‌رود چنانچه با گذشت زمان و پیشرفت واکنش‌های اکسایشی ترکیبات ثانویه تشکیل گردد، در نمونه‌های حاوی پوشش کیتوزان این مساله به تاخیر بیافتد.





شکل ۱- تغییرات اندیس پراکسید مغز پسته ها در طول شش ماه نگهداری (نمونه برداری هر دو هفته یک بار)

(به دلیل زیاد بودن تعداد حروف معنی داری و ایجاد اختلال در بررسی روند تغییرات، از ذکر آنها خودداری شد؛ توضیحات لازم جهت مشخص شدن معنی دار یا غیر معنی دار بودن اختلاف ها در متن آمده است)

### نتیجه‌گیری کلی

پوشش کیتوزان با اثر ضد اکسایشی خود از افزایش عدد پراکسید در پسته جلوگیری کرد. کیتوزان با وزن مولکولی پایین به دلیل داشتن گروه‌های آمینی آزاد بیشتر، اثر ضد اکسایشی بیشتری از خود نشان داد. همچنین در هر دو وزن مولکولی کیتوزان، با افزایش غلظت، به دلیل افزایش توانایی آنها در به دام انداختن رادیکالهای آزاد و یون‌های فلزی، اثر ضد اکسایشی آن افزایش پیدا کرد. عدد تیوباربیتوریک اسید مغز پسته‌ها، به دلیل عدم تشکیل محصولات ثانویه حاصل از واکنش‌های اکسایشی، در کل دوره نگهداری صفر بود. ویژگی ضد اکسایشی غلظت‌های بیشتر کیتوزان با وزن مولکولی متوسط و غلظت‌های کمتر کیتوزان با

وزن مولکولی پایین اختلاف معنی‌داری بایکدیگر نداشتند. بر اساس یافته‌های این پژوهش، کیتوزان با وزن مولکولی پایین، ماده مناسبی به‌عنوان پوشش خوراکی در پسته می باشد. همچنین با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی می‌توان مناسب ترین غلظت کیتوزان با وزن مولکولی پایین برای پوشش‌دهی مغز پسته را، ۱٪ در نظر گرفت. انتظار می‌رود با استفاده از نتایج این تحقیق، به کمک یک ماده‌ی طبیعی با اثرات سلامتی بخش فراوان، بتوان تا حد زیادی مشکلات مربوط به افت کیفیت ناشی از واکنش‌های اکسایشی را در محصول ارزشمندی همچون پسته کاهش داد و یک محصول غذایی فراسودمند تولید کرد.

### منابع مورد استفاده

- ایران‌منش م، ۱۳۸۸. پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی، نشریه بسته بندی، شماره ۴۸، ص ۲۷-۳۲.
- توکلی پور ح، بصیری ع، کلباسی اشتری ا، (الف) ۱۳۸۷. اثرات دما و رطوبت نسبی محیط انبار بر روی شاخص‌های کیفی پسته در طول دوره‌ی انبارمانی، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، شماره ۴، ص ۵۷-۵۹.
- توکلی پور ح، بصیری ع، کلباسی اشتری ا، (ب) ۱۳۸۷. اثر پارامترهای خشک کردن بر شاخص‌های کیفی پسته دامغان و تعیین ضرایب نفوذ موثر در شرایط بهینه این فرآیند، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، شماره ۴، ص ۴۷-۵۶.

- حسینی ز، ۱۳۷۳. روش‌های متداول در تجزیه مواد غذایی، انتشارات دانشگاه شیراز، ص ۲۱۰.
- سلطانی‌نژاد م، ۱۳۸۸. اثر دما، کاربرد آنتی‌اکسیدان و نوع بسته‌بندی روی ماندگاری پسته تازه. پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشکده باغبانی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ص ۶۹.
- کاشانی‌نژاد م، مرتضوی س، سیف‌کردی ع، مقصودلو ی، ۱۳۸۴. بررسی تاثیر متغیرهای خشک کردن بر خصوصیات کیفی پسته رقم اوحدی، مجله علوم کشاورزی ایران، شماره ۵، ص ۱۰۷۵.
- موسوی نسب س، ۱۳۸۹. تولید هیدروکلونید کیتوزان از پوسته میگو و بررسی امکان استفاده از آن جهت افزایش ماندگاری میگوی منجمد، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، علوم و صنایع غذایی.
- AOCS, 2009. Official methods and recommended practices of the American oil chemistry society. Sampling and analysis of commercial fats and oils, Cd 19-90. 2-Thiobarbituric Acid Value. IL:USA.
- Alsalvar C, Shahidi F and Quantick P, 2002. Food and health applications of marine nutraceuticals: a Review. Sea food – Quality, Technology and Nutraceutical Applications, 26: 186–189.
- Chang H, Chen Y and Tan FJ, 2011. Antioxidative properties of a chitosan–glucose Maillard reaction product and its effect on pork qualities during refrigerated storage. Food Chemistry, 124: 589–595.
- Chien P, Sheu F and Lin H, 2007. Coating citrus (*Murcott tangor*) fruit with low molecular weight chitosan increases postharvest quality and shelf life. Food Chemistry, 100: 1160–1164.
- Chien P, Sheu F and Yang F, 2005. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. Journal of Food Engineering, 78: 225–229.
- Chien P, Sheu, F and Yang F, 2006. Effect of molecular weight of chitosans on their antioxidative activities in apple juice. Food Chemistry, 102: 1192–1198.
- Dong H, Cheng L, Tan J, Zheng, K and Jiang Y, 2004. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of peeled litchi fruit. Journal of Food Engineering, 64: 355–358.
- Farhoosh R, Tavakoli J and Haddad Khodaparast M H, 2008. Chemical Composition and Oxidative Stability of Kernel Oils from Two Current Subspecies of *Pistacia atlantica* in Iran. Journal of the American Oil Chemists' Society, 85:723–729.
- Jiang Y and Jiang W, 2005. Effects of chitosan coating on shelf life of cold-stored litchi fruit at ambient temperature. LWT, 38: 757–761.
- Kamil J, Jeon YJ and Shahidi F, 2002. Antioxidative activity of chitosans of different viscosity in cooked comminuted flesh of herring (*Clupea harengus*). Food Chemistry, 79: 69–77.
- Kong M, Guang Chen X, Xing K and Jin Park H, 2010. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. International Journal of Food Microbiology, 144: 51–63.
- Koshteh K, 2002. Global pistachio production and marketing challenges. Food Research International, 25: 126–134.
- Lin H Y and Chou C, 2004. Antioxidative activities of water-soluble disaccharide chitosan derivatives. Food Research International, 37: 883–889.
- Mexis S F, Badeka AV, Riganakos K A, Karakostas K X and Kontominas M G, 2009. Effect of packaging and storage conditions on quality of shelled walnuts. Food Control, 20: 743–751.
- Sathivel S, Liu Q, Huang J and Prinyawiwatkul W, 2007. The influence of chitosan glazing on the quality of skinless pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) fillets during frozen storage. Journal of Food Engineering, 83: 366–373.
- Synowiecki J and Al-khateeb N, 2003. Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. LWT-Food science and Technology, 43: 14–5171.
- Tomida H, Fujii T, Furutani N, Michihara A, Yasufuka T, Akasaki K, Maruyama T, Otagiri M, Gebicki M and Anraku M, 2009. Antioxidant properties of some different molecular weight chitosans. Carbohydrate Research, 344: 1690–1696.
- Vanhanen L P and Savage G P, 2006. The use of peroxide value as a measure of quality for walnut flour stored at five different temperatures using three different types of packaging. Food Chemistry, 99: 64–69.

- Xing R, Liu S, Guo Z, Yu H, Wang P, Li C, Li Z and Li P, 2005. Relevance of molecular weight of chitosan and its derivatives and their antioxidant activities in vitro. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13: 1573– 1577.
- Yen M T and Yang J H, 2008. Antioxidant properties of chitosan from crab shells. *Carbohydrate Polymer*, 74: 840-844.
- Xie W, Xu P and Liu Q, 2001. Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives. *Food Chemistry*, 64: 69-77.
- Yen M T, Tseng Y H, Li R C and Mau J L, 2007. Antioxidant properties of fungal chitosan from shiitake stipes. *LWT–Food Science and Technology*, 40: 255–261.
- Yin X Q, Lin Q, Zhang Q and Yang L C, 2002. Reactive oxygen scavenging activity of chitosan and its metal complexes. *Carbohydrate Polymer*, 45: 481-49.