

بررسی تشکیل دایان‌های مزدوج و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک به‌عنوان معیاری از پیش‌بینی پایداری اکسایشی بادام

مرضیه رئیسی^{۱*}، محمد قربانی^۲، علی‌رضا صادقی ماهونک^۲ و مهدی کاشانی نژاد^۲

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱/۱۶

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

* مسئول مکاتبه: Email: raisi_marzi@yahoo.com

چکیده

عمر ماندگاری بادام به طور عمده بدلیل اکسایش چربی‌ها محدود می‌شود و میزان پیشرفت این واکنش را می‌توان عامل تعیین‌کننده در عمرماندگاری بادام در نظر گرفت. در این پژوهش پایداری اکسایشی بادام در دو شکل مغز و پودر در شرایط واقعی یعنی در دمای محیط و تاریک و در شرایط تسریع یافته یعنی در دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد بمدت ۱۰ ماه با سنجش شاخص‌های دایان مزدوج (CDV) و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک (TBARS) بررسی شد. با استفاده از معادله آرنیوس به‌دست آمده از شرایط تسریع یافته، عمر نگهداری (پایداری اکسایشی) محصول نگهداری شده در شرایط محیطی پیش‌بینی شد. بیشترین ثابت سرعت تشکیل دایان مزدوج و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک برای پودر بادام در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و کمترین مقدار برای مغز بادام در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. بیشترین و کمترین انرژی فعال‌سازی به‌ترتیب برای تشکیل دایان مزدوج (۵۷/۱۱ کیلوژول بر مول درجه‌کلوین) و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک (۲۴/۳۷ کیلو ژول بر مول درجه کلوین) در پودر بادام تعیین شد. همچنین بالاترین فاکتور تسریع به‌ازای ۱۰ درجه سانتی‌گراد تغییر دما (Q₁₀) برای تشکیل دایان مزدوج، ۱/۸۶ و کمترین مقدار برای مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک، ۱/۳، هر دو برای پودر بادام حاصل شد. طبق نتایج میانگین خطای پیش‌بینی پایداری اکسایشی مغز و پودر بادام به‌ترتیب ۱۲ و ۶ درصد برای عدد دایان مزدوج و ۱۵ و ۲۰ درصد برای شاخص مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک حاصل شد. بنابراین با استفاده از اعداد دایان مزدوج و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک به دقت می‌توان عمرماندگاری محصول در شرایط عادی را تخمین زد.

واژگان کلیدی: آزمون تسریع یافته، بادام، عدد دایان مزدوج، عمرماندگاری، مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک

مقدمه

جنس *Prunus* می‌باشد (احمد، ۲۰۱۰). بادام سرشار از ویتامین E، منگنز، منیزیم، مس، فسفر، فیبر، ریبوفلاوین، اسیدهای چرب اشباع نشده و پروتئین می‌باشد. همچنین

بادام با نام علمی *Prunus amygdalus* متعلق به خانواده‌ی *Rosaceae*، زیرخانواده‌ی *Pronoideae* و

زمانی منظم آزمایش شده و عامل تغییر ماهیت ثبت می‌شود. این آزمایشات بسیار وقت گیر و پرهزینه هستند، به همین دلیل در آزمون تسریع یافته که روشی برای کاهش زمان طولانی آزمایش است، پایداری محصول در شرایط شدید انبارداری (دما یا رطوبت نسبی بالا) اندازه گیری می‌شود و داده‌های حاصل از شرایط تسریع شده به شرایط انبارداری واقعی تعمیم و عمرماندگاری محصول تخمین زده می‌شود (هرناندز و جیاسین، ۱۹۹۸). اکسایش چربی‌ها به شدت وابسته به دمای نگهداری است. به‌طور معمول، عمر مفید آجیل‌ها با درجه حرارت نگهداری رابطه‌ای معکوس دارد. بنابراین، درجه حرارت بالا می‌تواند برای سرعت بخشیدن به واکنش اکسایش در این محصولات، مورد استفاده قرار گیرد (یانگ و همکاران، ۲۰۱۳). محققان زیادی از جمله لی و کروچتا (۲۰۰۲)، صداقت (۲۰۱۰)، داداتریا و همکاران (۲۰۰۷)، راثو و همکاران (۲۰۱۲)، گارسیا-گارسیا و همکاران (۲۰۰۸)، هوگ و همکاران (۲۰۰۶)، لوفون و همکاران (۲۰۱۰)، گومز-آلونسو و همکاران (۲۰۰۴a, b) و مانزوکو و همکاران (۲۰۱۲) از آزمون تسریع یافته و معادله آرنیوس به‌منظور تخمین عمر ماندگاری محصولات مختلف استفاده کردند. هدف از این پژوهش بررسی روند اکسایش در مغز و پودر بادام تحت شرایط تسریع یافته توسط محصولات اولیه و ثانویه اکسیداسیون می‌باشد و استفاده از این داده‌ها برای پیش-بینی عمر ماندگاری بادام در شرایط محیطی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش ۴۰ کیلوگرم بادام رقم مامایی (*Prunus amygdolus Batsch cv. Mamaei*) با هماهنگی مرکز جهاد کشاورزی شهرستان شهرکرد، در اواخر شهریور از درختان نزدیک به هم یکی از باغهای زیر نظر جهاد کشاورزی این شهرستان، تهیه شد. بادام به صورت دستی برداشت و سپس پوست سبز آن جدا گردید. بادام پوست‌کنده قبل از نگهداری در مقابل جریان طبیعی هوا

بادام یک منبع عالی از آلفاتوکوفرول می‌باشد، علاوه بر این ترکیباتی پلی فنلی نیز در بادام شناسایی شده‌اند که دارای خواص آنتی اکسیدانی می‌باشند (چن و همکاران، ۲۰۰۶). فساد و تخریب آجیل‌ها از جمله بادام همانند محصولاتی که چربی زیادی دارند تا حد زیادی مربوط به اکسایش چربی‌ها می‌باشد. بادام با داشتن ۴۵/۹ تا ۶۱/۷ درصد چربی مستعد به اکسایش و فساد می‌باشد (مهران و فیلسوف، ۱۹۷۴). اکسایش توسط عوامل فیزیکی و شیمیایی مانند درجه حرارت، درجه غیر اشباعیت، فعالیت آبی، نور و فلزات واسطه رخ می‌دهد و از نظر مصرف‌کننده ظاهر، پذیرش حسی، ایمنی محصول و همچنین ارزش غذایی آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد (برانسموپ و همکاران، ۲۰۰۳). کیفیت بادام نگهداری شده به رطوبت دانه، درجه حرارت نگهداری، رطوبت نسبی، سطح اکسیژن، بسته‌بندی و فرم آجیل نگهداری شده (همراه با پوسته، پوست‌کنده، بو داده، و غیره) بستگی دارد (کازانتیزس و همکاران، ۲۰۰۳). محتوای توکوفرول، مقادیر پراکسید، چربی، همچنین خاک و شرایط آب و هوایی که بادام در آن رشد کرده نیز نقش تعیین‌کننده در نگهداری آن دارند (گارسیا-پاسکال، ۲۰۰۳). عمر ماندگاری معمولاً به مدت زمانی گفته می‌شود که طی آن یک محصول یا فراورده غذایی ایمن باقی می‌ماند و خصوصیات تغذیه‌ای، ویژگی‌های مطلوب حسی، شیمیایی، فیزیکی و میکروبیولوژیکی آن تحت شرایط توصیه شده حفظ می‌شود (لوپز-دوآرت و ویدال-کوئینتانر، ۲۰۰۹). به‌طور معمول عمرماندگاری تابعی از تغییرات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در زنجیره مواد غذایی می‌باشد که در طی زمان منجر به فساد و تغییر کیفیت محصول می‌گردد، بنابراین پیش‌بینی دقیق عمرماندگاری برای مصرف‌کنندگان و تولیدکنندگان، ضرورت دارد (گیمنز و همکاران، ۲۰۱۲). آزمایش‌های انبارداری واقعی حاصل مطالعه‌ی طولانی مدت پایداری یک محصول تحت شرایط انبارداری در یک دما و رطوبت نسبی خاص می‌باشد، نمونه‌ها در فواصل

پودر بادام توسط شاخص‌های شیمیایی (CQ) شامل عدد دای‌ان مزدوج و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربتوریک توسط یک معادله دیفرانسیلی مرتبه اول (رابطه ۱) بدست آمد.

$$\frac{dCQ}{d\varphi} = -K(CQ - CQ_s) \quad \text{رابطه (۱)}$$

CQ مقدار شاخص اکسایش در هر زمان (φ) و CQ_s مقدار اولیه برای هر شاخص اکسایش می‌باشد. نمودار $\ln k$ در هر پارامتر در سه دمای تسریع در برابر عکس دمای مطلق رسم و معادله عمرماندگاری از طریق معادله سینتیک آرنیوس (رابطه ۲) شبیه‌سازی شد.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{رابطه (۲)}$$

E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ کیلوژول بر مول درجه‌کلوین)، T دمای مطلق برحسب کلوین، K ثابت سرعت و K_0 یک عدد ثابت است که معادل عرض از مبدا نمودار $\ln k$ در مقابل عکس دمای مطلق می‌باشد. شیب معادله عمرماندگاری برابر با $\frac{E_a}{RT}$ است که از این طریق انرژی فعال‌سازی هر نمونه در هر شاخص بدست آمد. در نهایت عمرماندگاری در یک دمای معین با استفاده از رابطه (۳) مشخص شد.

رابطه (۳)

$$CQ = CQ_0 - k\varphi$$

CQ_0 مقدار کیفی اولیه، CQ مقدار باقی‌مانده پس از زمان φ ، k ثابت سرعت و φ عمرماندگاری به روز، ماه، سال و غیره می‌باشد. مقدار شاخص Q_{10} نیز از رابطه (۴) تعیین شد.

$$\ln Q_{10} = 10 b \quad \text{رابطه (۴)}$$

b شیب منحنی عمرماندگاری (رسم $\ln k$ در مقابل دما) می‌باشد، دما در این نمودار بر حسب درجه‌سانتی‌گراد می‌باشد (کیل کاست و نوسابرامانیام، ۲۰۰۰؛ لوپز-

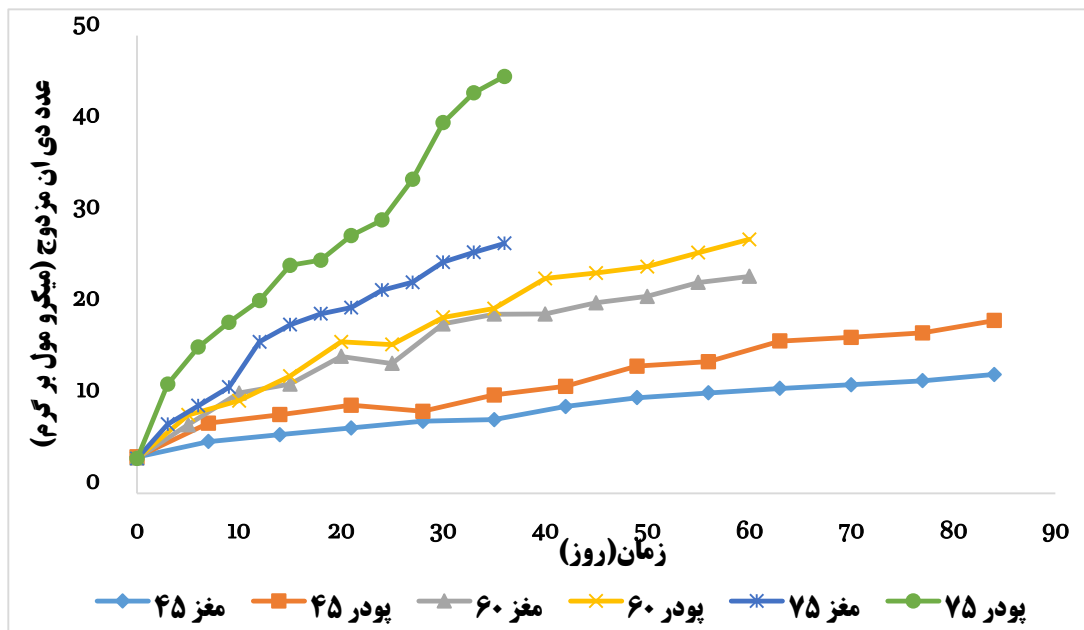
قرار گرفت و محتوای رطوبت آن جهت جلوگیری از رشد قارچ به زیر ۵ درصد رسید. برای حفظ کیفیت اولیه و جلوگیری از باز جذب رطوبت، بادام‌ها در نایلون ضخیم بسته‌بندی و در کارتون قرار گرفتند. بادام‌ها پس از پوست‌گیری شکسته شدند و نیمی از مغزها به صورت دست‌خورده نگه داشته شدند در حالی‌که نیمی دیگر توسط آسیاب خانگی (مولینکس، مدل A320R1، اندونزی) به پودر بادام تبدیل شد. به منظور افزایش سرعت اکسایش و فساد شیمیایی، نمونه‌ها در دماهای تسریع شده ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد در فویل‌های آلومینیمی هم‌اندازه و مربع شکل و با سطح تماس یکسان در داخل آون (ممرت، UFE ۵۰۰، آلمان) نگهداری شدند. هر تکرار به‌صورت جداگانه و به مقدار یکسان (2 ± 30 گرم) در یک فویل قرار گرفت. از نمونه‌های نگهداری شده در دمای ۴۵ درجه هر هفت روز، از نمونه‌های نگهداری در دمای ۶۰ درجه هر پنج روز و از نمونه‌ها در دمای ۷۵ درجه هر سه روز به‌صورت تصادفی در سه تکرار نمونه برداری صورت گرفت. نمونه‌های مغز و پودر بادام نیز به مدت ۱۰ ماه در شرایط واقعی محیط (شرایط تاریک و در معرض هوا) نگهداری شدند و میزان اکسایش آن‌ها در انتهای هر ماه ارزیابی شد. تغییرات دمای محیط نگهداری در شرایط واقعی به صورت روزانه با استفاده از از دماسنج الکتریکی نیز ثبت شد. استخراج روغن طبق روش لوپز-دوآرت و ویدال-کوئینتانر (۲۰۰۹)، گیویان-راد و همکاران (۲۰۱۳)، شهیدی و چندراسکارا (۲۰۱۱) با استفاده از حلال هگزان در دمای پایین و در محیط تاریک انجام گرفت و در نهایت حلال تحت خلاء و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد از روغن جدا گردید. ارزیابی اکسایش بر اساس اندازه‌گیری عدد دای‌ان مزدوج یا میزان افزایش جذب فرابنفش در طول موج ۲۳۲ نانومتر (IUPAC 2.505, 1987) برای محصولات اولیه اکسایش و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربتوریک (Cd (19-90, AOCS, 1995) به‌عنوان معیاری از محصولات ثانویه انجام شد. سرعت اکسایش (k) نمونه‌های مغز و

خودی آلدئیدهای دیگر مانند آلکانال، ۲- آلکانال و دی-انال‌ها نیز شکل می‌گیرند که با اسید تیوباریتوریک واکنش می‌دهند و مسئول بد طعمی می‌شوند. (گویلن-سانس و گزمان-ژوزاس، ۱۹۹۸). معادلات همبستگی مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک در روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام طی اکسایش در دماهای تسریع شده (جدول ۲) نشان می‌دهد. ضریب همبستگی مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباریتوریک برخلاف ضریب همبستگی در مورد دای‌ان مزدوج، در تمامی دماها از ۹۰ درصد فراتر نرفته، اما در مجموع می‌توان گفت که همبستگی نسبتاً خوبی وجود داشت. تمامی منحنی‌های مربوط به مغز بادام شیب کمتری از پودر بادام داشتند که نشان‌دهنده سرعت کمتر واکنش است، این امر را می‌توان به سطح مقطع نسبت داد طوریکه پودر بادام با داشتن سطح مقطع بیشتر و تماس بیشتر با اکسیژن دارای سرعت واکنش بالاتری نسبت به مغز بادام است. بیشترین ثابت سرعت واکنش مواد با اسید تیوباریتوریک مربوط به پودر بادام (۰/۰۰۳۱) در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و کمترین مقدار مربوط به مغز بادام در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد (۰/۰۰۱۲) بود. اثر دما و شکل فیزیکی نگهداری بر ثابت سرعت مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباریتوریک، معنی‌دار بود اما اثر متقابل دما و شکل بر ثابت سرعت این شاخص معنی‌دار نبود.

دوآرت و ویدال-کوئینتانر، ۲۰۰۹؛ کرویدینی و پلگ، ۲۰۰۷). داده‌های بدست آمده در قالب طرح فاکتوریل توسط نرم‌افزار جی‌ام‌پی نسخه ۱۰ تجزیه و تحلیل شد و مقایسه LSD توسط آزمون توکی در سطح احتمال ۵ درصد انجام گرفت. رسم نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار اکسل ۲۰۱۳ انجام شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ تشکیل دای‌ان‌های مزدوج را در دماهای تسریع شده (۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد) در روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام در طول زمان نشان می‌دهد. همچنین معادله همبستگی مربوط به تشکیل دای‌ان مزدوج در جدول ۱ آورده شده است. ضریب همبستگی تشکیل دای‌ان مزدوج در دماهای تسریع شده بیشتر از ۹۰ درصد بدست آمد. کمترین و بیشترین ثابت سرعت واکنش (روز/۱) به ترتیب مربوط به مغز بادام در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد (۰/۱۰۲۵) و پودر بادام در دمای ۷۵ درجه (۱/۰۵۳۵) بود. اثر دما، شکل فیزیکی بادام و اثر متقابل این دو بر ثابت سرعت تشکیل دای‌ان مزدوج معنی‌دار بود و با افزایش دما و سطح تماس سرعت تشکیل دای‌ان مزدوج افزایش یافت. ثابت سرعت تشکیل دای‌ان مزدوج در مغز و پودر بادام تنها در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد تفاوت معنی‌داری نسبت به هم نشان داد، بنابراین می‌توان گفت در دماهای پایین‌تر افزایش سطح تماس با اکسیژن تاثیر قابل توجهی در تشکیل دای‌ان مزدوج نداشت و این اثر در دماهای بالا نمایان‌تر شد. شکل ۲ نشان‌دهنده روند مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباریتوریک در روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام طی زمان در دماهای تسریع شده می‌باشد. ماده اصلی واکنش‌دهنده با اسید تیوباریتوریک، مالون‌آلدئید می‌باشد. با این حال، در مرحله دوم از اکسایش خود به

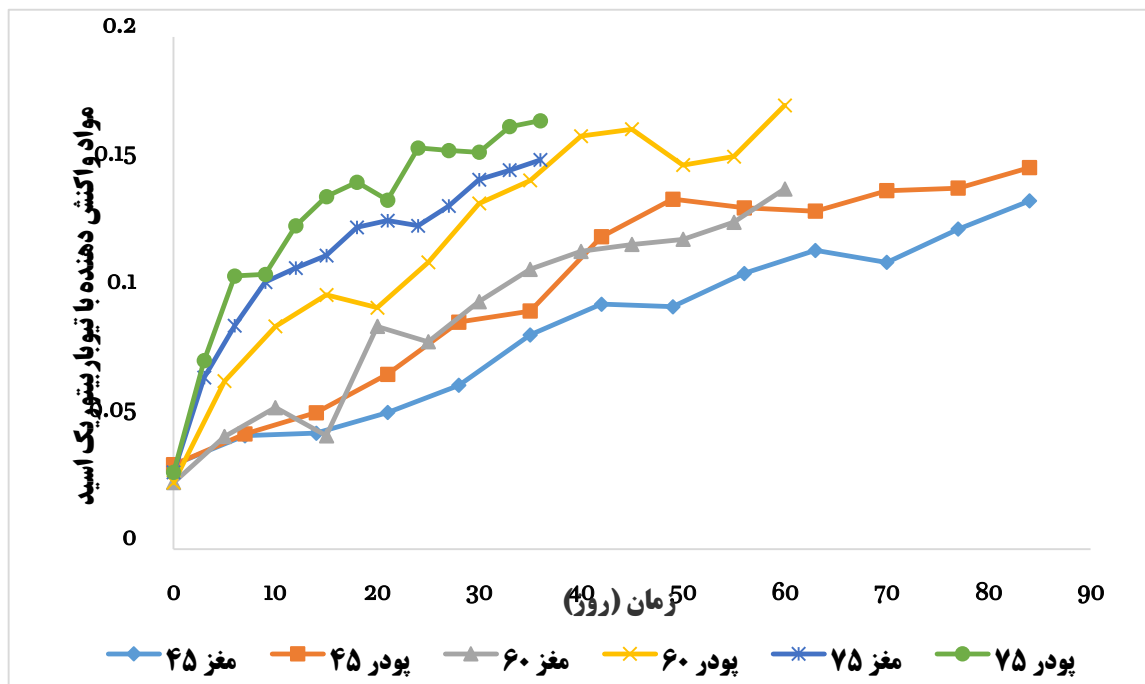


شکل ۱- تغییرات عدد دیان مزدوج (میکرومول بر گرم) روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام طی نگهداری در دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد

جدول ۱- معادلات همبستگی دایان‌های مزدوج تشکیل شده طی اکسایش روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام نگهداری شده در دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد

دما (C°)	نمونه	معادله همبستگی $y=mx+b$	ثابت سرعت	اثر دما بر ثابت سرعت	اثر شکل بر ثابت سرعت	اثر متقابل شکل و دما بر ثابت سرعت	ضریب همبستگی
۴۵	مغز بادام	$y=0.1025X + 4/80.88$	0.1025	0.1327 ^c	0.3476 ^b	0.1025 ^d	0.97
	پودر بادام	$y=0.162X + 5/4192$	0.162		0.5308 ^a	0.1629 ^d	0.96
۶۰	مغز بادام	$y=0.3082X + 6/9059$	0.3082	0.3421 ^b	0.3476 ^b	0.3081 ^c	0.93
	پودر بادام	$y=0.3761X + 6/6925$	0.3761		0.5308 ^a	0.3761 ^c	0.96
۷۵	مغز بادام	$y=0.6321X + 6/4195$	0.6321	0.8428 ^a	0.3476 ^b	0.6321 ^b	0.95
	پودر بادام	$y=1.0535X + 7/4764$	1.0535		0.5308 ^a	1.0535 ^a	0.97

میانگین‌های دارای حروف متفاوت دارای تفاوت معنی‌داری می‌باشند ($p < 0.05$)



شکل ۲- تغییرات مواد واکنش دهنده با تیوباربیتوریک اسید روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام طی نگهداری در دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد

جدول ۲- معادلات همبستگی مواد واکنش دهنده با تیوباربیتوریک اسید طی اکسایش روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام در دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد

دما (C°)	نمونه	معادله همبستگی $y=mx+b$	ثابت سرعت	اثر دما بر ثابت سرعت	اثر شکل بر ثابت سرعت	اثر متقابل شکل و دما بر ثابت سرعت	ضریب همبستگی ی
۴۵	مغز بادام	$y=0.0012X+0.0335$	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۱۹ ^b	۰/۰۰۱۲ ^d	۰/۰۰۱۲ ^d	۰/۹۷
	پودر بادام	$y=0.0014X+0.0418$	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۲۲ ^a	۰/۰۰۱۳ ^c	۰/۰۰۱۴ ^{cd}	۰/۹۱
۶۰	مغز بادام	$y=0.0018X+0.0345$	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۱۹ ^b	۰/۰۰۱۸ ^{bc}	۰/۰۰۱۸ ^{bc}	۰/۹۴
	پودر بادام	$y=0.0021X+0.0566$	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۲۲ ^a	۰/۰۰۲ ^b	۰/۰۰۲۱ ^b	۰/۸۸
۷۵	مغز بادام	$y=0.0027X+0.0637$	۰/۰۰۲۷	۰/۰۰۱۹ ^b	۰/۰۰۲۷ ^a	۰/۰۰۲۷ ^a	۰/۸۵
	پودر	$y=0.0031X+0.0724$	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۲۲ ^a	۰/۰۰۳۱ ^a	۰/۰۰۳۱ ^a	۰/۸۱

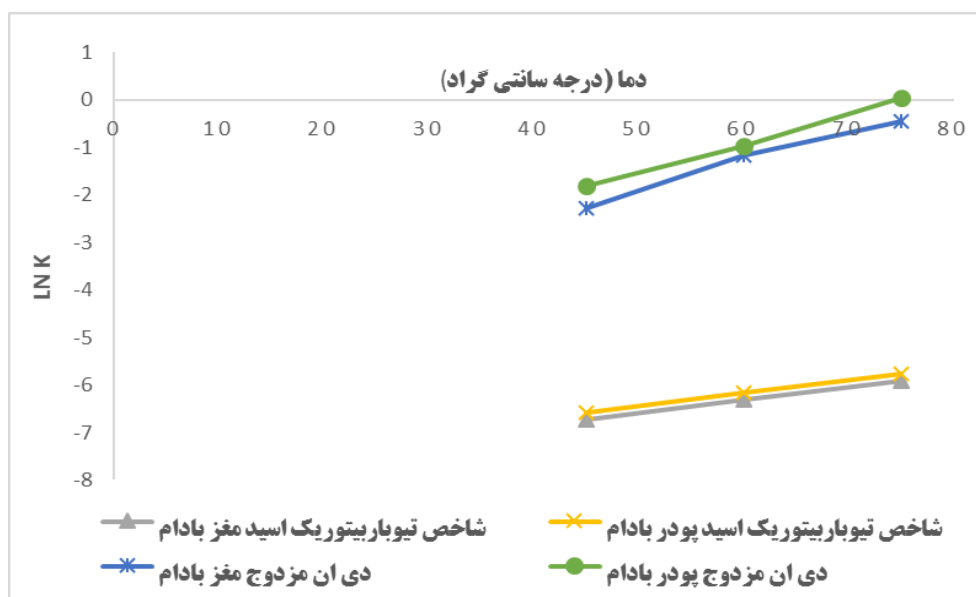
میانگین‌های دارای حروف متفاوت در هر ستون دارای تفاوت معنی‌دار می‌باشند ($P < 0.05$)

دما تاثیر بیشتری بر ثابت سرعت مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک نسبت به تغییر شکل نگهداری (مغز یا پودر) دارد. از مقایسه ثابت سرعت‌ها در جداول ۱ و ۲

اختلاف معنی‌داری بین ثابت سرعت مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک در مغز و پودر بادام در هیچ کدام از دماها مشاهده نشد، این امر بیانگر این است که افزایش

که واکنش تشکیل دای‌ان مزدوج نسبت به واکنش مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک به‌دما حساس‌تر است. همچنین مقدار Q_{10} در مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک برای مغز و پودر بادام با هم یکسان و برابر با $1/3$ بود، یعنی به ازای هر 10° درجه سانتی‌گراد، سرعت تشکیل مالون آلدئید در مغز و پودر بادام به یک اندازه افزایش یافته است. تازی و همکاران (۲۰۰۹)، عامل تسریع به‌ازای 10° درجه سانتی‌گراد افزایش دما در محصولی بر پایه بادام را بر اساس مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک در فعالیت آبی $0/38$ ، $0/57$ و $0/72$ و دمای 60 تا 70° درجه سانتی‌گراد، به ترتیب $2/8$ ، $1/9$ و $1/9$ گزارش کردند. منحنی آرنیوس تشکیل دای‌ان مزدوج و مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک مغز و پودر بادام که از رسم لگاریتم طبیعی سرعت این شاخص‌ها در مقابل عکس دماهای تسریع بر حسب کلوین می‌باشد، در شکل ۴ نشان داده شده است. شیب این منحنی $(m=Ea/R)$ برابر مقدار انرژی فعال‌سازی (کیلوژول بر مول درجه کلوین) مورد نیاز برای تشکیل دای‌ان مزدوج و مالون آلدئید می‌باشد.

چنین بر می‌آید که سرعت تشکیل محصولات اولیه اکسایش بالاتر از محصولات ثانویه می‌باشد. زمان برای شکل‌گیری محصولات ثانویه، در بعضی از روغن‌ها (مانند روغن زیتون و بزرک) کوتاه بوده و تشکیل آنها بلافاصله بعد از شکل‌گیری محصولات اولیه رخ می‌دهد در حالی‌که در بعضی از روغن‌ها (مثل روغن آفتابگردان و گلرنگ) محصولات ثانویه بعد از اینکه هیدروپراکسیدها به غلظت خاصی رسیدند، شروع به تشکیل شدن می‌کنند (چو و مین، ۲۰۰۶). شکل ۳ نشان‌دهنده لگاریتم طبیعی سرعت واکنش هر شاخص در مقابل دمای واکنش بر حسب درجه سانتی‌گراد می‌باشد، معادله بدست آمده از هر خط و ضریب همبستگی آن‌ها و عامل تسریع به‌ازای 10° درجه سانتی‌گراد افزایش دما (Q_{10}) که از رابطه ۴ محاسبه می‌شود در جدول ۴ آورده شده است. بالاترین مقدار Q_{10} در عدد دای‌ان مزدوج ($1/86$) و کمترین مقدار در مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک ($1/3$) هر دو برای روغن استخراج شده از پودر بادام به‌دست آمد. مقدار Q_{10} تشکیل دای‌ان مزدوج در مغز و پودر بادام بالاتر از مقدار Q_{10} مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربیتوریک بود این امر بیانگر این است



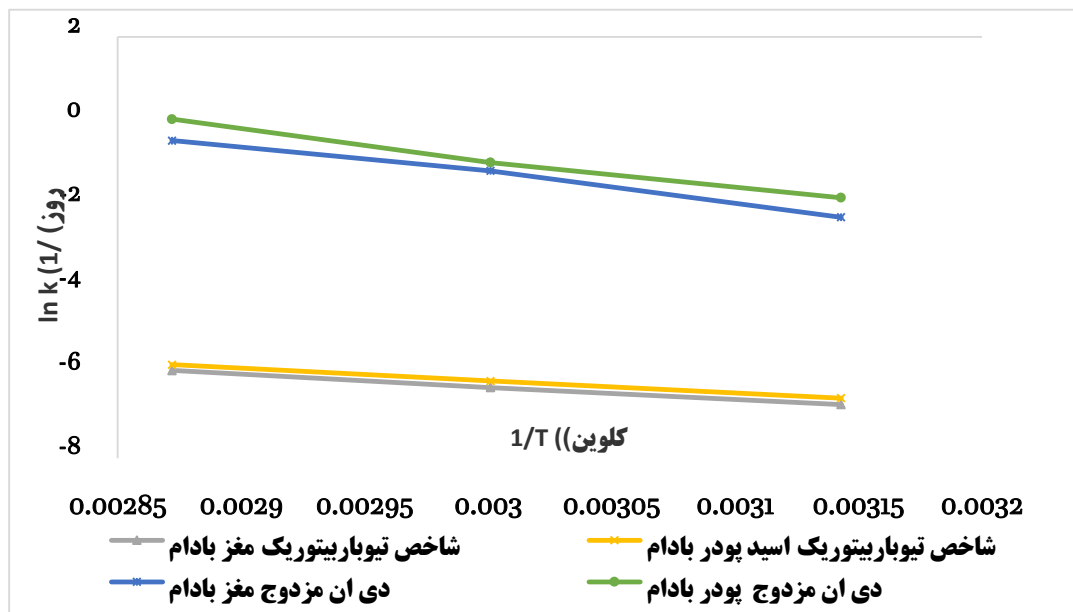
شکل ۳- منحنی حاصل از رسم لگاریتم طبیعی ثابت سرعت تغییر عدد دای‌ان مزدوج ($\ln k$ CDV) و شاخص تیوباربیتوریک-اسید ($\ln k$ TBARS) در مقابل دما (درجه سانتی‌گراد) برای نمونه‌های نگهداری شده در دماهای تسریع شده

جدول ۳- معادله همبستگی حاصل از رسم لگاریتم طبیعی ثابت سرعت تغییر عدد دی‌ان مزدوج (lnkCDV) و شاخص تیوباریتوریک‌اسید (lnkTBARS) در مقابل دما (درجه سانتی‌گراد) برای نمونه‌های نگهداری شده در دماهای تسریع شده و

Q ₁₀		معادله همبستگی ($y=mx+b$)		شاخص شیمیایی	نمونه
Q ₁₀	ضریب همبستگی				
۱/۳	۱	$y = 0.027 X - 7/941$		تیوباریتوریک اسید	مغز بادام
۱/۸۳	۰/۹۸	$y = 0.0606 X - 4/942$		عدد دی‌ان مزدوج	
۱/۳	۰/۹۹	$y = 0.0265 X - 7/761$		تیوباریتوریک اسید	پودر بادام
۱/۸۶	۰/۹۹	$y = 0.0622 X - 4/7455$		عدد دی‌ان مزدوج	

شد که در جدول ۴ ارائه شده است بعد از تعیین ثابت سرعت واکنش در هر میانگین دمایی یکسان، با استفاده از رابطه ۳ عمرماندگاری مغز و پودر بادام در هر شاخص قابل تخمین است. مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک و عدد دی‌ان مزدوج بادام در ابتدای دوره نگهداری واقعی به ترتیب ۰/۰۲۴ میلی‌گرم مالون آلدئید بر کیلوگرم و ۳/۷۹۵ میکرومول بر گرم بودند، در مغز بادام در انتهای ۵ ماه اول نگهداری این مقادیر به ۰/۰۸۹ میلی-گرم مالون آلدئید بر کیلوگرم و ۶/۱۳۰ میکرومول بر گرم و در پودر بادام به ۰/۱ میلی‌گرم مالون آلدئید بر کیلوگرم و ۷/۰۹۴ میکرومول بر گرم رسیدند. عمرماندگاری مغز بادام بر اساس مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک و عدد دی‌ان مزدوج در انتهای ۵ ماه اول نگهداری در دمای محیط (با میانگین دمای ۲۰/۱۴۷ درجه سانتی‌گراد)، به ترتیب ۱۲۱ و ۱۳۰ روز و در مورد پودر بادام عمر ماندگاری ۱۱۸ و ۱۳۱ روز پیش‌بینی شد در صورتی‌که در شرایط واقعی ۱۵۰ روز (از اول دوره نگهداری تا ماه پنجم) از عمر ماندگاری آن‌ها گذشته بود.

انرژی فعال‌سازی و معادله عمرماندگاری آرنیوسی مربوط به هر خط و ضریب همبستگی آن‌ها در جدول ۴ آورده شده است. بیشترین و کمترین انرژی فعال‌سازی به ترتیب در عدد دی‌ان مزدوج (۵۷/۱۱ کیلوژول بر مول درجه‌کلوین) و مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک (۲۴/۳۷ کیلو ژول بر مول درجه کلوین) برای پودر بادام به دست آمد. با استفاده از معادله عمر ماندگاری آرنیوس بدست آمده از شاخص‌های شیمیایی، ثابت سرعت واکنش از طریق هر شاخص در هر دمایی قابل پیش‌بینی است. در نگهداری واقعی طی ۱۰ ماه، میانگین تغییرات دمای شرایط نگهداری محیط برای هر ماه (داده‌ها نشان داده نشده است) ثبت شد. با توجه به معنی‌دار نبودن تغییرات دمایی در یک دوره ۵ ماهه، میانگین دمایی ۲۰/۱۴ درجه سانتی‌گراد برای ۵ ماه اول نگهداری و دمای ۲۵/۳۸ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان میانگین دمایی در ۵ ماه دوم دوره نگهداری در نظر گرفته شد. با استفاده از معادله عمر ماندگاری آرنیوس بدست آمده ثابت سرعت واکنش در هر یک از این شاخص‌ها در دماهای ذکر شده پیش‌بینی



شکل ۴- منحنی آرنیوسی حاصل از رسم لگاریتم طبیعی ثابت سرعت تغییر عدد دیان مزدوج (lnkCDV) و شاخص تیوباربتوریک اسید (lnkTBARS) برای نمونه‌های نگهداری شده در ۶۰، ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد در مقابل عکس دمای مطلق

جدول ۴- معادله عمرماندگاری آرنیوس مغز و پودر بادام، انرژی فعال‌سازی و ثابت سرعت پیش‌بینی شده در شرایط واقعی نگهداری

نمونه	شاخص شیمیایی	معادله عمرماندگاری آرنیوس	ضریب همبستگی	انرژی فعال‌سازی	سرعت پیش-بینی شده در دمای ۲۵/۳۸	سرعت پیش-بینی شده در دمای ۲۰/۱۴
مغز بادام	تیوباربتوریک اسید	$y = -2990.1X + 27662$	۰/۹۰	۲۴/۸۵	۰/۰۰۰۶۴	۰/۰۰۰۵۳
عدد دیان مزدوج	تیوباربتوریک اسید	$y = -6730.3X + 18922$	۰/۹۹	۵۵/۹۵	۰/۰۲۶۸۴	۰/۰۱۷۹۳
پودر بادام	تیوباربتوریک اسید	$y = -2932X + 27640.5$	۰/۹۹	۲۴/۳۷	۰/۰۰۰۰۷	۰/۰۰۰۰۶۴
عدد دیان مزدوج	تیوباربتوریک اسید	$y = -6869.4X + 19731$	۰/۹۹	۵۷/۱۱	۰/۰۳۷۸	۰/۰۲۵۰

* کیلوژول بر مول درجه کلوین

یعنی پس از گذشت ۱۵۰ روز در شرایط واقعی دمای محیط (با میانگین دمای ۲۵/۴ درجه سانتی‌گراد)، توسط معادله عمرماندگاری مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربتوریک و عدد دیان مزدوج در مغز بادام به-ترتیب ۱۲۳ و ۱۳۲ روز و در پودر بادام ۱۲۱ و ۱۴۹ روز تخمین زده شد. طبق نتایج میانگین خطای پیش‌بینی در

مواد واکنش‌دهنده با اسید تیوباربتوریک و عدد دیان مزدوج مغز بادام در انتهای ۵ ماه دوم نگهداری به‌ترتیب به ۰/۱۶۸ میلی‌گرم مالون آلدئید بر کیلوگرم و ۹/۶۷۴ میکرومول بر گرم و در پودر بادام به ۰/۱۹۳ میلی‌گرم مالون آلدئید بر کیلوگرم و ۱۱/۹۵ میکرومول بر گرم رسیدند. عمر ماندگاری در انتهای ۵ ماه دوم نگهداری

داشتند می‌توان این دو عامل را به‌عنوان عوامل موثر بر عمر ماندگاری بادام در شرایط واقعی در نظر گرفت. پیش‌بینی عمر ماندگاری مغز و پودر بادام توسط عدد دی‌ان مزدوج و مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک از دقت خوبی برخوردار بود و معادله آرنیوسی بدست آمده از این شاخص‌ها می‌تواند عمر ماندگاری را دماهای مختلف انبارداری و نگهداری در محیط تخمین بزند. عدد دی‌ان مزدوج نسبت به مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک، دقت بالاتری در پیش‌بینی عمر ماندگاری داشته و استفاده از این شاخص به علت آسان بودن و راحت تر بودن مراحل آزمایش ترجیح داده می‌شود.

مغز و پودر بادام توسط مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک به ترتیب ۱۵ و ۲۰ درصد و توسط عدد دی‌ان مزدوج ۱۲ و ۶ درصد به دست آمد. بنابراین عدد دی‌ان مزدوج و مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک با دقت نسبتاً خوبی توانستند عمر ماندگاری را تخمین بزند و عدد دی‌ان مزدوج نسبت به مواد واکنش دهنده با اسید تیوباریتوریک، دقت بالاتری داشت.

نتیجه‌گیری

با توجه به این‌که دما و شکل فیزیکی نگهداری اثر معنی‌داری بر پایداری اکسایشی بادام در شرایط تسریع

منابع مورد استفاده

- Ahmad Z, 2010. The uses and properties of almond oil. *Complementary Therapies in Clinical Practice* 16(1):10-12.
- AOCS Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th edn., AOCS Press, Champaign, 1995, Method Cd 19-90.
- Buransompob A, Tang J, Mao R and Swanson B. G, 2003. Rancidity of walnuts and almonds affected by short time heat treatments for insect control. *Journal of Food Processing and Preservation* 27(6):445-464.
- Chandrasekara N and Shahidi F, 2011. Oxidative stability of cashew oils from raw and roasted nuts. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 88(8):1197-1202.
- Chen CY, Lapsley K and Blumberg J, 2006. A nutrition and health perspective on almonds. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86(14):2245-2250.
- Choe E and Min D.B, 2006. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 5(4):169-186.
- Corradini M.G and Peleg M, 2007. Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends in Food Science and Technology* 18(1):37-47.
- Dattatreya A, Etzel M.R and Rankin S.A, 2007. Kinetics of browning during accelerated storage of sweet whey powder and prediction of its shelf life. *International Dairy Journal* 17(2):177-182.
- García-García P, López-López A and Garrido-Fernández A, 2008. Study of the shelf life of ripe olives using an accelerated test approach. *Journal of Food Engineering* 84(4):569-575.
- Garcia-Pascual P, Mateos M, Carbonell V and Salazar D.M, 2003. Influence of storage conditions on the quality of shelled and roasted almonds. *Biosystems engineering* 84(2):201-209.
- Giménez A, Ares F and Ares G, 2012. Sensory shelf-life estimation: A review of current methodological approaches. *Food Research International* 49:311-325.
- Givianrad M.H, Saber-Tehrani M and Jafari Mohammadi S.A, 2013. Chemical composition of oils from wild almond (*Prunus scoparia*) and wild pistachio (*Pistacia atlantica*), *Grasas y Aceites* 64(1):77-84.
- Gómez-Alonso S, Mancebo-Campos V, Desamparados Salvador M and Fregapanè G, 2004a. Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25–75° C, *European Journal of Lipid Science and Technology* 106(6):369-375.

- Gómez-Alonso S, Salvador M.D and Fregapane G, 2004b. Evolution of the oxidation process in olive oil triacylglycerol under accelerated storage conditions (40–60 C, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81(2):177-184.
- Guillen-Sans R and Guzman-Chozas M, 1998. The thiobarbituric acid (TBARS) reaction in foods: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 38(4):315-350.
- Hernandez RJ and Giacini JR, 1998. Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package-product systems Vol. 269, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Hough G, Garitta L and Gomez G, 2006. Sensory shelf-life predictions by survival analysis accelerated storage models. *Food Quality and Preference* 17(6):468-473.
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. 1987. Method 2.505. Evidence of purity and deterioration from ultraviolet spectrophotometry. In *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7th ed. C. Paquot and A. Hautfenne, eds. Blackwell Scientific. Palo Alto, CA, pp. 212-213.
- Kazantzis I, Nanos G.D and Stavroulakis G.G, 2003. Effect of harvest time and storage conditions on almond kernel oil and sugar composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83(4):354-359.
- Lee S.Y and Krochta J.M, 2002. Accelerated shelf life testing of whey-protein-coated peanuts analyzed by static headspace gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(7):2022-2028.
- Leufven A, Sedaghat N and Habibi M.B, 2010. Influence of different packaging systems on stability of raw dried pistachio nuts at various conditions. *Journal of Agriculture and Environmental Sciences* 8(5):576-81.
- López-Duarte A.L and Vidal-Quintanar R.L, 2009. Oxidation of linoleic acid as a marker for shelf life of corn flour. *Food Chemistry* 114(2):478-483.
- Manzocco L, Panozzo A and Calligaris S, 2012. Accelerated shelf life testing (ASLT) of oils by light and temperature exploitation. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 89(4):577-583.
- Mehran M and Filsoof M, 1974. Characteristics of Iranian almond nuts and oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 51(10):433-434.
- Mizrahi S, 2000. Accelerated shelf-life tests. Pp. 107-110. In: Kilcast, D and Subramaniam, P (eds). *The stability and shelf life of food*. CRC Press, Woodhead Publishing, Boca Raton, FL.
- Rao Q, Rocca-Smith J.R, Schoenfuss T.C and Labuza T.P, 2012. Accelerated shelf-life testing of quality loss for a commercial hydrolysed hen egg white powder. *Food Chemistry* 135(2):464-472.
- Sedaghat N, 2010. Pistachio Nuts Shelf Life Based on Sensory Evaluation. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Science* 8(5):570- 575.
- Tazi S, Plantevin F, Falco C.D, Puigserver A and Ajandouz EH, 2009. Effects of light, temperature and water activity on the kinetics of lipoxidation in almond-based products. *Food Chemistry* 115(3):958-964.
- Yang J, Pan Z, Takeoka G, Mackey B, Bingol G, Brandl M.T, Garcin M, Hugh T.H and Wang H, 2013. Shelf-life of infrared dry-roasted almonds. *Food Chemistry* 138(1):671–678.

Prediction of almond oxidation stability by determination of conjugated diene and thiobarbituric acid reactive substances

M Raisi¹, M Ghorbani², A Sadeghi Mahoonak² and M Kashaninejad²

Received: January 26, 2015

Accepted: April 05, 2015

¹MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Gorgan, Iran

²Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources, Gorgan, Iran

*Corresponding author: E mail: Raisi_marzi@yahoo.com

Abstract

Shelf-life of almonds is limited mainly by the oxidation, and the rate of this reaction determines the shelf-life of the product. In this study the oxidation stabilities of almond kernels and ground almonds were evaluated in actual conditions and in accelerated conditions *i.e.* 45, 60 and 75°C and for a period of 10 months using conjugated dienes (K232) and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS). Shelf-life of the kernel and its ground form at actual condition was estimated using Arrhenius equation which was obtained from measurement of two indices in accelerated conditions. The highest rate constant of making conjugated dienes and thiobarbituric acid index was obtained in 75 °C for almond ground and the lowest rate constant was obtained in 45 °C for almond Kernel. The highest and lowest activation energy were evidenced at 57.11KJ/molK for conjugated dienes and 24.37 KJ/molK for thiobarbituric acid index, respectively. Also the highest acceleration factor for each 10°C temperature change (Q_{10}) was recorded 1.86 for conjugated dienes and the lowest value was obtained (1.3) for thiobarbituric acid index, both for ground almond. According to the results, mean error of shelf-life predication for kernel and ground almond was obtained 12 and 6 percent by conjugated dienes and was obtained 15 and 20 percent by thiobarbituric acid index, respectively. It seems that determination of conjugated dienes value and thiobarbituric acid reactive substances might be used to estimate shelf life of the product in actual condition.

Key words: Accelerated test, Almond, conjugated dienes value, shelf-life, thiobarbituric acid reactive substances