

(مقاله پژوهشی)

بررسی تاثیر افزودن عصاره آنتی‌اکسیدانی چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن بر برخی از خصوصیات اکسایشی روغن سویا و مقایسه پارامترهای سینتیکی اکسایش این روغن‌ها

الهام احمدی^۱، امیرحسین الهامی‌راد^{۲*}، نسرین ملانیا^۳، محمدرضا سعیدی اصل^۴، احمد پدram نیا^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران.

۲- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران.

۳- دانشیار، گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

۴- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۰۳

DOI: [10.30495/jfst.2021.1935474.1740](https://doi.org/10.30495/jfst.2021.1935474.1740)

چکیده

تولید ترکیبات نامطلوب در روغن بر سلامت مصرف کنندگان آثار سوئی می‌گذارد، از این رو جلوگیری یا تاخیر در فرایند اکسایش تحت شرایط حرارتی و انبارداری ضروری است. لذا این پژوهش با هدف بررسی اثرات آنتی‌اکسیدانی عصاره چای سفید به صورت آزاد و نانولیپوزوم حاوی آن و همچنین بررسی پارامترهای سینتیکی اکسایش روغن سویا حاوی این ترکیبات صورت گرفت. بعد از استخراج عصاره چای سفید با کمک فرآیند صوت‌دهی و تهیه نانولیپوزوم حاوی آن سه غلظت از آن‌ها (۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ پی‌پی‌ام) به روغن سویا که برای ۹۶ ساعت در شرایط اکسیداسیون تسریع شده (دمای ۶۳ درجه سانتی‌گراد) نگهداری شده بود، افزوده شد و آزمون‌هایی از قبیل عدد پراکسید، شاخص تیوباربتوریک اسید و آنیزیدین روی روغن‌ها در بازه زمانی هر ۲۴ ساعت یک بار صورت گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آنتی‌اکسیدان (عصاره آزاد چای سفید و نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید) میزان پراکسید، شاخص تیوباربتوریک اسید و عدد آنیزیدین روغن‌ها کاهش ولی با افزایش زمان نگهداری مقادیر این شاخص‌ها افزایش یافت ($p < 0.05$). با توجه به یافته‌ها می‌توان بیان داشت که بهترین غلظت نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید برای کاهش اکسایش روغن سویا غلظت ۶۰۰ پی‌پی‌ام بود. مقایسه میان روغن‌های دارای بهترین غلظت از عصاره آزاد چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن با نمونه فاقد آنتی‌اکسیدان و ۲۰۰ پی‌پی‌ام آنتی‌اکسیدان سنتزی بوتیل‌هیدروکسی‌تولون مشخص نمود که کم‌ترین و بیشترین عدد پراکسید، شاخص تیوباربتوریک اسید و همچنین عدد آنیزیدین به ترتیب مربوط به نمونه حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید و نمونه فاقد آنتی‌اکسیدان بود ($p < 0.05$). میزان ثابت سرعت واکنش تمامی نمونه‌ها با افزایش دما افزایش یافت و نمونه‌های حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید کم‌ترین مقدار ثابت سرعت واکنش را داشتند. همچنین بیشترین میزان آنتالپی و انتروپی مربوط به نمونه روغن دارای نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید بود که پایداری بیشتر این ترکیب را در مقابل اکسیداسیون تایید می‌کرد.

واژه‌های کلیدی: پایداری اکسایشی، روغن سویا، چای سفید، سینتیک اکسایش، نانولیپوزوم.

۱- مقدمه

روغن سویا یکی از پر مصرف ترین روغن های خوراکی است که دارای اسیدهای چرب غیر اشباع و آنتی اکسیدان طبیعی توکوفرول می باشد که برای سلامتی مفید است و در دامنه ی نسبتا گسترده ای از دما به دلیل درجه غیر اشباعیت بالا به صورت مایع است. وجود مقدار نسبتاً زیاد اسیدلینولنیک سبب حساسیت آن در برابر اکسایش می شود. اکسایش روغن ها و چربی ها در اکسیژن هوا واکنشی گرمازا بوده و از درجه اول واکنش پیروی می کند از این جهت به وسیله تکنیک های آنالیز حرارتی برای تحلیل های کیفی آن استفاده می گردد (۲۲). یکی از مهمترین پارامترهای بررسی کیفیت روغن ها و چربی ها، شاخص پایداری اکسایشی آن ها می باشد (۲۳). تعدادی از روش های تسریع شده برای بررسی پایداری روغن ها و چربی ها گسترش یافته است از جمله ی این روش ها می توان به رنسیمت (۱۲)، کالری متری اسکنی افتراقی، کالری متری اسکنی افتراقی تحت فشار (۲۳) و روش اسپکتروسکوپی اشاره نمود. اساس تمام روش های تسریع شده ذکر شده، افزایش دما است زیرا افزایش سرعت واکنش ها تحت تاثیر دما می باشد (۳۴). رنسیمت به دلیل سهولت استفاده و تجدید پذیر بودن آن، امروزه به صورت یک روش عمومی با تکرار و تجدید پذیر است (۱۲) با این آزمون می توان دوره ی الفارو روغن ها که زمان قبل از اکسیداسیون تند روغن ها می باشد را تعیین کرد. پژوهشگران نشان داده اند که بررسی پایداری روغن ها بر پایه رنسیمت و کالری متری اسکنی افتراقی ارتباط قوی با یکدیگر داشته و نتایج مشابهی رامی دهند (۲۳). پورفلاح و همکاران (۱۳۹۱) با کمک دستگاه رنسیمت به بررسی پارامترهای سنتیک اکسیداسیون روغن سویا در حضور غلظت های مختلف آنتی اکسیدان اسید گالیک پرداختند، نتایج نشان داد که سرعت اکسیداسیون با افزایش دما، افزایش یافت و هم چنین با افزایش غلظت آنتی اکسیدان تا ۲۰۰ پی پی ام، پایداری روغن افزایش یافت (۲). آنتی اکسیدان ها عوامل اصلی ممانعت از اکسیداسیون روغن ها و چربی ها می باشند. امروزه به دلیل عوارض آنتی اکسیدان های شیمیایی

از جمله احتمال سرطان زایی و ایجاد آسیب های کبدی، تمایل به سمت مصرف آنتی اکسیدان های طبیعی افزایش یافته است (۱۶) چای سفید مانند سایر انواع چای از برگ سبز گیاه چای بانا معلمی *Camellia sinensis(L) O kuntze*، متعلق به خانواده *Theaceae* تهیه می شود. چای سفید از برگ های جوان چای و جوانه های کوچک و کرک های سفید نقره ای پوشانده شده است و هر سال یک بار در اوایل بهار برداشت می شود. چای سفید به علت این که دارای اپی گالوکاتچین گالات^۱ است، طعم بسیار ملایم و شیرینی دارد و اثرات مثبتی بر سلامتی دارد برای مثال دارای اثر محافظتی در برابر بیماری های قلبی عروقی، سرطان، دیابت، چاقی و نقص های سیستم عصبی مرکزی می باشد (۳۶). ترکیبات مهم فنلی موجود در برگ های چای، کاتچین ها و مشتقات آن ها است که ۳۰ درصد وزن خشک چای را تشکیل می دهند. اپی گالوکاتچین گالات، اپی گالوکاتچین^۲ و اپی کاتچین گالات^۳ مهمترین کاتچین های موجود در چای سفید هستند که EGCG تا ۸۰ تا ۵۰ درصد از کل کاتچین های موجود در برگ های چای را تشکیل می دهد (۱۷). علی رغم این که عصاره ی چای سفید منبع غنی از آنتی اکسیدان های طبیعی است اما به دلیل ماهیت آب دوستی آن در روغن قابل استفاده نمی باشد. از طرف دیگر یکی از مشکلات اساسی که به طور عمده کاربرد ترکیبات طبیعی را در صنایع غذایی و دارویی محدود می کند، کارایی پایین ناشی از حساسیت به شرایط محیطی و کاهش پایداری طی فرآیند، نگهداری و دسترسی زیستی پایین آن ها است (۲۴). بنابراین روشی جدید به منظور حفاظت انتخابی ترکیبات طبیعی طی فرآیند نگهداری مهم است. به این منظور لیپوزوم ها پیشنهاد شده است (۲۸). طی دهه های گذشته، لیپوزوم ها در صنایع غذایی به صورت کپسول حاوی مواد مغذی، آنتی اکسیدان ها و آنزیم ها مورد استفاده قرار گرفته اند از مطالعات انجام شده در این زمینه می توان به ریزپوشانی پلیفنول ها و آنتوسیانین های انار (۳۴)، ریزپوشانی روغن دانه

1-Epigallocatechingallate
2- EpiGalocatechin
3- Epicatechin
4-Epicatechingallate

کتان (۸)، ریزپوشانی عصاره برگ زیتون (۲۷)، بررسی اثر عصاره رازیانه به صورت آزاد و انکپسوله شده در افزایش عمر ماندگاری ماهی کیلکا چرخ شده (۳۹)، ریزپوشانی آسکوربیل پالمیتات و آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی (۴۰) و ریزپوشانی شاهدانه در پایداری اکسایشی روغن سویا (۱) اشاره نمود. به همین دلیل در این تحقیق عصاره اتانولی چای سفید به عنوان جزئی از سامانه نانولیپوزوم به روغن سویا اضافه شد. تاکنون پژوهشی مبنی بر مقایسه فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره چای سفید به طور آزاد و ریزپوشانی شده در جلوگیری از اکسایش روغن سویا و افزایش پایداری آن در داخل کشور انجام نشده است. لذا این پژوهش با هدف بررسی اثرات آنتی‌اکسیدانی و پارامترهای سینتیکی اکسایش روغن سویا تحت افزودن عصاره چای سفید به صورت آزاد و ریزپوشانی شده انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

چای سفید از شهرستان بابل سر خریداری شد. سایر مواد مورد استفاده معرف فولین سیو کالتو، اسید گالیک، کربنات سدیم، ۲ و ۲ دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل، اتانول ۹۶ درصد و دی کلرومتان از شرکت مرک (آلمان)، کلسترول و لسیتین (فسفات یدیل کولین) (با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) از شرکت لیید آلمان تهیه گردیدند. تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از الک آزمایشگاهی، آون آزمایشگاهی (Memert، آلمان)، ترازوی دیجیتال (Gec Avery)، ساخت انگلستان، دستگاه فراصوت پروب‌دار (UP-200H، Hielscher، آلمان)، اسپکتروفتومتر (Biochrom، انگلیس)، سانتریفوژ (Thermo، ژاپن)، تبخیرکننده دوار (laborota4001، Heidolph، آلمان) و دستگاه سنجش اندازه ذرات (Vasco3 Cordouan، فرانسه).

۲-۲- تهیه عصاره آنتی‌اکسیدانی چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن

برای استخراج عصاره آنتی‌اکسیدانی به ۵ گرم از نمونه خشک شده چای سفید ۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درصد افزوده شد و با کمک فرآیند صوت دهی با شدت صوت دهی ۷۰ وات بر

میلی‌متر مربع به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. سپس نمونه در دمای محیط به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد. عصاره حاصل با کاغذ واتمن شماره ۱ صاف و در دستگاه تبخیرکننده دوار تحت خلا در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تا حذف کامل حلال و دست‌یابی به مایع چسبنده تغلیظ شد (۸). جهت تهیه نانولیپوزوم حاوی عصاره از نسبت لسیتین-کلسترول (۲۰-۴۰) استفاده گردید. لایه نازک با حل کردن این دو ماده در اتانول تبخیر حلال در اوپراتور چرخشی تحت خلا در دمای ۳۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شد، سپس توسط ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به همراه عصاره الکلی به بالن اضافه و مجدداً به دستگاه اوپراتور چرخشی بدون خلأ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه به منظور حل شدن کامل فاز لیپیدی در فاز آبی و تبخیر حلال باقی مانده، متصل شد. در نهایت سوسپانسیون لیپوزومی تشکیل شد، لیپوزوم‌های تولید شده در این مرحله چند لایه و در مقیاس میکرومتری بود. لیپوزوم‌های چند لایه حاصل در سوسپانسیون لیپوزومی توسط دستگاه فراصوت پروب‌دار به مدت ۱۵ دقیقه و به صورت پالسی (۳ دقیقه روشن و ۳ دقیقه خاموش) تحت فرآیند قرار گرفت و اندازه آن (۶۶ نانومتر) توسط دستگاه سنجش اندازه ذرات با روش مارساناسکو و همکاران (۲۰۱۱) و سرابندی و همکاران (۲۰۱۹) تعیین گردید و برای نظارت بر کارایی ریزپوشانی، فنل کل موجود در لیپوزوم‌ها بر اساس روش جداسازی عصاره غیرکپسولی از وزیکول‌های لیپوزومی محاسبه شد (۲۷ و ۳۷).

۲-۳- افزودن عصاره چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن به روغن سویا

بعد از تهیه عصاره چای سفید و نانولیپوزوم‌های حاوی آن، ۳ غلظت از آنها ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ پی پی ام از آن تهیه و به صورت مستقیم به روغن سویا فاقد آنتی‌اکسیدان اضافه شد و به مدت ۹۶ ساعت این روغن‌ها در دمای ۶۳ درجه سانتی‌گراد در آون آزمایشگاهی نگهداری شدند. بعد از نمونه برداری در بازه‌های صفر، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت، آزمایشات (تعیین عدد پراکسید، شاخص تیوباریوتیک اسید و عدد آنیزیدین بر روی آن‌ها انجام شد. لازم به ذکر است که در این بخش

یک نمونه حاوی ۲۰۰ پی پی ام آنتی اکسیدان BHT و یک نمونه فاقد آنتی اکسیدان نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند (۳۲).

۲-۴- تعیین عدد پراکسید

میزان پراکسید نمونه ها مطابق روش AOCs Cd 8-53 (۱۹۹۳) اندازه گیری گردید. ۵ گرم روغن در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری وزن و ۳۰۰ میلی لیتر حلال اسید استیک-کلروفرم با نسبت ۲:۳ به آن اضافه شد و پس از هم زدن، ۰/۵ میلی لیتر محلول یدید پتاسیم اشباع به آن افزوده گردید و ۱ دقیقه در تاریکی قرار داده شد. به محلول حاصل ۳۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و به آرامی با تیوسولفات سدیم ۰/۱ مولار تیترو شد و تیتراسیون تا از بین رفتن رنگ زرد ادامه یافت. سپس ۰/۵ میلی لیتر معرف شناساگر نشاسته اضافه گردید و تیتراسیون تا از بین رفتن رنگ آبی ادامه یافت و میزان پراکسید از رابطه زیر به دست آمد (۷).

رابطه (۱)

$$P=(S.M.100)/W$$

در رابطه ۱، S میزان مصرف تیوسولفات سدیم بر حسب میلی لیتر، M مولاریته تیوسولفات سدیم، W وزن روغن بر حسب گرم و P پراکسید روغن بر حسب میلی اکی والان اکسیژن بر کیلوگرم روغن می باشد.

۲-۵- اندازه گیری شاخص تیوباربتوریک اسید

این شاخص میزان میلی گرم مالون آلدئید موجود در یک کیلوگرم روغن را نشان می دهد و بیانگر مراحل ثانویه اکسیداسیون چربی و حضور ترکیبات ثانویه اکسیداسیون در نمونه است. برای اندازه گیری این شاخص در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری، یک گرم نمونه، یک میلی لیتر محلول ۰/۷۵ درصد اسید تیوباربتوریک و ۲ میلی لیتر محلول ۳۵ درصد اسید تری کلرواستیک اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آب جوش قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد. فاز آبی با سرنگ خارج و به سل اسپکتروفتومتر منتقل شد. جذب نمونه با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۳۲ نانومتر قرائت گردید و به این ترتیب مقدار جذب نمونه در طول موج مذکور به عنوان شاخص تیوباربتوریک اسید در نظر گرفته شد (۳۸).

۲-۶- تعیین عدد آنیزیدین

میزان آنیزیدین روغن ها مطابق روش AOCs Cd 18-90 (۱۹۹۳) اندازه گیری شد. بدین منظور ۵/۵ گرم روغن در بالون ۲۵ میلی لیتری با ایزواکتان به حجم رسید و سپس ۵ میلی لیتر از این محلول با یک میلی لیتر از محلول ۰/۲۵ درصد آنیزیدین در استیک اسید گلیسیرال مخلوط شد و بعد از گذشت ۱۰ دقیقه میزان جذب آن در طول موج ۳۵۰ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر قرائت گردید. میزان عدد آنیزیدین از رابطه ۲ به دست آمد (۷).

رابطه (۲)

$$A=25 \times (1.2A_s - A_b) / m$$

در رابطه ۲، A_s و A_b به ترتیب نشانگر جذب محلول قبل و بعد از واکنش با محلول آنیزیدین، m و A نیز نشان دهنده جرم نمونه به گرم و عدد آنیزیدین روغن می باشد.

۲-۷- محاسبه سینتیک اکسایش نمونه ها

برای مشخص کردن پایداری اکسایشی نمونه ها، بعد از یافتن بهترین غلظت عصاره آنتی اکسیدانی و نانولیپوزوم، ۲/۵ گرم از روغن حاوی این نمونه ها و همچنین روغن حاوی ۲۰۰ پی پی ام آنتی اکسیدان BHT و یک نمونه فاقد آنتی اکسیدان در معرض ۴ دمای ۳۷۳/۱۵، ۳۸۳/۱۵، ۳۹۳/۱۵ و ۴۰۳/۱۵ درجه کلوین (۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد) با جریان مداومی از هوا با سرعت ۲۰ لیتر بر دقیقه توسط دستگاه رنسیمت قرار گرفتند و با روش آرنیوس اثر دما (T) بر سرعت ویژه واکنش^۱ (K) با استفاده از رابطه وانت هوف (رابطه ۳) به دست آمد.

رابطه (۳)

$$\ln(k) = \ln(A) - (E_a/RT)$$

طبق تئوری انرژی فعال سازی، A ثابت ویژه واکنش^۲ E_a (h⁻¹) انرژی فعال سازی (Kj/mol) و R ثابت گازها (۸/۳۴۴۳ KJ/mol) است. انرژی فعال سازی را به عنوان حداقل انرژی که مولکول باید قبل از انجام واکنش داشته باشد می توان

1-kinetic Rate Constant

2-Frequency Factors

عدد پراکسید یا کمتر از آن تازگی محصول را نشان می‌دهد (۲۹). نتایج جدول ۱ نشان داد که میزان پراکسید روغن‌ها با افزایش غلظت آنتی‌اکسیدان در هر دو نوع آنتی‌اکسیدان مورد استفاده در این مطالعه (عصاره آزاد چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن) کاهش یافت، اما با افزایش زمان نگهداری روغن‌ها تا ۷۲ ساعت در آون، میزان پراکسید نمونه‌ها افزایش و با افزایش بیشتر زمان نگهداری این عدد کاهش یافت (۰/۰۵ < p). عدد پراکسید نمونه‌های نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید، نسبت به نمونه‌های دارای عصاره آزاد، کمتر بود. بیشترین میزان عدد پراکسید نمونه‌ها نیز به نمونه حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام آنتی‌اکسیدان عصاره آزاد چای سفید بعد از ۷۲ ساعت نگهداری تعلق داشت (۰/۰۵ < p). علت کاهش عدد پراکسید با افزایش غلظت ترکیبات آنتی‌اکسیدانی به وجود ترکیبات فنولی و زیست فعال دیگر موجود در عصاره آنتی‌اکسیدانی ارتباط دارد که نتایج این بخش با نتایج جهانفر و همکاران، (۲۰۲۰) که بیان داشته بودند با افزایش غلظت عصاره چای سبز میزان عدد پراکسید روغن کلزا کاهش می‌یابد، مطابقت داشت (۱۸). هیدروپراکسیدها محصولات حاصل از واکنش بین اکسیژن و اسیدهای چرب اشباع نشده هستند که در مرحله اولیه اکسیداسیون تولید می‌شوند. در نتیجه با گذشت زمان، سطح این ترکیبات تا حدی افزایش می‌یابد و سپس این ترکیبات به آلدئیدها و کتون‌های فرار تجزیه می‌شوند و در نتیجه مقدار پراکسید کاهش می‌یابد. به همین ترتیب، در برخی مطالعات، کاهش محتوای پراکسید در زمان ذخیره‌سازی به تجزیه برخی از هیدروپراکسیدها تشکیل شده، نسبت داده شده است (۲۱). کامکار و همکاران (۲۰۱۰) نیز گزارش دادند که با افزایش زمان نگهداری میزان پراکسید نمونه‌ها افزایش می‌یابد (۱۹). تینلو و لانت (۲۰۲۰) با بررسی اکسیداسیون تسریع شده روغن سویا حاوی عصاره آنتی‌اکسیدانی زنجبیل و زردچوبه بیان داشتند که با افزایش زمان نگهداری تا ۲۱ روز در آون بادامی ۶۲ درجه سانتی‌گراد، عدد پراکسید تا $42/6 \text{ meqO}_2/\text{kg}$ افزایش یافت که افزودن این آنتی‌اکسیدان‌ها به روغن سویا میزان عدد پراکسید را تا $42/6 \text{ meqO}_2/\text{kg}$ کاهش

تعبیر کرد. همچنین ضریب دما (T_{coeff}) از شیب خط معادله رگرسیونی بین $\ln(k)$ و دمای مطلق (T) محاسبه گردید (رابطه ۴).

$$\ln(k) = a(T) + b$$

a و b پارامترهای مدل می‌باشند. معادله‌ی ایرینگ به صورت زیر است.
رابطه (۵)

$$\ln(K) = \ln(K_B/h) + (\Delta S^\ddagger / R) - (\Delta H^\ddagger / RT) + \ln(T)$$

ΔH^\ddagger آنتالپی و h ثابت پلانک ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)، K_B ثابت بولتزمن ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)، ΔS^\ddagger آنتروپی است که از این رابطه برای محاسبه آنتروپی و آنتالپی و موازنه آن در واکنش‌های مواد غذایی استفاده می‌شود. مقدار K (h^{-1}) از معکوس دوره القاء به دست آمد (۱۱ و ۱۵).

۲-۸- تجزیه و تحلیل آماری

برای ارزیابی تاثیر افزودن آنتی‌اکسیدان (عصاره چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن) بر خصوصیات شیمیایی روغن سویا از آزمایشات فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ سطح غلظت آنتی‌اکسیدان و ۵ سطح زمان نگهداری و سه تکرار استفاده شد و برای مقایسه بین نمونه بهینه نانولیپوزوم و عصاره آزاد چای سفید با نمونه حاوی BHT و فاقد آنتی‌اکسیدان از طرح کاملاً تصادفی نرم‌افزار SAS استفاده گردید. برای بررسی مقایسه میانگین‌ها نیز از آزمون دانکن در سطح ۵ درصد و برای رسم نمودارها از اکسل ۲۰۰۷ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر پارامترهای عملیاتی بر عدد پراکسید

پراکسید محصول اولیه اکسیداسیون مواد چرب است و به طور کلی هر قدر که درجه غیر اشباع روغن‌ها بیشتر باشد روغن و یا ماده چرب آمادگی بیشتری برای اکسیداسیون دارد. زمانی که عدد پراکسید به حد معینی برسد تغییرات مختلفی صورت می‌گیرد که سبب ایجاد مواد فرار آلدئیدی و ایجاد عطر و بوی نامطبوع می‌شوند (۳ و ۱۳). همچنین مشخص گردیده است که این شاخص هم بستگی مناسبی با خصوصیات ظاهری نشان می‌دهد، برای مثال در روغن سویا

داد (۴۳). علت کمتر بودن میزان پراکسید روغن های حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید احتمالاً به اثر تخریبی کمتر درجه حرارت بر این عصاره ها ارتباط دارد. شمس و همکاران (۲۰۱۹)، با بررسی اثرات آنتی اکسیدان های طبیعی و مصنوعی

لیپوزومی بر پایداری اکسایشی روغن سویا، بیان داشتند که استفاده از لیپوزوم های حاوی آنتی اکسیدان در کاهش عدد پراکسید از آنتی اکسیدان ها آزاد کارایی بیشتری دارد (۴۰).

جدول ۱- تاثیر پارامترهای عملیاتی مورد مطالعه بر میزان پراکسید ($\text{meq O}_2 / \text{kg}$) روغن های نگهداری شده در آن با دامای ۶۳ درجه سانتی گراد

نوع آنتی اکسیدان	غلظت	زمان نگهداری (ساعت)			
		۰	۲۴	۴۸	۷۲
آنتی اکسیدان		(ppm)			
عصاره آزاد چای	۲۰۰	0.75 ± 0.05^{Ae}	1.56 ± 0.02^{Ad}	1.81 ± 0.02^{Ac}	2.22 ± 0.04^{Aa}
سفید	۴۰۰	0.75 ± 0.03^{Ae}	1.23 ± 0.01^{Cd}	1.66 ± 0.02^{Bc}	2.01 ± 0.02^{Ba}
	۶۰۰	0.75 ± 0.02^{Ae}	1.11 ± 0.008^{Dd}	1.56 ± 0.01^{Cb}	1.87 ± 0.04^{Ca}
نانولیپوزوم حاوی	۲۰۰	0.75 ± 0.04^{Ae}	1.30 ± 0.02^{Bd}	1.66 ± 0.03^{Bc}	2.06 ± 0.05^{Ba}
عصاره چای سفید	۴۰۰	0.75 ± 0.05^{Ad}	1.15 ± 0.03^{Dc}	1.44 ± 0.04^{Db}	1.76 ± 0.04^{Da}
	۶۰۰	0.75 ± 0.01^{Ad}	0.85 ± 0.01^{Ec}	1.24 ± 0.06^{Eb}	1.53 ± 0.06^{Ea}

* داده ها عبارتند از میانگین \pm انحراف معیار و حروف کوچک و بزرگ مشابه به ترتیب در هر سطر و ستون، نشان دهنده عدم معنی داری در سطح ۵ درصد می باشد.

۳-۲- تاثیر پارامترهای عملیاتی بر شاخص تیوباریتوریک

اسید

گاهی به دلیل گسترش فساد روغن، محصولات اولیه اکسیداسیون مانند هیدروپراکسیدها به آلدهیدها و کتون ها تجزیه شده و عدد پراکسید کاهش می یابد، بنابراین جهت تشخیص و اندازه گیری محصولات ثانویه حاصل از اکسیداسیون مانند آلدهیدها و کتون ها آزمایش تیوباریتوریک اسید انجام می شود. مالون آلدهید، آلدهیدی است که به طور عمده در اثر تجزیه اسیدهای چرب چند غیر اشباعی تشکیل می شود. در اندازه گیری اندیس تیوباریتوریک اسید، مالون آلدهید با تیوباریتوریک اسید واکنش می دهد. بنابراین میزان تیوباریتوریک اکسیداسیون افزایش می یابد (۴). نتایج حاصل از شاخص تیوباریتوریک اسید نمونه ها (جدول ۲) نشان داد که بیشینه میزان شاخص تیوباریتوریک اسید نمونه ها متعلق به نمونه حاوی ۲۰۰ پی پی ام آنتی اکسیدان عصاره آزاد چای سفید بعد

از ۹۶ ساعت نگهداری در آن بود. از طرفی مشخص گردید که با افزایش زمان نگهداری و کاهش غلظت آنتی اکسیدان میزان شاخص تیوباریتوریک اسید افزایش یافت و نمونه های حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید، شاخص تیوباریتوریک اسید کمتری نسبت به نمونه های حاوی آنتی اکسیدان آزاد چای سفید داشتند ($p < 0.05$). علت کاهش شاخص تیوباریتوریک اسید روغن سویا با افزایش غلظت آنتی اکسیدان را می توان به افزایش ترکیبات فنولی موجود در عصاره آنتی اکسیدانی نسبت داد (۲۰). وانگ و همکاران (۲۰۱۸) با بررسی اثر عصاره گیشنیز در روغن آفتابگردان در شرایط نگهداری اکسیداسیون تسریع شده بیان داشتند که استفاده از عصاره آنتی اکسیدانی گیشنیز تا ۱۲۰ پی پی ام منجر به کاهش شاخص تیوباریتوریک اسید روغن می گردد (۴۵). اکبری و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که با افزایش زمان نگهداری فیله ماهی میزان محصولات ثانویه اکسیداسیون به ویژه آلدهیدها افزایش

اسیدروغن سویارامی توان به افزایش سطح این آنتی اکسیدانها نسبت به عصاره آزاد آن نسبت داد که در خنثی کردن رادیکالهای آزاد نقش بیشتری ایفا می کنند.

می یابد که دلیل این امر افزایش آهن آزاد و دیگر پرو اکسیدانها و همچنین تشکیل آلدئیدها به عنوان محصولات ثانویه اکسیداسیون از شکست هیدرواکسیدها باشد (۶). علت افزایش کارایی نانولیپوزوم هادر کاهش شاخص تیوباریتوریک

جدول ۲- تاثیر پارامترهای عملیاتی مورد مطالعه بر میزان تیوباریتوریک اسید (mg malonal dehid/Kg) روغنهای

نگهداری شده در آون با دمای ۶۳ درجه سانتی گراد

نوع آنتی اکسیدان	غلظت آنتی اکسیدان (ppm)	زمان نگهداری (ساعت)			
		۰	۲۴	۴۸	۷۲
عصاره آزاد	۲۰۰	۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۲ ^{Ae}	۰/۰۹۰۴±۰/۰۰۰۴ ^{Ad}	۰/۱۵۲۵±۰/۰۰۰۱ ^{Ac}	۰/۳۳۲۱±۰/۰۰۰۲ ^{Ab}
چای سفید	۴۰۰	۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۲ ^{Ae}	۰/۰۸۵۲±۰/۰۰۰۳ ^{Bd}	۰/۱۱۲۲±۰/۰۰۰۲ ^{Bc}	۰/۲۵۲۵±۰/۰۰۰۱ ^{Bb}
نانولیپوزوم	۶۰۰	۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۳ ^{Ae}	۰/۰۷۱۵±۰/۰۰۰۲ ^{Dd}	۰/۰۹۱۳±۰/۰۰۰۳ ^{Dc}	۰/۱۹۲۴±۰/۰۰۰۱ ^{Cb}
حاوی	۲۰۰	۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۲ ^{Ae}	۰/۰۷۲۵±۰/۰۰۰۱ ^{Cd}	۰/۰۹۳۵±۰/۰۰۰۱ ^{Cc}	۰/۱۲۲۷±۰/۰۰۰۲ ^{Db}
سفيد	۴۰۰	۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۳ ^{Ae}	۰/۰۵۸۴±۰/۰۰۰۲ ^{Ed}	۰/۰۷۳۶±۰/۰۰۰۱ ^{Ec}	۰/۰۹۵۵±۰/۰۰۰۲ ^{Eb}
عصاره چای سفید	۶۰۰	۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۱ ^{Ae}	۰/۰۵۱۵±۰/۰۰۰۲ ^{Fd}	۰/۰۷۱۴±۰/۰۰۰۳ ^{Fc}	۰/۰۸۴۳±۰/۰۰۰۳ ^{Fb}

* داده ها عبارتند از میانگین ± انحراف معیار و حروف کوچک و بزرگ مشابه به ترتیب در هر سطر و ستون، نشان دهنده عدم معنی داری در سطح ۵ درصد می باشد.

۳-۳- تاثیر پارامترهای عملیاتی بر عدد آنزیدین

مقایسه میانگینها به روش آزمون دانکن (جدول ۳) نشان داد که با افزایش زمان نگهداری و همچنین کاهش میزان غلظت آنتی اکسیدان عدد آنزیدین روغنها افزایش یافت (p<۰/۰۵). بیشترین میزان عدد آنزیدین مربوط به نمونه حاوی ۲۰۰ پی پی ام عصاره آزاد چای سفید بود که نسبت به زمان صفرم همین نمونه ۴۸۳/۶۶ درصد افزایش را نشان داد. از طرفی مشخص شد که نمونه های حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید در هر غلظت و زمان نگهداری، دارای عدد آنزیدین کمتری نسبت به نمونه حاوی عصاره آزاد چای سفید بودند. افزایش عدد آنزیدین بیان گر گسترش واکنش اکسایش خود به خودی و افزایش محصولات ثانویه حاصل از تجزیه هیدروپراکسیدها و ترکیب های کربونیل دار با گذشت زمان می باشد. این احتمال وجود دارد که ذرات معلق و تا حدودی تغییر رنگ روغن حاوی غلظت های بالای عصاره مذکور بتواند در سنجش شدت جذب در طول موج ۳۵۰ نانومتر مداخله کرده و ایجاد

خطا کند. یکی دیگر از دلایل احتمالی نتایج حاصل می تواند انجام واکنش میلارد یا شبه میلارد در دمای بالا باشد که باعث کمتر شدن اثر آنتی اکسیدان هادر طول نگهداری می گردد و واکنش میلارد، ترکیبات کربونیل دار تولید می کند که این ترکیب های می توانند با معرف آنزیدین که یک معرف غیر اختصاصی است واکنش داده و از طرفی این ترکیبها در طول موج ۳۵۰ نانومتر دارای جذب بوده و باعث افزایش غیر عادی شدت جذب می گردند (۳۰). کاهش عدد آنزیدین با افزایش غلظت آنتی اکسیدان را می توان به افزایش اثر ضد اکسایشی این ترکیبات نسبت داد. قره خانی و همکاران (۲۰۰۹) و اخلی و همکاران (۲۰۲۰) بیان داشتند که استفاده از آنتی اکسیدان های طبیعی در روغن به علت واکنش این ترکیبات با رادیکال های آزاد منجر به کاهش عدد آنزیدین می گردد که با نتایج این بخش مطابقت داشت. علت کاهش عدد آنزیدین در نمونه های حاوی نانولیپوزوم را می توان به محافظت بیشتر این ترکیبات در طول دمای آون و همچنین افزایش سطح تماس این ترکیبات

برای واکنش با رادیکال‌های آزاد موجود در روغن نسبت داد (۱۴ و ۳۰).

جدول ۳- تاثیر پارامترهای عملیاتی مورد مطالعه بر عدد آنیزیدین روغن‌های نگهداری شده در آون با دمای ۶۳ درجه سانتی‌گراد

نوع	غلظت	زمان نگهداری (ساعت)			
		۲۴	۴۸	۷۲	۹۶
عصاره آزاد	۲۰۰	۱۳/۲۶±۰/۰۹ ^{Ad}	۱۷/۱۲±۰/۱۱ ^{Ac}	۲۱/۰۹±۰/۳۶ ^{Ab}	۲۹/۳۰±۱/۹۷ ^{Aa}
چای سفید	۴۰۰	۱۰/۶۳±۰/۰۸ ^{Cd}	۱۴/۲۸±۰/۰۹ ^{Cc}	۱۸/۱۷±۰/۱۳ ^{Cb}	۲۴/۱۷±۰/۰۹ ^{Ca}
نانولیپوزوم	۶۰۰	۸/۵۱±۰/۲۱ ^{Ed}	۱۲/۷۱±۰/۰۹ ^{Ec}	۱۵/۱۵±۰/۱۴ ^{Eb}	۱۹/۱۹±۰/۳۶ ^{Ea}
حاوی	۲۰۰	۱۲/۱۶±۰/۱۹ ^{Bd}	۱۶/۱۳±۰/۱۷ ^{Bc}	۱۹/۱۰±۰/۱۶ ^{Bb}	۲۵/۱۶±۰/۲۳ ^{Ba}
عصاره چای سفید	۴۰۰	۱۰/۰۷±۰/۱۵ ^{Dd}	۱۳/۰۵±۰/۱۱ ^{Dc}	۱۶/۳۸±۰/۲۱ ^{Db}	۲۲/۴۱±۰/۵۲ ^{Da}
عصاره چای سفید	۶۰۰	۷/۲۹±۰/۲۲ ^{Fd}	۱۰/۹۹±۰/۲۲ ^{Fc}	۱۳/۷۲±۰/۱۹ ^{Fb}	۱۷/۳۶±۰/۷۱ ^{Fa}

* داده‌ها عبارتند از میانگین ± انحراف معیار و حروف کوچک و بزرگ مشابه به ترتیب در هر سطر و ستون، نشان دهنده عدم معنی‌داری در سطح ۵ درصد می‌باشد.

۳-۴- مقایسه بهترین غلظت‌های عصاره‌های آنتی‌اکسیدانی با نمونه حاوی BHT و فاقد آنتی‌اکسیدان

آن دارای کیفیتی بهتر از نمونه حاوی BHT بود. شمش و همکاران (۲۰۱۹) بیان داشتند که استفاده از نانولیپوزوم در به کارگیری آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و سنتزی در روغن باعث بهبود خواص آنتی‌اکسیدانی این ترکیبات می‌گردد که با نتایج این تحقیق مطابقت داشت (۴۰). از محققینی که بیان داشته بودند استفاده از برخی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی دارای قدرت آنتی‌اکسیدانی بالاتری نسبت به آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی است می‌توان به مظاهری کلهرودی و همکاران (۲۰۱۴) و تهامی و همکاران (۲۰۱۱) اشاره نمود که نشان دادند اثر عصاره آنتی‌اکسیدانی راز یانه از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی BHT و BHA بالاتر است (۵ و ۴۱).

با توجه به نتایج به دست آمده در هر دو نوع آنتی‌اکسیدان (عصاره آزاد چای سفید و نانولیپوزوم حاوی عصاره آن) بهترین غلظت آنتی‌اکسیدان غلظت ۶۰۰ پی‌پی‌ام انتخاب گردید و این نمونه با نمونه‌های حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام آنتی‌اکسیدان سنتزی BHT و همچنین نمونه فاقد آنتی‌اکسیدان بعد از ۹۶ ساعت نگهداری در آون مقایسه گردید. همان‌طور که جدول ۴ نشان می‌دهد، کمترین میزان پراکسید، شاخص تیوباربتوریک اسید و همچنین عدد آنیزیدین مربوط به نمونه دارای نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید بود و بیشترین این پارامترها نیز به نمونه فاقد آنتی‌اکسیدان تعلق داشت ($p < 0.05$) و نمونه حاوی عصاره چای سفید به صورت آزاد و همچنین نانولیپوزوم شده

جدول ۴- تاثیر نوع نمونه بر برخی از خصوصیات شیمیایی روغن سویا

نوع نمونه	پراکسید (meq O ₂ / kg)	تیوباربتوریک اسید (mg malonal dehid/Kg)	عدد آنیزیدین
فاقد آنتی‌اکسیدان	۷/۵۱±۰/۰۷۳ ^a	۰/۵۸۶۰±۰/۰۰۰۲ ^a	۴۹/۴۷±۰/۴۱ ^a
حاوی BHT	۲/۳۸±۰/۰۱۱ ^b	۰/۳۳۴۹±۰/۰۰۰۳ ^b	۲۱/۳۴±۰/۵۲ ^b
حاوی عصاره آزاد چای سفید	۱/۴۱±۰/۰۰۶ ^c	۰/۲۳۲۵±۰/۰۰۰۱ ^c	۱۹/۱۹±۰/۳۶ ^c
حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید	۱/۲۲±۰/۰۰۳ ^d	۰/۱۰۲۳±۰/۰۰۰۲ ^d	۱۷/۳۶±۰/۷۱ ^d

* داده‌ها عبارتند از میانگین ± انحراف معیار و اعداد دارای حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح ۵ درصد می‌باشد.

۳-۵- بررسی سینتیک پایداری اکسایشی روغن حاوی آنتی‌اکسیدان‌های مختلف

جدول ۵ نشان‌دهنده مقادیر ثابت سرعت واکنش در نمونه‌ها و دماهای مختلف است، همان‌طور که مشخص است، میزان ثابت سرعت واکنش تمامی نمونه‌ها با افزایش دما افزایش

یافت. مقادیر پایین تر ثابت سرعت واکنش در نمونه‌های حاوی آنتی‌اکسیدان به ویژه نمونه حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید به دلیل حضور آنتی‌اکسیدان‌ها در نمونه روغن می‌باشد که اکسایش لیپیدها را که در درجه حرارت‌های بالاتر افزایش می‌یابد را کاهش می‌دهد (۴۲).

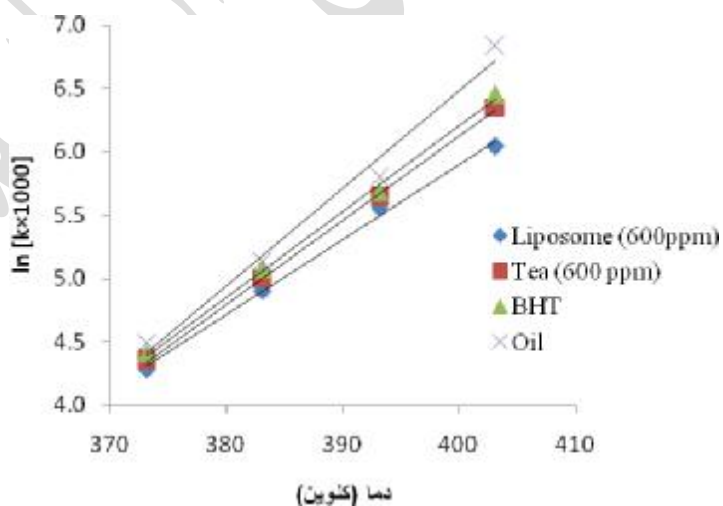
جدول ۵- مقادیر ثابت سرعت واکنش ($k \times 10^3 [h^{-1}]$) در درجه حرارت‌های مختلف

درجه حرارت (کلوین)				نمونه‌ها
۴۰۳/۱۵	۳۹۳/۱۵	۳۸۳/۱۵	۳۷۳/۱۵	
۹۲۸/۵۷±۹/۷۱ ^{Aa}	۳۲۸/۸۳±۰/۷۷ ^{Ab}	۱۶۹/۰۵±۰/۳۷ ^{Ac}	۸۹/۵۷±۱/۸۹ ^{Ad}	فاقد آنتی‌اکسیدان
۶۳۳/۳۳±۰/۶۹ ^{Ba}	۲۹۲/۸۶±۰/۹۹ ^{Bb}	۱۵۸/۹۵±۰/۴۸ ^{Bc}	۸۲/۲۱±۱/۵۹ ^{Bd}	حاوی BHT
۵۷۲/۷۳±۱/۵۷ ^{Ca}	۲۸۲/۷۱±۱/۱۱ ^{Cb}	۱۴۸/۱۷±۰/۶۹ ^{Cc}	۷۷/۹۳±۰/۷۲ ^{Cd}	حاوی عصاره آزاد چای سفید
۴۲۱/۱۸±۱۰/۴۵ ^{Da}	۲۵۸/۳۳±۱۱/۷۹ ^{Db}	۱۳۴/۸۵±۲/۱۴ ^{Dc}	۷۲/۸۳±۰/۰۰ ^{Dd}	حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید

* داده‌ها عبارتند از میانگین ± انحراف معیار و اعداد دارای حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح ۵ درصد می‌باشد.

این روغن‌ها بود. پژوهشگران مقادیر ضریب دمایی را برای روغن‌های کانولا، سویا، آفتابگردان، ذرت و زیتون به ترتیب ۰/۰۷۲، ۰/۰۷۴، ۰/۰۷۲۶، ۰/۰۷۰۵ و ۰/۰۶۹۵ نشان دادند (۱۱ و ۱۲).

شکل ۱ نشان‌دهنده تغییرات لگاریتمی میزان ثابت سرعت واکنش نسبت به تغییرات دما است که رابطه خطی با همبستگی بالایی روابط مشاهده می‌شود. ضریب دمایی نمونه حاوی نانولیپوزوم و روغن فاقد آنتی‌اکسیدان به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار بود که نشان‌دهنده پایداری اکسایشی متفاوت



شکل ۱- نمودار نیمه لگاریتمی تغییرات ثابت سرعت واکنش نسبت به دما

جدول ۶- مقادیر ضریب دمایی و توابع رگرسیونی آن

نوع نمونه	$\text{Ln}(k)=a(T)+b$	R^2	$T_{\text{coeff}}(\times 10^{-2}) [K^{-1}]$
فاقد آنتی اکسیدان	$y = 0.0768x - 24.25$	۰/۹۸۴۵	۷/۶۸
حاوی BHT	$y = 0.0674x - 20.745$	۰/۹۹۷۷	۶/۷۴
حاوی عصاره آزاد چای سفید	$y = 0.0663x - 20.397$	۰/۹۹۶۶	۶/۶۳
حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید	$y = 0.0592x - 17.778$	۰/۹۹۶۶	۵/۹۲

نداشت. این نتایج به طور ضمنی بیان می کند که مقدار و نوع اسیدهای فرار تحت شرایط رنسیمت وابسته به نوع روغن و میزان ترکیبات آنتی اکسیدان است که بر پایداری روغن تاثیر گذار هستند (۲۶). مقادیر انرژی فعال سازی تحت تاثیر درجه غیراشباعیت و پایداری اکسایشی روغن ها قرار می گیرد. مقادیر بالای آنتالپی و نتروپی نیز نشان دهنده نیاز به انرژی بیشتر برای تولید رادیکال های آزاد در آغاز واکنش های زنجیره ای و اکسیداسیون می باشد که در روغن دارای آنتی اکسیدان بالاتر بود که با واکنش بین ترکیبات آنتی اکسیدانی با رادیکال های آزاد سرعت اکسایش را کاهش می دهند. رودریگوز و همکاران (۲۰۲۰) بیان داشتند که استفاده از ترکیبات آنتی اکسیدانی منجر به افزایش انرژی فعال سازی می گردد که با نتایج این بخش در تطابق بود (۳۵).

پارامترهای رگرسیونی، فاکتور فرکانس، انرژی فعال سازی برای ارزیابی تشکیل محصولات ثانویه ی اکسایش (اسیدهای فرار عمدتاً اسید فرمیک و مقادیر کمتری اسید استیک، پروپیونیک و دیگر اسیدها) تحت آزمون رنسیمت محاسبه می گردند (۹). مقادیر پارامترهای سینتیکی نمونه های مختلف در جدول ۷ گزارش شده است. کمترین میزان انرژی فعال سازی مربوط به نمونه روغن فاقد آنتی اکسیدان و بیشترین آن مربوط به نمونه حاوی عصاره آزاد چای سفید بود و از نظر ثابت ویژه واکنش نمونه ها نیز نمونه حاوی عصاره آزاد چای سفید و روغن فاقد آنتی اکسیدان به ترتیب بیشترین و کمترین میزان بود. از طرفی بیشترین میزان آنتالپی و نتروپی مربوط به نمونه روغن دارای نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید بود هر چند از نظر آماری میزان آنتالپی آن با نمونه حاوی عصاره آزاد تفاوت معنی داری

جدول ۷- پارامترهای سینتیکی نمونه های مختلف

پارامترها	فاقد آنتی اکسیدان	حاوی BHT	حاوی عصاره آزاد	حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید
$\text{Ln}(k)=a(1/T)+b$				
A	-۸/۹۱۱	-۹/۹۶۵	-۱۱/۵۲۰	-۱۰/۱۲۱
B	۲۸/۱۷۳	۳۱/۰۳۲	۳۵/۲۶۶	۳۱/۵۰۰
R^2	۰/۹۹۸۳	۰/۹۹۸۰	۰/۹۷۸۷	۰/۹۹۵۵
$E_a [kJ.mol^{-1}]$	۷۴/۰۸۹	۸۲/۸۵۲	۹۵/۷۸۱	۸۴/۱۴۹
A [h ⁻¹]	1.719×10^{12}	2.999×10^{13}	2.069×10^{15}	4.789×10^{13}
$\text{Ln}(K/T)=a(1/T)+b$				
A	-۸/۵۲۳	-۹/۵۷۷	-۱۱/۱۳۲	-۹/۷۳۴
B	۲۱/۲۱۳	۲۴/۰۷۱	۲۸/۳۰۶	۲۴/۵۳۹
R^2	۰/۹۹۸۱	۰/۹۹۷۸	۰/۹۷۷۳	۰/۹۹۵۱
$\Delta H [kJ.mol^{-1}]$	۷۰/۸۶۴	۷۹/۶۲۶	۸۰/۹۲۸	۸۰/۹۲۸
$\Delta S [J.mol^{-1}. K^{-1}]$	-۲۱/۲۰۱	۲/۵۸۶	۴/۵۵۰	۶/۴۸۰

۴- نتیجه گیری

هدف اصلی این مطالعه، افزایش پایداری اکسایشی روغن سویا با استفاده از ترکیبات آنتی اکسیدانی چای سفید بود. به همین منظور می توان بیان داشت که استفاده از نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید منجر به کاهش میزان پراکسید شاخص تیوباربتوریک اسید و عدد آنزیدین روغن سویا گردید و از طرفی مشخص گردید که با افزایش زمان نگهداری این پارامترها افزایش یافتند و نمونه دارای نانولیپوزوم حاوی ۶۰۰ پی پی ام عصاره چای سفید مقاومت بالایی در برابر اکسایش از خود نشان داد. بررسی سینتیک اکسایشی روغن ها نیز نشان داد که افزایش دما از ۳۷۳/۱۵ تا ۴۰۳/۱۵ درجه کلون در همه نمونه های مورد بررسی منجر به افزایش ثابت سرعت واکنش می شود و همچنین روغن های حاوی نانولیپوزوم چای سفید نسبت به اکسیداسیون پایدارتر نسبت به سایر نمونه ها بود.

۵- منابع

- بخشنده ت، اسماعیل زاده کناری ک، رفتنی امیری. بررسی تاثیر عصاره آزاد و نانوریزپوشانی شده شاهدانه در پایداری اکسایشی روغن سویا. نشریه علوم و صنایع غذایی. ۱۳۹۷؛ ۲۲(۴): ۲۴۹-۲۳۷.
- پورفلاح ز، الهامی راد ا. ح، مشکانی س. م، نهاردانی، م. و محمدی، م. ۱۳۹۱. بررسی پارامترهای سینتیک اکسیداسیون روغن سویا تحت تاثیر غلظت های مختلف اسید گالیک. نشریه پژوهش های صنایع غذایی. ۱۳۹۱؛ ۲۲(۴): ۳۸۲-۳۷۳.
- صمدلویی ح. ر، عزیزی م. ح، برزگر م. ۱۳۸۶. اثر آنتی اکسیدانی ترکیبات فنولی که سته انار بر روغن سویا. مجله علوم کشاورزی و منابع طبیعی. ۱۳۸۶؛ ۱۴(۴): ۱-۸.
- عربستانی ا، کدیور م، شاهدی م، گلی س. ا. م. ح. بررسی برخی خصوصیات ساختاری و فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم پروتئینی دانه گاو دانه و تاثیر آن بر شاخص های اکسیداسیون روغن آفتابگردان. مجله فناوری های جدید در صنعت غذا. ۱۳۹۲؛ ۲(۲): ۱۴-۳.
- مظاهری کله رودی م، بصیری ع. ر، جلالی ح. بررسی اثر ضد اکسایشی عصاره دانه رازیانه (*Foeniculum vulgare*) در روغن سویا و مقایسه آن با ضد اکساینده های سنتزی BHA و BHT. فناوری های جدید در صنعت غذا. ۱۳۹۳؛ ۱(۳): ۲۸-۱۵.
- Akbari S.H, Maghsodlo M, Ariay P. Effect Of Methyl Cellulose Coating (with Oregano Essential Oil) On The Quality And Shelf Life Of Chicken Fillet In Cold Conditions. *Journal of Food Processing and Production*. 2013; 3(4): 12-17.
- AOCS. 1993. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Societ, AOCS Press, Champaign, IL, 762 p.
- Carneiro H. C, Tonon R. V, Grosso C. R, Hubinger M. D. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of Food Engineering*. 2013; 115:443-451.
- Carrera Ruiz, Rodriguez A, Plasma M, Barroso C. G. Utrasound – Assisted Extration Of Phenolic Compound From Graps. *Analytica Chimica Acta*. 2012; 732: 100-104.
- Demam J. M, Tie F, Demam L. Formation Of Short Chain Volatile Organic Acids In The Automated AOM Method. *Journal Of American Oil Chemistry Society*. 1987; 64: 993–996.
- Farhoosh R. The Effect Of Operational Parameters Of The Rancimat Method On The Determination Of The Oxidative Measures And Shelf-Life Predication Of Soybean Oil. *Journal Of American Oil Chemistry Society*. 2007; 84: 205-209.
- Farhoosh R, Niazmand R, Rezaei M, Sarabi M. Kinetic Parameter

- plant species. *Food Bioprod. Process.* 2011; 89: 217–233.
22. Kowalski B, Gruczynska E, Maciaszek K. Kinetics Of Rapeseed Oil Oxidation By Pressure Differential Scanning Calorimetry Measurements. *Europe Journal Of Lipid Science Technology.* 2000; 337–341.
 23. Kowalski B, Ratusz K, Kowalska D, Bekas W. Determination Of The Oxidative Stability Of Vegetable Oils By Differential Scanning Calorimetry And Rancimat Measurements. *Europe Journal Of Lipid Science Technology.* 2004; 106: 165–169.
 24. Lu Q, Li D.C, Jiang J.G. Preparation of a tea polyphenol nanoliposome system and its physicochemical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2011; 59(24): 13004–13011.
 25. Marsanasco M., Márquez A. L, Wagner J. R, delV Alonso S, Chiaramoni N. S. Liposomes as vehicles for vitamins E and C: An alternative to fortifyorange juice and offer vitamin C protection after heat treatment. *Food Research International.* 2011; 44(9): 3039–46.
 26. Mendez E, Sanhueza J, Speisky H, Valenzuela A. Validation Of The Rancimat Test For The Assessment Of The Relative Stability Of Fish Oils. *Journal Of American Oil Chemistry Society.* 1996; 73: 1033–1037.
 27. Mohammadi A, Jafari S. M, Esfanjani, A. F, Akhavan S. Application of nano-encapsulated olive leaf extract in controlling the oxidative stability of soybean oil. *Food chemistry.* 2016; 190: 513–519.
 28. Noudoost B, Noori N, Amo Abedini Gh, Gandomi H, Akhondzadeh Basti A, Jebeli Javan A, Ghadami F. Encapsulation of green tea extract in nanoliposomes and evaluation of its antibacterial, antioxidant and prebiotic properties. *Journal of Medicinal Plants.* 2015; 14(55):66–78.
 29. O'Brien R. D. 2004. *Fats and oils: Formulating and processing for applications* (pp.174-233)., 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press LLC.
 30. Okhli S, Mirzaei H. O, Hosseini S. E. Antioxidant activity of citron peel (*Citrus medica* L.) essential oil and Determination Of Vegetable Oil Oxidation Under Rancimat Test Conditions. *Europe Journal Of Lipid Science Technology.* 2008; 110: 587–592.
 13. Farzaneh V, Carvalho, I. S. A review of the health benefit potentials of herbalplant infusions and their mechanism of actions. *Industrial Crops and Products.* 2015; 65:247–258.
 14. Gharekhani M, Ghorbani M, Ebrahim-Zadeh M. A, Jafari M, Sadeghi Mahunk A. Effect of leaf extract in preventing oxidation of soybean oil. *Electron Journal of Food Process and Preservation.* 2009; 2: 85–102.
 15. Gordon M. H, Mursi E. A. Comparison Of Oil Stability Based On TheMetrohm rancimat With Storage At 20°C. *JournalOf American Oil Chemistry Society.* 1994; 71: 649–651.
 16. Gunstone D.F. 2011. *Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses.* 2ndedition pp. 125–136. John Wiley & Sons, Chichester.
 17. Hilal Y, Engelhardt U. Characterisation of white tea–Comparison to green and black tea. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit.* 2007; 2(4): 414–421.
 18. Jahanfar SH, Ghavami M, Khosravidarani K, Jahadi M. Antioxidant Activity of Green Tea Extract on Canola OilOxidation Stability: Comparison of Free and Liposomal extract. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 2020; 97(12): 1–10.
 19. Kamkar A, Jebelli Javan A, Asadi F, Kamalinejad M. The antioxidative effect of Iranian Mentha pulegiumextracts and essential oil in sunflower oil. *Journal of Food Chemistry and Toxicology.* 2010; 48:1796–1800.
 20. Kammal-Eldin A, Appelqvist L. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids.* 1996; 31: 671–701.
 21. Krishnaiah D, Sarbatly R. Nithyanandam, R. A review of the antioxidant potential of medicinal

- state science fair. Project number, Jo 404.
39. Shahidi F, Wanasundara U. N. 2002. *Methods for measuring oxidative rancidity in oils*. In: Akon CC., Min DB (eds) *Food Lipids: Chemistry, nutrition and biotechnology*. pp: 387-403.
 40. Shams A, Mortazavi A, Khosravi-Darani K, Bahmaei M, Seyed Reihani S. F, Dutt Tripathy A. Effects of liposomal natural and synthetic antioxidants on oxidative stability of soybean oil. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2019; 9(3): 3963-36968
 41. Tahami F, Basiri A, Ghiasi Tarzi B, Mahasti P. Antioxidant effect of Fennel seed extract (*Foeniculum vulgare*) on the stability of sunflower oil. *Food Science and Nutrition*. 2011; 10(1): 71-78.
 42. Tan C. P, Che Man Y. B, Selamat J, Yusoff M. S. A. Application Of Arrhenious Kinetics To Evaluate Oxidative Stability In Vegetable Oils By Isothermal Differential Scanning Calorimetry. *Journal Of American Oil Chemistry Society*. 2001; 78:1133-1138.
 43. Tinello F, Lante A. Accelerated storage conditions effect on ginger- and turmeric-enriched soybean oils with comparing a synthetic antioxidant BHT. *Lwt food science and technology*. 2020; 131: 1-31.
 44. Tripathy A. Effects of liposomal natural and synthetic antioxidants on oxidative stability of soybean oil. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2019; 9(3): 3963-36968.
 45. Wang D, Fan W, Guan Y, Huang H, Yi T, Ji J. Oxidative stability of sunflower oil flavored by essential oil from *Coriandrum sativum* L. during accelerated storage. *Lwt food science and technology*. 2018; 1-36.
 - extract on stabilization of sunflower oil. *OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids*. 2020; 27 (32): 1-7.
 31. Pokorny J, Yanishlivea N, Gordon M. 2001. *Antioxidants in food*. CRC Press, 380p.
 32. Przybylski R, Wu J, Eskin M. A Rapid Method for Determining the Oxidative Stability of Oils Suitable for Breeder Size Samples. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2013; 90: 933-939.
 33. Reynhout G. The Effect Of Temperature On The Induction Time Of Stabilized Oil. *Journal of American Oil Chemistry Society*. 1991; 68: 983-984.
 34. Robert P, Gorena T, Romero N, Sepulveda E, Chavez J, Saenz C. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. *International journal of food science and technology*. 2010; 45:1386-1394.
 35. Rodrigues J. S, Peixotodo Valle C, Justino Uchoa A. F, Ramos D. M, Ferreirada Ponte F. A, de Sousa Rios M. A, Malveira G.Q, Silva Ricardo N. M. P. Comparative study of synthetic and natural antioxidants on the oxidative stability of biodiesel from Tilapia oil. *Renewable Energy*. 2020; 156: 1100-1106.
 36. Sanlier N, Atik I, Atik I A. A minireview of effects of white tea consumption on diseases. *Trends in Food Science & Technology*. 2018; 82: 82- 88.
 37. Sarabandi K, Mahoonak A. S, Hamishehkar H, Ghorbani M, Jafari S. M. Protection of casein hydrolysates within nanoliposomes: Antioxidant and stability characterization. *Journal of Food Engineering*. 2019; 251: 19-28.
 38. Seabury k. 2002. The effect of antioxidants in preventing farther oxidation in TBA analysis. California

(Original Research Paper)

Evaluation of the Effect of Adding Antioxidant Extract of White Tea and its Nanoliposomes on Some Oxidative Properties of Soybean Oil and Comparison of Their Kinetic Parameters

Elham Ahmadi¹, Amir Hossein Elhamirad^{2*}, Nasrin Molla Nia³, Mohammad Reza Saeidi Asl², Ahmad Pedram Nia⁴

- 1-Ph.D Student of Department of Food Science and Technology, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran.
2- Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran.
3-Department of Biology, Faculty of Basic Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.
4-Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran.

Received:25/07/2021

Accepted:20/09/2021

DOI: [10.30495/jfst.2021.1935474.1740](https://doi.org/10.30495/jfst.2021.1935474.1740)

Abstract

The production of undesirable compounds in oil has adverse effects on the health of consumers, therefore prevention or delay in the process of providing conditions under heat and storage is required. Therefore, this study aimed to investigate the antioxidant effects of free white tea extract and nanoliposomes containing it and also to investigate the oxidation kinetic parameters of soybean oil containing these compounds. After extraction of white tea extract using ultrasound process, and preparing nanoliposomes containing it, three concentrations of them (200, 400 and 600 ppm) were added stored in soybean oil which was accelerated for 96 hours under oxidation conditions (63 ° C), Was added, and tests such as peroxide number, thiobarbituric acid index and anisidine were performed on the oils every 24 hours. The results showed that with increasing the concentration of antioxidants (free extract of white tea and nanoliposomes containing white tea extract) the amount of peroxide, thiobarbituric acid index and anisidine number of oils decreased but increased with increasing storage time ($p < 0.05$). According to the findings, it can be said that the best concentration of nanoliposomes containing white tea extract to reduce oxidation of soybean oil was 600 ppm.

Comparison of the oils with the best concentrations of free extract of white tea and nanoliposomes containing it with samples without antioxidants and 200 ppm of synthetic antioxidants butyl hydroxyl toluene showed that the lowest and highest peroxides, respectively The sample contained nanoliposomes of white tea extract and the sample did not contain antioxidants ($p < 0.05$). The rate of reaction rate of all samples increased with increasing temperature and the samples containing nanoliposomes of white tea extract had the lowest constant rate of reaction rate. also, the highest enthalpy and entropy was related to the oil sample containing nanoliposomes containing white tea extract, which confirmed the greater stability of this compound against oxidation.

Keywords: Oxidative Stability, Soybean Oil, White Tea, Oxidation kinetics, Nanoliposomes

* Corresponding Author: ah.elhami@gmail.com