

بررسی اثر فیلم‌های پلی‌اولفینی حاوی آلفا-توکوفرول در جلوگیری از اکسایش کره‌سنتی نگهداری شده در یخچال

لیلا خواجه وندی^۱، مجید جوانمرد داخلی^{۲*}، محمدرضا اسحاقی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۳/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۷/۱۲

چکیده

کاربرد آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به جای انواع سنتزی در مطالعات اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی عملکرد فیلم‌های پلیمری پوشانده شده با آلفا-توکوفرول در جلوگیری از اکسایش چربی در کره بود. محلول اتانولی آلفا-توکوفرول با سه غلظت متفاوت (۰/۱٪، ۰/۲٪، ۰/۱۵٪) بر روی سطح فیلم‌های پلی‌اتیلن با دانسیته پایین (LDPE) و پلی‌پروپیلن خطی شده (BOPP) پوشانده شد. از فیلم‌های فاقد آلفا-توکوفرول به عنوان شاهد استفاده شد. مهاجرت آلفا-توکوفرول از سطح فیلم‌ها به اتانول ۹۵٪ (ماده مشابه چربی) در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. با افزایش زمان و غلظت آلفا-توکوفرول، مهاجرت به اتانول افزایش یافت ($P < 0.05$). ثبات اکسایشی قطعات کره سنتی بسته‌بندی شده با فیلم‌های پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن (فاقد و حاوی آلفا-توکوفرول) در دمای یخچال (۴°C) طی ۳۰ روز بررسی شد. مقدار شاخص پراکسید، اسیدهای چرب آزاد و ویژگی‌های حسی نمونه‌ها در مدت نگهداری مورد ارزیابی قرار گرفت. در دمای یخچال فیلم LDPE در ثبات اکسایشی محصول و حفظ کیفیت آن به طور معنی‌دار بهتر از فیلم BOPP با غلظت یکسان بود ($P < 0.05$). فیلم‌های فاقد آلفا-توکوفرول از این نظر اختلاف معنی‌داری نداشتند. در دمای یخچال پوشش آلفا-توکوفرول با غلظت ۰/۱۵٪ در هر دو نوع فیلم مطلوب‌ترین ثبات اکسایشی و ویژگی‌های حسی را ایجاد کرد. بر اساس نتایج پوشش آلفا-توکوفرول روی سطح فیلم‌های پلیمری در حفظ پایداری و ثبات اکسایشی کره و حفظ ویژگی‌های حسی کره مؤثر بود.

واژه‌های کلیدی: فیلم‌های پلیمری، آلفا-توکوفرول، مهاجرت، اکسایش چربی، کره

مقدمه

یا محیط و یا هر دو اثر متقابل داشته و نقش فعال در نگهداری ماده غذایی ایفا کند (Brody *et al*, 2008). امروزه انواع مختلف مواد پلیمری و ویژگی‌های متفاوت و اشکال مختلف آنها سبب شده است که بتوان براحتی بسته‌بندی را بر اساس احتیاجات خاص یک محصول غذایی طراحی و تولید کرد (Lopez-rubio *et al*, 2004). پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن دو نوع از مهمترین مواد پلیمری هستند که کاربرد گسترده‌ای در بسته‌بندی مواد غذایی دارند. پلی‌اتیلن انواع مختلفی دارد که از آن جمله می‌توان به LDPE، HDPE^۶ و LLDPE^۷ اشاره کرد (Haug & Weng, 1998). مهم‌ترین مزیت PP نسبت به LDPE نفوذناپذیری آن نسبت به گازها و چربی است که با خطی کردن PP در یک یا دو جهت و تولید OPP^۸ و BOPP می‌توان این ویژگی را بهبود بخشید (Crompton, 2007). پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن به‌مراه جعبه‌های مقوایی جهت بسته‌بندی کره به کار می‌روند

صنعت غذا در بخش بسته‌بندی از زمان آغاز آن در قرن هجده میلادی تا کنون شاهد پیشرفت‌های گسترده‌ای بوده است. تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر منجر به پیدایش مفهوم جدیدی در صنعت بسته‌بندی به نام بسته‌بندی فعال شده است. بر خلاف بسته‌بندی‌های رایج که لازم است کاملاً خنثی و بی‌اثر باشند، در انواع فعال بسته‌بندی به بسته‌بندی این اجازه داده شده است که با غذا

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین، تهران- ایران.

۲. دانشیار گروه صنایع غذایی و تبدیلی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران- ایران.

۳. عضو هیات علمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین، تهران- ایران.
* - نویسنده مسئول: (Email: javanmard@irost.ir)

می‌شود. در صورت حمل و نقل در مسافت‌های طولانی و تغییر درجه حرارت نگهداری در حین جابجایی، واکنش‌های اکسایش و هیدرولیز سبب کاهش کیفیت کره می‌شود تا جایی که در مواردی شاخص‌های کیفی کره از محدوده استاندارد خارج می‌گردد. این مشکل را می‌توان با جایگزینی فیلم پلیمر معمولی با فیلم حاوی آنتی‌اکسیدان تا حدودی برطرف کرد. به سبب استقبال مصرف‌کنندگان از مواد غذایی طبیعی نظیر آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی، مطالعه در زمینه کاربرد آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی در بسته‌بندی ضد اکسایشی در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌است. هدف از این تحقیق بررسی اثر پوشش آلفا-توکوفرول بر سطح فیلم‌های پلیمری در جلوگیری از اکسایش چربی در کره بود.

مواد و روش‌ها

مواد

دی ال آلفا-توکوفرول استات تولید شرکت لوباکمی (کشور هند)، فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته پایین (LDPE) با ضخامت ۴۲ میکرومتر، شفاف، ساخت پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، فیلم پلی‌پروپیلن خطی شده (BOPP) با ضخامت ۴۰ میکرومتر، شفاف، ساخت پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کره پاستوریزه سنتی - لاکتیکی، دارای نمک، تهیه شده از شیر گاو، تولید فروشگاه لبنیات طاهری یزدی (کشور ایران - تهران - بلوار ابوذر) و مواد شیمیایی تولید شرکت مرک (کشور آلمان).

روش‌ها

آماده‌سازی فیلم‌ها

در این مرحله ابتدا آلفا-توکوفرول با سه غلظت ۰/۱٪، ۰/۱۵٪ و ۰/۲٪ تهیه شد و از اتانول ۷۰٪ به عنوان حلال استفاده گردید. در مرحله بعد فیلم‌های پلی‌اتیلن با دانسیته پایین و پلی‌پروپیلن در ابعاد و به تعداد کافی آماده شدند و به وسیله شستشو با اتانول ۷۰٪ ضد عفونی شدند. سپس آلفا-توکوفرول با غلظت‌های مختلف (۰/۱٪، ۰/۱۵٪، ۰/۲٪) به‌طور جداگانه روی تعداد کافی از فیلم‌ها از طریق پاشش (در شرایط یکسان) پوشش داده شد. جهت پوشش کامل سطح فیلم‌ها، پاشش آلفا-توکوفرول ۳ بار انجام شد. فیلم‌ها پس از خشک شدن در جای تاریک نگهداری شدند (Pereira et al, 2011).

بسته‌بندی و نگهداری کره

در این مرحله قطعات کره به وزن ۴۵ گرم با فیلم‌های LDPE و BOPP پوشانده شده با سه غلظت مختلف آلفا-توکوفرول (۰/۱٪، ۰/۱۵٪، ۰/۲٪)، بسته‌بندی شدند. جهت تهیه نمونه شاهد، کره با فیلم‌های فاقد آلفا-توکوفرول بسته‌بندی شد. برای اطمینان از پوشش

(Milt, 1988)، از انواع آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی می‌توان در بسته‌بندی ضد اکسایشی استفاده کرد. با وجود تأثیر قابل توجهی آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی به دلیل آثار مخرب فیزیولوژیکی این قبیل افزودنی‌ها مصرف آنها بسیار محدود شده است (Frankel, 1999). به دلیل اینکه اغلب ترکیبات فعال با منشا طبیعی نسبت به حرارت و فرآیند تولید حرارتی پلاستیک‌ها (مانند اکستروژن) حساس هستند، بنابراین کاربرد آنها به‌طور مستقیم در ساختار پلیمر بدون کاهش فعالیت آنها امکان‌پذیر نیست و از آنجاییکه اغلب این مواد گران‌تر از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی هستند بهینه‌سازی مصرف آنها امری لازم و ضروری است. به همین دلیل حل کردن آنها در حلال مناسب و پوشش پلیمر با محلول ترجیح داده می‌شود، تا به این ترتیب از کاهش فعالیت آنها جلوگیری شود (Vermeiren et al, 1999).

Graciano-verdugo و همکاران (۲۰۱۰) میزان مهاجرت آلفا-توکوفرول را از فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته پایین به روغن ذرت و اثر آن در حفظ ثبات اکسایشی روغن را بررسی کردند. نتایج نشان داد که استفاده از فیلم LDPE حاوی آلفا-توکوفرول با غلظت قادر خواهد بود ثبات اکسایشی روغن ذرت را در طی ۱۶ هفته در دمای ۳۰°C حفظ کند (Graciano-verdugo et al, 2011). Pereira و همکاران (۲۰۱۱)، قابلیت فیلم پلی‌اتیلن حاوی عصاره بدست آمده از سبوس جو را در جلوگیری از فساد چربی ماهی کوسه آبی بررسی کردند. آنها نتیجه گرفتند فیلم حاوی آنتی‌اکسیدانی در جلوگیری از اکسایش و هیدرولیز چربی ماهی منجمد موثر بوده‌است (Pereira et al, 2011). آلفا-توکوفرول، گیرنده چربی‌های رادیکالی است و از این طریق به واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال‌های چربی خاتمه می‌دهد و بعنوان آنتی‌اکسیدان اثر خود را اعمال می‌کند. در این واکنش‌ها، یک رادیکال کم انرژی آلفا-توکوفرول کسب تشکیل می‌شود که دیگر نمی‌تواند بعنوان ضد اکسیدان عمل کند. این فرم رادیکالی ویتامین E توسط ویتامین C به وضعیت اولیه‌اش برمی‌گردد (Draeos, 1999). ثابت شده که آلفا-توکوفرول در شرایط فراوری و a_w پایین نیز پایداری خود را حفظ می‌کند، آلفا-توکوفرول دارای ویژگی‌های مهاجرت مطلوب است و قابلیت حل بسیار عالی در پلی‌آلفین‌ها را دارد. بعلاوه از آن جایی که غلظت مؤثر مورد نیاز به گونه‌ای قابل ملاحظه کمتر از اکثر آنتی‌اکسیدان‌های تجاری دیگر است، استفاده از آلفا-توکوفرول در مقایسه با آنتی‌اکسیدان‌های دیگر مقرون به صرفه‌تر است (Lee, 1998; Wessling et al, 2005). در حال حاضر از LDPE برای بسته‌بندی قطعات بزرگ کره (۲۵ کیلوگرم) استفاده می‌شود. کاربرد PP به جهت ویژگی نفوذناپذیری در سال‌های اخیر بسیار گسترش یافته است. پلی‌پروپیلن به شکل ظرف یا فیلم جهت بسته‌بندی استفاده می‌شود. ظروف پلی‌پروپیلن با درپوش آلومینیوم در بسته‌بندی کره پاستوریزه در سایز کوچک بکار می‌روند. با وجود مزایای پلی‌پروپیلن نسبت به پلی‌اتیلن همچنان از پلی‌اتیلن به دلیل قیمت پایین استفاده

کامل کره‌ها لبه فیلم به وسیله چسب سلولزی مناسب چسبانده شد. برای محافظت از نمونه‌ها در مقابل نور نمونه‌های بسته‌بندی شده در کارتن‌های مقوایی قرار گرفتند. در نهایت کارتن‌های حاوی نمونه در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و نگهداری شدند. آزمون‌های تعیین مقدار پراکسید و اسیدیته و آزمون ارزیابی حسی بر روی نمونه کره قبل از بسته‌بندی انجام و در روزهای دهم، بیستم، سی‌ام تکرار شدند.

تعیین مقدار آلفا-توکوفرول باقی‌مانده روی فیلم‌ها در این مرحله جهت تعیین مقدار آلفا-توکوفرول باقی‌مانده روی فیلم‌ها، اختلاف وزن فیلم‌ها قبل و بعد از پاشش آلفا-توکوفرول و خشک شدن آن روی فیلم‌ها اندازه‌گیری شد. اختلاف وزن فیلم‌ها قبل و بعد از پوشش آلفا-توکوفرول نشان‌دهنده مقدار آلفا-توکوفرول باقی‌مانده روی فیلم است. این مقدار برحسب mg/cm^2 بیان شد (Contini et al, 2012).

تعیین مقدار شاخص پراکسید

جهت انجام این آزمون از استاندارد ملی ایران بشماره ۴۱۷۹ (۱۳۹۰) استفاده شد و عدد پراکسید برحسب میلی‌اکی‌والان اکسیژن در کیلوگرم از فرمول زیر محاسبه شد:

تعیین مقدار اسیدیته

برای اندازه‌گیری اسیدیته از استاندارد ملی ایران بشماره ۴۱۷۸ (۱۳۹۰) استفاده شد. در نهایت اسیدیته برحسب اسید اولئیک با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

آزمون ارزیابی حسی

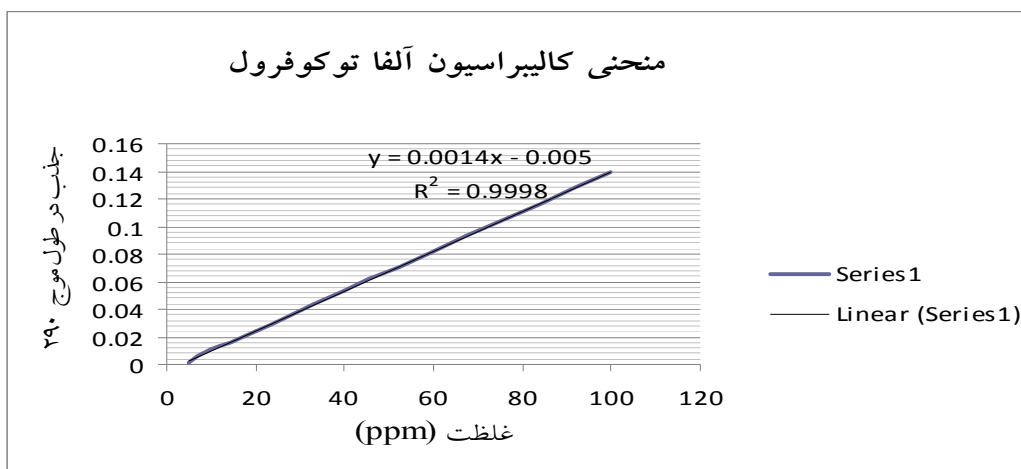
جهت ارزیابی ویژگی‌های حسی نظیر طعم، رنگ، بو و پذیرش عمومی از آزمون هدونیک ۵ نقطه‌ای استفاده شد. در این آزمون افراد بوسیله مشخص کردن اعداد ۱ تا ۵ نظر خود را اعلام نموده، بطوریکه عدد ۵ به منزله عالی، عدد ۴ به منزله خیلی خوب، عدد ۳ به منزله خوب، عدد ۲ به منزله متوسط و عدد ۱ به منزله ضعیف از نظر شباهت به کره تازه بود. قبل از انجام آزمون کره‌ها از یخچال خارج شدند تا دمای آنها به ۱۹ تا ۲۲ درجه سانتی‌گراد برسد. ویژگی‌های حسی توسط ۶ نفر ارزیاب آموزش دیده با تکمیل پرسشنامه، مورد ارزیابی قرار گرفت (تفرشی و همکاران، ۱۳۹۱).

تعیین مقدار آلفا-توکوفرول باقی‌مانده روی فیلم‌ها

اندازه‌گیری میزان مهاجرت آلفا-توکوفرول به اتانول مقدار کل آلفا-توکوفرول مهاجرت کرده از فیلم‌ها به ماده مشابه چربی (اتانول ۹۵٪) به روش رنگ‌سنجی با استفاده از محلول استاندارد آلفا-توکوفرول و رسم منحنی کالیبراسیون اندازه‌گیری شد (Contini et al, 2012).

اندازه‌گیری میزان مهاجرت آلفا-توکوفرول به اتانول

ابتدا ۱ دسی‌متر مربع از فیلم‌های حاوی غلظت‌های مختلف آلفا-توکوفرول و همچنین فیلم فاقد آلفا-توکوفرول (فیلم شاهد) به‌طور جداگانه در لوله‌های درپوش دار حاوی ۵ میلی‌لیتر اتانول ۹۵٪ (به گونه‌ای که اتانول در تماس با فیلم باشد) قرار گرفت. از هر یک از نمونه‌ها ۳ تکرار تهیه شد. سپس تمام لوله‌ها با درپوش، در تاریکی و در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. میزان مهاجرت در ساعت اول، ششم و بیست و چهارم نگهداری اندازه‌گیری شد. از اتانولی که در تماس با فیلم‌های حاوی غلظت‌های مختلف آلفا-توکوفرول بود،



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون (استاندارد) آلفا توکوفرول در اتانول ۹۵٪

تجزیه و تحلیل داده‌ها
تمام آزمون‌ها با سه بار تکرار انجام شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. غلظت آلفا-توکوفرول، زمان و نوع فیلم فاکتورهای اصلی بودند. از آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تعیین تفاوت بین میانگین‌ها در سطح اطمینان ۵٪ استفاده شد. برای تمام تجزیه و تحلیل‌های آماری از نرم افزار MSTAT-C نسخه ۱۴ استفاده شد. در این تحقیق نمونه‌های کره بر اساس غلظت آلفا-توکوفرول پوششی روی سطح فیلم‌های پلیمری و بدون در نظر گرفتن نوع فیلم به صورت C (فیلم فاقد آلفا-توکوفرول)، A₁ (غلظت آلفا-توکوفرول ۰/۱٪)، A₂ (غلظت آلفا-توکوفرول ۰/۱۵٪) و A₃ (غلظت آلفا-توکوفرول ۰/۲٪) کدگذاری شدند. همچنین نمونه‌های کره بر اساس نوع فیلم بسته‌بندی و غلظت آلفا-توکوفرول پوششی بصورت L-C، L-A₁، L-A₂، L-A₃ برای فیلم LDPE و P-C، P-A₁، P-A₂، P-A₃ برای فیلم BOPP کدگذاری شدند.

نتایج و بحث

مقدار آلفا-توکوفرول باقی مانده روی فیلم

جدول ۱ نشان می‌دهد که تفاوت معنی‌دار در مقدار آلفا-توکوفرول خشک شده روی سطح دو فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته پایین و پلی‌پروپیلن وجود دارد. با توجه به نتایج مقدار آلفا-توکوفرول باقی مانده پس از پوشش روی فیلم LDPE بیشتر از فیلم BOPP بود ($P < 0.01$). با افزایش غلظت مقدار مواد جذب شده روی فیلم‌ها افزایش یافته و پس از سه روز نگهداری در دمای اتاق مقدار قابل قبول از آلفا-توکوفرول بر روی سطح فیلم‌ها باقی مانده است (جدول ۱).

جدول ۱- مقدار آلفا-توکوفرول خشک شده روی فیلم‌ها برای تمام نمونه‌ها بعد از سه روز بر حسب mg/cm^2

نوع فیلم	LDPE	BOPP
مقدار آلفا-توکوفرول خشک شده روی فیلم‌ها	$4/24 \pm 0/03^a$	$3/5 \pm 0/02^b$
*بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)		

مهاجرت آلفا-توکوفرول به اتانول

از آنجائیکه ترکیب آنتی‌اکسیدانی به عنوان یک افزودنی به درون ماده غذایی مهاجرت می‌کند، لذا مطالعه بر روی میزان مهاجرت در شرایط مختلف، جهت تعیین مقدار آنتی‌اکسیدان راه یافته به ماده

با توجه به شکل ۲ بین افزایش غلظت و میزان مهاجرت آلفا-توکوفرول به اتانول ارتباط مستقیمی وجود دارد. Camo و همکاران (۲۰۱۱) در مورد اثر غلظت بر مهاجرت عصاره پونه از سطح فیلم BOPP به گوشت به نتایج مشابهی دست یافتند (Camo et al, 2011).

با گذشت زمان اختلاف معنی‌دار در میزان مهاجرت آلفا-توکوفرول از سطح فیلم‌ها به اتانول ایجاد شد ($P < 0.01$). از ساعت اول تا ششم نگهداری (در دمای ثابت 22°C) مقدار مهاجرت بطور معنی‌دار افزایش داشت. از ساعت ششم به بعد افزایش معنی‌داری در میزان مهاجرت مشاهده نشد (شکل ۳).

در تحقیق انجام شده توسط Wessling و همکاران (۱۹۹۸) مهاجرت آلفا-توکوفرول از ساختار پلیمر به اتانول در طی زمان افزایش یافته و در بازه زمانی طولانی تری نسبت به تحقیق حاضر اتفاق افتاده است (Wessling et al, 1998). به دلیل اینکه در این تحقیق آلفا-توکوفرول پوششی از طریق جذب سطحی به پلیمر متصل شده است و نیروهای ایجاد شده بین سطح فیلم و مولکول فنلیک از نوع نیروهای لاندن می‌باشد. بنابراین انرژی لازم جهت جدا شدن آنها از سطح پلیمر کمتر از زمانی است که ترکیب فنلی در ماتریکس پلیمر جای گرفته باشد در نتیجه سرعت مهاجرت به طور قابل توجهی بیشتر می‌شود. Contini و همکاران (۲۰۱۲) در مورد مهاجرت عصاره مرکبات از سطح پلیمر به ماده غذایی در طول زمان نتایج مشابهی را ارائه کردند (Contini et al, 2012). تفاوت در نوع فیلم پلیمری در میزان مهاجرت آلفا-توکوفرول به اتانول ۹۵٪ معنی‌دار بود ($P < 0.01$). در زمان و دمای یکسان مقدار مهاجرت

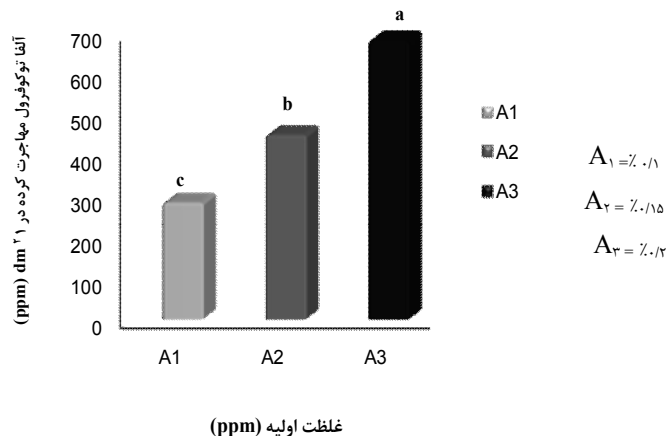
زمان نگهداری و حضور فلزات تاثیر بیشتری بر روند اکسایش دارند (Wessling *et al.*, 1998). شکل ۵ تغییرات پراکسید نمونه‌ها را در طول زمان، بر اساس غلظت آلفا-توکوفرول بدون در نظر گرفتن نوع فیلم نشان می‌دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، در این تحقیق در دمای یخچال افزایش غلظت آلفا-توکوفرول از 1500 ppm (تیمار A_۲) به 2000 ppm (تیمار A_۳) نقشی در کاهش مقدار پراکسید نداشته و چه بسا با گذشت زمان و افزایش مهاجرت اثر پرواکسیدانی از خود نشان داد.

Georgantelis و همکاران (۲۰۰۷) به مطالعه تأثیر حاصل از افزودن ۱۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلفا توکوفرول در فرمولاسیون سوسیس‌های تازه پرچرب پرداختند. نتایج نشانگر اکسایش شدید در چربی موجود در نمونه‌های فاقد آلفا-توکوفرول بود، اما در نمونه‌های حاوی این ترکیب، پس از ۲۰ روز نگهداری در دمای ۴ درجه سلسیوس شدت اکسایش پایین تر بود (Georgantelis *et al.*, 2007). همچنین Mahoney و Graf (۱۹۸۶) به نتایج مشابهی دست یافتند و نشان دادند که غلظت‌های خیلی بالای ویتامین E اثر پرو اکسیدانی روی اکسیداسیون لینولئیک اسید دارد (Mahoney & Graf, 1986).

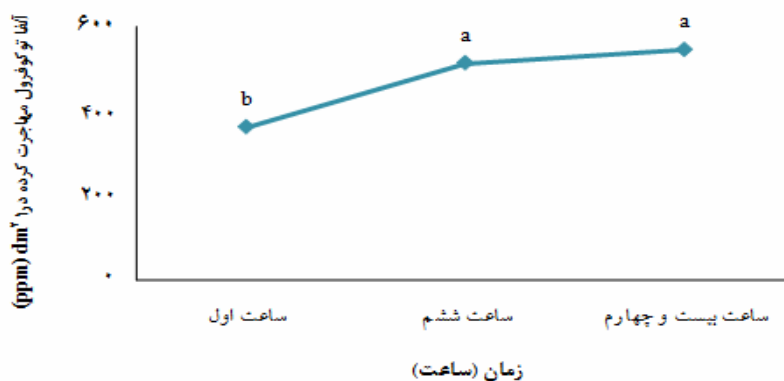
آلفا-توکوفرول از LDPE بیشتر از مقدار مهاجرت آلفا-توکوفرول از BOPP به اتانول بود. با توجه به اندازه گیری مقدار آلفا-توکوفرول خشک شده بر روی سطح فیلم‌ها پس از پاشش، مقدار آلفا-توکوفرول باقی مانده بر روی سطح فیلم LDPE بیشتر از فیلم BOPP بود، به همین علت این احتمال وجود دارد که مقدار آلفا-توکوفرول بیشتری از سطح فیلم LDPE نسبت به BOPP به اتانول راه یافته باشد (شکل ۴).

تغییرات پراکسید

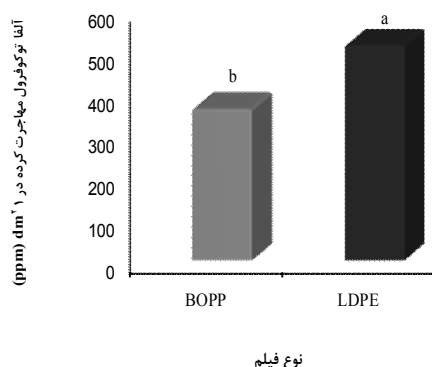
اثر متقابل غلظت و زمان بر میانگین پراکسید نمونه‌های کره بسته‌بندی شده با فیلم‌های LDPE و BOPP (حاوی آلفا-توکوفرول) معنی‌دار بود ($P < 0.01$) (جدول ۲). در طول نگهداری نمونه‌های کره به مدت سی روز تیمارهای شاهد (C) و 2000 ppm (A_۳) از نظر افزایش میزان پراکسید تفاوت معنی‌داری نداشتند. فرایند اکسایش در کره با افزایش دمای نگهداری از انجماد به بالای صفر تسریع می‌شود. به همین دلیل در دماهای بالاتر از انجماد، فاکتورهایی نظیر حضور اکسیژن و آنتی اکسیدان‌ها، نوع بسته‌بندی،



شکل ۲- میزان مهاجرت بر اساس غلظت آلفا-توکوفرول برای تمام نمونه‌ها *بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)



شکل ۳- میزان مهاجرت آلفا-توکوفرول در طول زمان برای تمام نمونه‌ها
*بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)



شکل ۴- مهاجرت بر اساس نوع فیلم
*بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)

جدول ۲- پراکسید پراکسید بر اساس غلظت*زمان بدون در نظر گرفتن نوع فیلم، بر حسب meq/kg

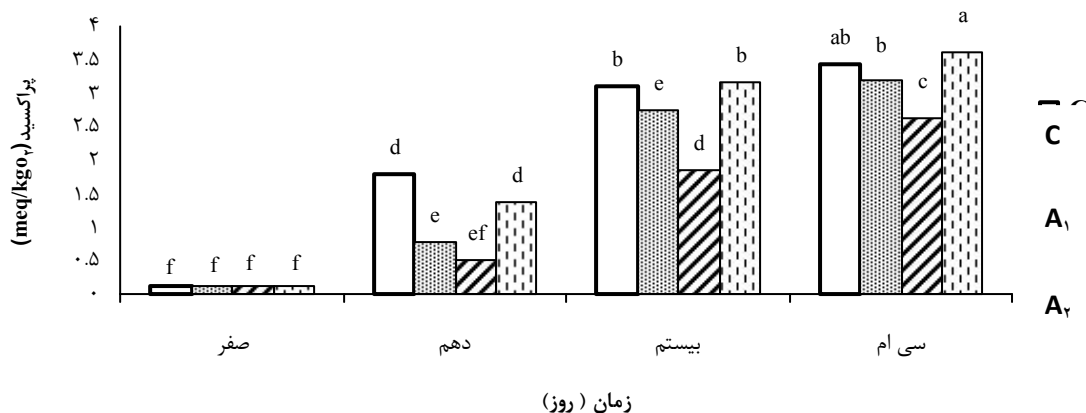
غلظت	C	A ₁	A ₂	A ₃	زمان
صفر	0.12 ± 0.01 ^f	0.12 ± 0.01 ^f	0.12 ± 0.01 ^f	0.12 ± 0.01 ^f	صفر
دهم	1.8 ± 0.11 ^d	0.78 ± 0.01 ^e	0.516 ± 0.03 ^{ef}	1.375 ± 0.02 ^d	دهم
بیستم	3.1 ± 0.03 ^b	2.74 ± 0.01 ^e	1.86 ± 0.03 ^d	3.175 ± 0.04 ^b	بیستم
سی ام	3.42 ± 0.04 ^{ab}	3.18 ± 0.04 ^b	2.64 ± 0.11 ^c	3.6 ± 0.06 ^a	سی ام

*بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)

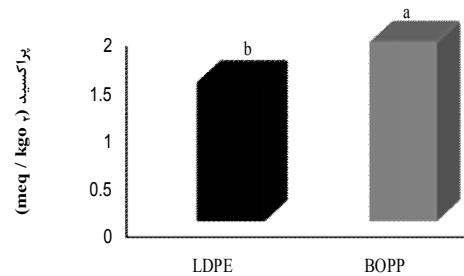
سطح LDPE بیشتر از BOPP بود. Wessling و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادند که آلفا-توکوفرول در ساختار فیلم BOPP ثابت و پایداری بیشتری نسبت به فیلم LDPE دارد و میزان مهاجرت از ساختار LDPE بیشتر از BOPP است.

علاوه بر غلظت آلفا-توکوفرول و زمان نگهداری، نوع فیلم نیز اثر معنی‌دار بر مقدار پراکسید نمونه‌های کره داشت ($P < 0.01$) (شکل ۶).

به دلیل مهاجرت بیشتر آلفا-توکوفرول در فیلم LDPE نسبت به فیلم BOPP، مقدار پراکسید در نمونه‌های بسته‌بندی شده با فیلم LDPE کمتر بود. در این تحقیق سرعت جدا شدن آلفا-توکوفرول از



شکل ۵- روند تغییرات پراکسید بر اساس زمان و غلظت آلفا-توکوفرول برای تمام نمونه‌ها
*بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)



نوع فیلم

شکل ۶- پراکسید بر اساس نوع فیلم

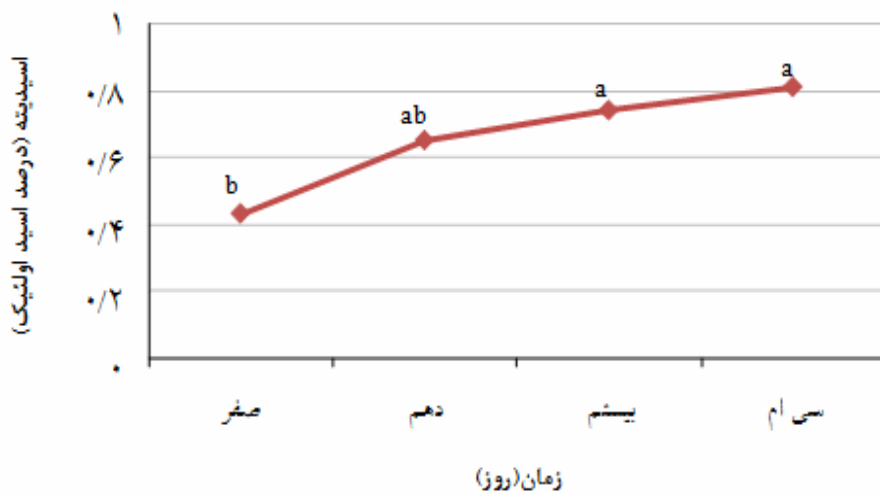
*بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)

است که حاوی ۱۶٪ آب می‌باشد. رطوبت بالای محصول در طول زمان سبب هیدرولیز چربی توسط آب و تجمع اسیدهای چرب آزاد می‌شود (Koczon *et al*, 2008). مقدار اسیدهای چرب آزاد شاخص مستقیم افت کیفیت محسوب نمی‌شود، اما افزایش مقادیر آن سبب افزایش اکسایش چربی‌ها و توسعه طعم نامطلوب می‌گردد، چرا که اسیدهای چرب آزاد در مقایسه با اشکال استری بیشتر مستعد به اکسایش هستند (Lugasia, 2007 Losada *et al*, 2007). در طول نگهداری افزایش مقدار اسیدیته از روز بیستم تا روز سی‌ام تفاوت معنی‌داری نداشت، زیرا با پیشرفت اکسیداسیون، اسیدهای چرب اکسید شده و افزایش در مقدار آنها مشاهده نمی‌شود. بیشترین مقدار اسیدیته مربوط به تیمارهای روز سی‌ام بود. بالاترین مقدار اسیدیته در روز سی‌ام مربوط به نمونه‌های شاهد بود.

آنها نشان دادند زمانی که هر دو فیلم در تماس با غذاهای مختلف و مایعات مشابه مواد غذایی باشند، آلفاتوکوفرول در LDPE با غذاهای حاوی چربی بالا و یا مایعات با الکل بالا به میزان نسبتاً زیادی کاهش می‌یابد. لذا، LDPE حاوی آنتی‌اکسیدان فعال می‌تواند بالقوه بعنوان بسته‌بندی فعال استفاده شود، زیرا می‌تواند به انتقال آلفا-توکوفرول گنجائیده بر روی غذاهای بسته‌بندی شده کمک کند، که آن هم در جلوگیری از اکسیداسیون مواد غذایی کمک خواهد کرد (Wessling *et al*, 1999).

تغییرات اسیدیته

با گذشت زمان در دمای یخچال مقدار اسیدیته نمونه‌های کره افزایش پیدا کرد ($P < 0.01$) (شکل ۷). کره یک چربی امولسیون



شکل ۷- تغییرات اسیدیته بر اساس زمان برای تمام نمونه‌ها

*- بین میانگین‌هایی که با حروف متفاوت نمایش داده شده‌اند، اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($P < 0.01$)

می‌باشد سبب کاهش کیفیت عطر و بو در نمونه‌هایی که میزان پراکسید بالاتری دارند می‌شوند. در روز دهم نگهداری بالاترین امتیاز از نظر عطر و بو به تیمار A₇ (۱۵۰۰ ppm) در فیلم LDPE اختصاص داشت. آلفا-توکوفرول یک آنتی‌اکسیدان فوق‌العاده در کاهش خروج بو از پلی‌مرها است (Wessling et al, 1998). Ho و همکاران (۱۹۹۴) نشان دادند که بطری‌های HDPE که حاوی آلفا-توکوفرول بودند مقدار خیلی کمی آلدئید و کتون در مقایسه با بطری‌های HDPE که حاوی BHT بودند آزاد کردند (Ho et al, 1994).

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده از بررسی روند مهاجرت به اتانول ۹۵٪ حاکی از آن بود که آلفا-توکوفرول بر روی سطح فیلم‌های پلیمری (LDPE و BOPP) بعد از خشک‌شدن باقی مانده و از سطح فیلم‌ها به اتانول ۹۵٪ مهاجرت کردند. با افزایش زمان و غلظت آلفا-توکوفرول، مهاجرت از سطح فیلم‌ها به اتانول افزایش پیدا کرد ($P < 0.01$). با بررسی نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری شاخص پراکسید و مقدار اسیدهای چرب آزاد ارزیابی ویژگی‌های حسی نمونه‌های کره مشخص شد که در دمای ۴°C کاربرد پوشش ضد اکسایشی آلفا-توکوفرول در مورد فیلم LDPE تأثیر بیشتری داشت. در مورد هر دو فیلم افزایش غلظت آلفا-توکوفرول از ۱۵۰۰ ppm به ۲۰۰۰ ppm اثر پرواکسیدانی داشت. بر اساس نتایج بدست آمده، پوشش آلفا-توکوفرول با غلظت ۱۵۰۰ ppm در دمای ۴°C سبب حفظ ویژگی‌های حسی از قبیل طعم، رنگ و عطر کره به ویژه در نمونه‌های بسته‌بندی شده با فیلم LDPE نسبت به نمونه شاهد گردید. از آنجاییکه افزودن آنتی‌اکسیدان بطور مستقیم به محصولات نظیر کره مجاز نمی‌باشد، لذا استفاده از این نوع بسته‌بندی می‌تواند به حفظ کیفیت کره کمک کند.

قدردانی

از سرکار خانم مهندس تفرشی به دلیل همکاری و همراهی برای بسته‌بندی کره و انجام آزمون‌ها سپاسگزاری می‌گردد.

ویژگی‌های حسی

اثر متقابل تیمار غلظت و زمان و نوع فیلم بر طعم، رنگ و عطر و بوی نمونه‌های کره معنی‌دار بود ($P < 0.01$).

- **طعم:** از آنجائیکه فیلم‌های پلیمری نسبت به ترکیبات فرار و گازها نفوذپذیر هستند، انتقال اجزاء مولد طعم از کره به محیط بیرون یا بالعکس می‌تواند اتفاق بیفتد که این امر در تغییر طعم محصول طی نگهداری موثر است (Duncan & Webster, 2010). بر اساس نتایج با افزایش زمان و افزایش غلظت از ۱۵۰۰ ppm به ۲۰۰۰ ppm کیفیت کره از نظر طعم کاهش یافته است. بطوریکه در طی نگهداری تیمار A₇ از نظر کیفیت طعم تفاوت معنی‌داری با تیمار شاهد نداشت. با افزایش زمان نگهداری، مقدار پراکسید در نمونه‌های کره افزایش یافت. بدیهی است با افزایش مقدار پراکسید، ترکیبات مولد طعم و بوی نامطبوع که از مهمترین آن‌ها آلدئیدها می‌باشد سبب کاهش کیفیت طعم در نمونه‌هایی که میزان پراکسید بالاتری دارند می‌شوند. تا روز بیستم نگهداری تیمار A₇ (۱۵۰۰ ppm) در نمونه‌های بسته‌بندی شده با فیلم LDPE بهترین تعادل طعم را ایجاد کرد.

- **رنگ:** در روز دهم نگهداری تیمار A₇ در نمونه‌های بسته‌بندی شده با فیلم LDPE از نظر رنگ نسبت به کره تازه کاهش معنی‌داری نداشت و بهترین تعادل رنگ را ایجاد کرد. پایین‌ترین امتیاز مربوط به نمونه شاهد و تیمار A₇ در فیلم BOPP در روز سی‌ام بود. Mitsomoto و همکاران (۱۹۹۱) به نتایج مشابهی دست یافتند، آنها بیان کردند که افزودن بیش از حد ویتامین E به گوشت چرخ‌کرده باعث تسریع اکسیداسیون چربی و اکسیداسیون بیشتر پیگمان در مقایسه با شاهد شد (Mitsomoto et al, 1991).

- **عطر و بو:** کیفیت عطر و بو در روز دهم نگهداری در تمام تیمارها نسبت به روز صفر کاهش یافت. با افزایش مقدار پراکسید، ترکیبات مولد طعم و بوی نامطبوع که از مهمترین آن‌ها آلدئیدها

منابع

- Anonymous. 2011. ISIR 4178. Animal and vegetable fats and oils Determination of acid value and acidity. *Institute of Standards and Industrial Research of Iran*.
- Anonymous. 2011. ISIR 4179. Animal and vegetable fats and oils Determination of peroxide value Iodometric (visual) endpoint determination. *Institute of Standards and Industrial Research of Iran*.
- Brody AL, Bugusu B, Han JH, Koelsch Sand C, Mchugh TH. 2008. Innovative Food Packaging Solutions. *Journal of*

- Food Science*, Vol. 73, Nr. 8: 107-116.
- Camo J, Lorés A, Djenane D, Beltrán JA, Roncalés P. 2011. Display life of beef packaged with an antioxidant active film as a function of the concentration of oregano extract. *Meat Science*, (88): 174-178.
- Contini C, Katsikogianni MG, O'Neill FT, O'Sullivan M, Dowling DP, Monahan , FJ. 2012. PET trays coated with Citrus extract exhibit antioxidant activity with cooked turkey meat. *LWT Journal of Food Science and Technology*, (47): 471-477.
- Corrales M, Han JH, Tauscher B. 2009. Antimicrobial properties of grape seed extracts and their effectiveness after incorporation into pea starch films. *International Journal of Food Science and Technology*, (44): 425-433.
- Crompton, T.R. 2007. Additive Migration From Plastic Into Foods. 1th edn, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom: *Smithers Rapra Technology Limited*, 341p.
- Draelos Z. 1999. Vitamins & their cutaneous effects. *Cosmetic Dermatol.* 9, 17-20.
- Duncan S E, and Webster J B. 2010. Oxidation and Protection of Milk and Dairy Products In: Decker EA, ELIAS RJ, McClements DJ. Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications. Woodhead Publishing Series in Food Science, *Technology and Nutrition, Number 200*.
- EEC/89/109. 1988. Directive of 21 December on the approximation of the laws of the member states relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Corrigendum O.J. n° L347 of 28.11.89*, p.37.
- Frankel EN. 1999. Food antioxidants and phytochemicals: present and future perspectives. *Fett-Lipid.*, 101: 450-455.
- Galdi MR. 2006. Design and production of active films for food packaging application. Department of Chemical and Food Engineering. University of Milan, Italy Ph.D. *Course in Chemical Engineering (VII Cycle-New Series)*.
- Georgantelis, D., Blekas, G., Katikou, P., Ambrosiadis, I. & Fletouris, D.J. 2007b. Effect of rosemary extract, chitosan and alphatocopherol on lipid oxidation and colour stability during frozen storage of beef burgers. *Meat Science*, 75(2): 256-264.
- Graciano-Verdugo AZ, Herlinda SV, Peralta E, Cruz-Zárate P. 2010. Migration of a-tocopherol from LDPE films to corn oil and its effect on the oxidative stability. *Food Research International* (43): 1073-1078.
- Ho, Y. C., YAM, K. L., YOUNG, S. S., and ZAMBETTI, P. F. 1994. Comparison of vitamin E, Irganox 1010 and BHT as antioxidants on release of off-flavor from HDPE bottles. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 10, 194-212.
- Huang, C.H., & Weng, Y.M. 1998. Inhibition of lipid oxidation in fish muscle by antioxidant incorporated polyethylene film. *Journal of Food Processing and Preservation* 22(2): 107-122.
- Koczon p, gruczynska e, Kowalski b. 2008. Change in acid value of butter during storage at different temperatures as assessed by standard methods by ft-hr spectroscopy. *American journal of food technology* 3(3): 154-163.
- Lee, D.S. 2005. Packaging containing natural antimicrobial or antioxidative agents. *Innovations in Food Packaging*, ISBN:0-12-311632-5. pp:108-122.
- Lopez-Rubio, A., Almenar, E., Hernandez-Munoz, P., Lagarón, J.M., Català, R., & Gavara, R. 2004. Overview of active polymer based technologies for food applications. *Food Review International*, 20(4): 357-387.
- Losada, V., Barros-Velazquez, J.P. & Aubourg, S. 2007. Rancidity development in frozen pelagic fish: influence of slurry ice as preliminary chilling treatment. *LWT Food Science and Technology Journal*, 40: 991-999.
- Lugasia, A., Losadab, V., Hovari, J., Lebovicsa, V., Jakoczic, I. & Aubourg, S. 2007. Effect of pre-soaking whole pelagic fish in a plant extract on sensory and biochemical changes during subsequent frozen storage. *LWT Food Science and Technology Journal*, 40: 930-936.
- Mahoney, J. R. J. and E. Graf. 1986. Role of alpha-tocopherol, ascorbic acid, and EDTA as oxidants in model system. *J. Food Science* .51(5):1293-1296.
- Milts, J., Hoojjat, P., Han, J.K., Giacani, J.R., Harte, B.R., & Gray, I.J. 1998. Loss of antioxidants from high-density polyethylene its effect on oatmeal cereal oxidation. *Food and packaging Interactions*, edited by J.J. Hotchkiss (Washington, DC: American Chemical Society), pp:83-93.
- Mitsomoto, M., C. Faustman, R. G. Cassens, R. N. Arnold, D. M Schaefer and K.K. Scheller. 1991. Vitamins E and C improve pigment and lipid stability in ground beef. *J. Food Sci.* 56 (1):194- 197.
- Tafreshi, F., Javanmard, M., Fahindanesh, M. 1391. Antioxidative effects of Polymeric Films Coated with Natural Antioxidant (Rosemary Extract) for Prevention of Butter oxidation. MSc. Dissertation, Shahr-e Qods Branch, *Islamic Azad University*. 40-41.
- Pereira de Abreu DA, Paseiro L, Maroto J, Cruz M. 2011. Natural antioxidant active packaging film and its effect on lipid damage in frozen blue shark (*Prionace glauca*). *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 12: 50-55.
- Sharma, G.K., Madhura, C.V., & Arya, S.S. 1990. Interaction of plastic films with foods. 2: Effect of polyethylene and polypropylene films on the stability of vegetable oils. *Journal of food science technology*, 27:328-331.
- Vermeiren L, Devlieghere F, Van Beest M, Kruijff N, Debevere J. 1999. Developments in the active packaging of foods. *Food Science & Technology*, 10: 77±86.
- Wessling C, Nielsen T, Leufven A, Jägersta M. 1998. Mobility of α -tocopherol and BHT in LDPE in contact with fatty food simulants. *Food Additives & Contaminants: Part A*; 15: 709-715.
- Wessling, C., Nielsen, T., Leufven, A. and Jägersta, M. 1999. Retention of a-tocopherol in low-density polyethylene

(LDPE) and polypropylene (PP) in contact with food stuffs and food-simulating liquids. *J. Sci. Food Agric.* 79, 1635-1641.

The Effect of polyolphine films coated with alpha - tocopherol in preventing the oxidation of traditional butter stored in the refrigerator

L. Khajehvandi¹, M. Javanmard^{2*}, M. Reza Eshaghi³

Received: 2014.06.06

Accepted: 2014.10.04

Introduction: Studies in recent years have led to the emergence of a new concept in the packaging industry namely "Active packaging". Contrary to popular packaging that needs to be completely neutral and ineffective, in different kinds of active packaging, there is an interaction with food or environment, and has an active role in food materials maintenance (Brody et al, 2008). Nowadays, various kinds of polymeric materials and their different characteristics and forms has resulted in easy design and production of packaging based on special requirements of a food product (Lopez-rubio et al, 2004). Polyethylene and polypropylene along with cardboard boxes are used for packing butter (Milt, 1988). It has been proved that Alpha-Tocopherol maintains its stability in the processing conditions and low aw also maintain its stability, alpha – Tocopherol has desirable migration characteristics and excellent solubility in polyolephines. use of alpha- Tocopherol is more affordable compared to other antioxidants (Lee, 2005; Wessling et al, 1998).The aim of this study was to investigate the effect of alpha-tocopherol coating on the surface of polymer films in preventing the oxidation of lipid in butter.

Materials and Methods:

Materials

DL-alpha-tocopherol acetate, low density polyethylene film(LDPE) , biaxial oriented polypropylene film (BOPP), traditional-lactic butter with salt made from cow's milk .

Methods

Preparation of films: In this stage, first alpha-tocopherol was prepared with three concentrations of %0.1, %0.15and %0.2, and %70 ethanol was used as solvent. In the next step, low density polyethylene and polypropylene films were prepared in enough dimensions and numbers, and were washed and sterilized by %70 ethanol. Then, different concentrations of alpha-tocopherol (%0.1, %0.15,%0.2) were separately covered on a sufficient number of films via spraying (under identical conditions).to complete coverage of the films surface, spraying alpha-tocopherol was performed 3 times. after drying, films were kept in dark place (Pereira et al, 2011).

Packaging and storage of butter: At this stage, butter pieces weighing 45 grams covered with LDPE and BOPP films with three different concentrations of alpha-tocopherol (%0.1,%0.15,%0.2) were packed. To prepare the control sample, butter was packed with alpha-tocopherol lacked films. The experiments of determining the amount of peroxide and acidity, and Sensory evaluation test was conducted on a sample of butter before packaging, and were repeated in tenth, twentieth ,and thirtieth days.

Determining the amount of alpha-tocopherol remained on the films : At this stage, in order to determine the amount of alpha-tocopherol remaining on the films, weight difference of films before and after spraying alpha-tocopherol, and drying them on the films was measured. The amount was calculated by mg/cm² stated (Contini et al, 2012).

Measurement of alpha-tocopherol migration to ethanol: The total amount of alpha-tocopherol migrate from the films into the similar lipid matter(%95 ethanol)were calculated by the colorimetric method using a standard alpha-control solution and drawing the calibration curve(Corrales et al, 2009).

1- MSc student in Food Science and Technology, Varamin Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Associate professor of Food technologies group, Chemical Engineering Institute, Iran Scientific and industrial research organization, Tehran, Iran.

3- Faculty member, Varamin Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

(*- Corresponding E-mail: javanmard@irost.ir)

The Sensory evaluation test: To evaluate the sensory properties including taste, color, smell and public acceptance, five-point hedonic test was used (Tafreshi et al, 2013).

Methods and tools for data analysis: All tests were repeated three times. For data analysis, a factorial experiment in a completely randomized design was used. Alpha-tocopherol concentration, time and type of film were the main factors. Duncan multiple range test was used to assess the differences between means in the confidence level of %5. For all statistical analysis, MSTAT-C software version 14 was used.

Results and Discussion: Findings from surveying the migration process into 95% ethanol solution, indicates that alpha-tocopherol were remained on the surface of polymeric films (LDPE & BOPP) after drying, and migrated from the surface of films into ethanol %95. With the increase of time and concentration of alpha-tocopherol, migration from the surface of films into ethanol increased ($p < 0.01$). By analyzing the results of the measurement of peroxide index and amount of free fatty acids, and evaluation of sensory characteristics of butter samples, it was clear that application of alpha-tocopherol antioxidant coating at 4°C were more noticeable in the case of LDPE film. In the case of both films, increasing concentrations of alpha-tocopherol from 1500 ppm to 2000 ppm had a peroxidant effect. Based on the obtained findings, alpha-tocopherol coating with a concentration of ppm 1500 at 4°C causes maintenance of Sensory evaluation characteristics such as taste, color and aroma of butter particularly in the packed samples with LDPE films compared to control sample. Since direct addition of antioxidants in to products such as butter, is not permitted, the use of this type of packaging can help to maintain the quality of butter.

Keywords: polymeric films, alpha-tocopherol, migration, lipid oxidation, butter