نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۰، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۳، ص. ۳۱۷-۳۰۷

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 10, No. 4, Winter 2015, p. 307-317

تخمین پایداری اکسایشی گردو با استفاده از روش آزمون تسریع شده عمر ماندگاری

حامد حسینی[۱]- محمد قربانی[۲*]- علیرضا صادقی ماهونک[۳]- یحیی مقصودلو[۴]

تاریخ دریافت:۱۳۹۲/۲/۸
تاریخ پذیرش:۱۳۹۳/۳/۱۰

چکیده

آزمون تسریع شده عمر ماندگاری با استفاده از دماهای بالا (۶۲، ۷۲ و ۸۲ °C) جهت تخمین پیشرفت اکسایش گردو طی نگهداری بلند مدت انجام شد. به منظور ارزیابی فرایند اکسایش، شاخص‌های شیمیایی شامل اعداد دی و تری‌ان مزدوج و عدد اسید تیوباربیتوریک اندازه‌گیری شدند. تغییرات از یک سینتیک مرتبه اول پیروی نمودند. علاوه براین، گردوهای کامل و مغزهای گردو به منظور تایید نتایج آزمون تسریع یافته به مدت یکسال در شرایط عادی (۲۰°C- ۳۰ ، رطوبت نسبی ۳۵- ۴۵٪) نگهداری شدند. حداکثر انرژی لازم ($KJmol^{-1}K^{-1}$ ۶۲/۲۴- ۷۵/۶۷) برای تشکیل محصولات اولیه اکسایش و حداقل انرژی مورد نیاز ($KJmol^{-1}K^{-1}$ ۳۵/۶۵) برای تولید محصولات ثانویه اکسایش محاسبه شد. تشکیل محصولات اکسایش در مغزهای گردو با ۲/۱- ۱/۴۴=Q_{10} به عنوان یک واکنش وابسته به دما شناخته شد. در نهایت، اعداد دی و تری‌ان مزدوج توانستند با میانگین خطای تقریبی ۱۲/۹٪ تخمین مناسبی از پایداری اکسایشی نمونه‌های نگهداری شده در شرایط عادی فراهم نمایند.

واژه‌های کلیدی: گردو، نگهداری تسریع شده، عدد دی‌ان مزدوج، عدد تری‌ان مزدوج، عدد اسید تیوباربیتوریک

مقدمه

آجیل‌ها یکی از مهمترین منابع ارتقا دهنده سلامتی ترکیبات فعال زیستی هستند (Shahidi and John, 2010) و می‌توانند از بروز سرطان پروستات[۵] و بیماری‌های قلبی و عروقی (Spaccarotella *et al.*, 2008) جلوگیری نمایند. اکسایش چربی یکی از مهمترین عواملی افت کیفیت آجیل‌ها و فراورده‌های آجیلی می‌باشد و بر خواص حسی، کیفیت تغذیه‌ای و عمر ماندگاری آن‌ها تاثیر دارد (Shahidi & John, 2010). گردو به اکسیژن اتمسفر حساس بوده و تماس با اکسیژن به عنوان معمول‌ترین ساز و کار فساد اکسایشی آن در نظر گرفته می‌شود. مقدار روغن مغز گردو در واریته‌های متفاوت بین ۶۷/۶۱- ۷۲/۴۱ درصد تخمین شده است که ۶۲ تا ۷۵ درصد آن را اسیدهای چرب چند غیر اشباعی تشکیل می‌دهند (Martinez *et al.*, 2006). مقدار بالای اسیدهای چرب چند غیر اشباعی در گردو عامل حساسیت آن به اکسایش می‌باشد. بنابراین، روغن گردو نقش مهمی در عمر ماندگاری آن دارد. تعدادی مطالعه در رابطه با گردو انجام گرفته که بر اساس نتایج آن‌ها، دما، نور، رطوبت و تماس با اکسیژن به عنوان مهمترین عوامل موثر بر فساد اکسایشی گردو تعیین شده است (Shahidi & John, 2010).

موسسه علوم و صنایع غذایی انگلیس[۶] (۱۹۹۳) عمر ماندگاری را به عنوان دوره زمانی تعریف می‌کند که طی آن ایمنی ماده غذایی و مشخصات حسی، شیمیایی و میکروبی مطلوب محصول غذایی حفظ می‌گردد. تخمین عمر ماندگاری ماده غذایی در شرایط طبیعی یکی از دغدغه‌های اصلی دانشمندان و کارشناسان غذایی می‌باشد. معمولترین روش تعیین عمر ماندگاری، اجرای آزمون‌های نگهداری محصول تحت شرایط کنترل شده می‌باشد. با این حال تعیین عمر ماندگاری توسط این روش به زمان طولانی نیاز دارد که برای شرکت‌های غذایی غیرقابل پذیرش است. به این منظور روش‌هایی برای پیش‌بینی عمر ماندگاری مواد غذایی در زمان کوتاهتر توسعه یافته است (Man, 2004).

اغلب آزمون‌های تسریع شده[۷] عمر ماندگاری برای حل این مشکل در مواد غذایی، دارویی، آرایشی و بسیاری از محصولات صنعتی دیگر با ماندگاری محدود استفاده می‌شود (Corradini & Peleg, 2007). ایده اصلی آزمون تسریع شده عمر ماندگاری این است که در دمای بالای نگهداری، سرعت واکنش شیمیایی محدود

۱، ۲، ۳ و ۴- به ترتیب دانشجوی دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشیاران و استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
(* - نویسنده مسئول: Email: Moghorbani@yahoo.com)

5- Prostate

6- UK Institute of Food Science and Technology (IFST)
7- Accelerated Shelf-Life Tests (ASLT)

کننده عمر ماندگاری افزایش می‌یابد. کاربرد مدل سینتیک معمولترین روش مورد استفاده برای اجرای آزمون تسریع شده عمر ماندگاری است (Mizrahi, 2004). معادله آرنیوس[1] و مدل خطی در یک آزمون تسریع شده عمر ماندگاری به منظور تعیین اثر پوشش‌دهی بادام زمینی بر کیفیت نگهداری آن‌ها و پیش‌بینی عمر ماندگاری این نمونه‌ها در دمای نگهداری عادی مورد استفاده قرار گرفت (Lee & Krochta, 2002).

Garcia-Garcia و همکاران (۲۰۰۷) جهت تخمین عمر ماندگاری زیتون‌های رسیده به عنوان تابعی از سفتی، رنگ و اسیدیته، آزمون تسریع شده عمر ماندگاری را بکار بردند و مشاهده نمودند که تغییرات در شاخص‌های ارزیابی شده از یک سینتیک مرتبه اول ظاهری پیروی می‌کند. مدل آرنیوس برای ارزیابی آسیب گرمایی و اکسایشی طی نگهداری گوجه فرنگی فرایند شده (Giovanelli & Lavelli, 2002) و برای پیش‌بینی عمر ماندگاری آرد ذرت نگهداری شده در دمای ۲۵°C (Lopez-Duarte & Vidal-Quintanar, 2009) مورد استفاده قرار گرفته است. به طور کلی در مورد مواد غذایی، وابستگی بیشتر واکنش‌ها به دما می‌تواند توسط مدل آرنیوس بیان شود (Roos, 2001). از طرف دیگر اکسایش روغن‌های گیاهی مانند روغن گردو در دمای اتاق به آهستگی رخ می‌دهد (Buransompob *et al*., 2003). بنابراین روش تسریع یافته می‌تواند برای تخمین پایداری اکسایشی آن‌ها در یک دوره زمانی نسبتا کوتاه بکار برود. برخی از عوامل فیزیکی و شیمیایی مانند دما، تسریع کننده فلزی، فشار جزیی اکسیژن، تکان دادن به منظور افزایش سطح تماس واکنش و غیره می‌توانند برای افزایش سرعت واکنش استفاده شوند (Frankel, 1993).

هدف این تحقیق کاربرد آزمون تسریع شده عمر ماندگاری به منظور تعیین سرعت تغییر در اعداد دی و تری‌ان مزدوج و عدد اسید تیوباربیتوریک گردو کامل و مغز گردو نگهداری شده در شرایط تسریع یافته و مقایسه نتایج پیش‌بینی شده با نتایج حاصل از نگهداری نمونه‌ها در شرایط معمولی طی دوره یکساله به منظور تایید مدل اجرا شده می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

گردوهای پوست کاغذی (طول ۳۳/۱۱mm و عرض ۳۱/۷۷mm) در شهریور ماه سال ۱۳۸۹ از باغات محلی واقع در کلات نادری (خراسان رضوی، ایران) تهیه شدند و پوسته سبز آنها به روش دستی حذف گردید. نمونه‌ها به کمک جریان هوای طبیعی (۲۶±۱°C، رطوبت نسبی ۲۷- ۳۲ درصد) تا رطوبت ۲/۹±۰/۲ درصد بر پایه وزن مرطوب خشک شدند. آزمایشات در فاصله زمانی شهریور ۱۳۸۹ تا مهر ۱۳۹۰ انجام شد. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت‌های مرک[2] و اپلیکم[3] با درجه تجزیه‌ای و طیف سنجی نوری تهیه شدند.

روش‌ها

شرایط نگهداری

در شرایط نگهداری واقعی، گردوهای کامل و مغزهای گردو در سینی‌های پلی اتیلنی گذاشته شده و به مدت یک سال در کابینت (۲۰°C- ۳۰ ، رطوبت نسبی ۳۵- ۴۵ درصد) نگهداری شدند. دما و رطوبت نسبی کابینت نگهداری نمونه‌ها طی دوره یکساله هر روز به ترتیب، توسط دماسنج جیوه‌ای و رطوبت سنج دیجیتالی تعیین شد. در شرایط تسریع یافته گردوهای کامل و مغزهای گردو بر روی سینی-های استیل قرار گرفته و در ۳ آون جداگانه (ممرت[4]، آلمان) در دما-های ۶۲، ۷۲ و ۸۲°C گرمخانه‌گذاری شدند.

استخراج روغن مغز گردو

برای هر تکرار تقریبا ۵۰ گرم مغز گردو خرد شده به یک قیف جداکننده حاوی ۲۰۰ ml دی اتیل اتر منتقل گردید. قیف جدا کننده برای مدت کوتاهی همزده شد، سپس به مدت ۱۰ ساعت در محیط تاریک و دمای اتاق نگهداری شد. بعد از این مدت مخلوط حلال و روغن در یک تبخیر کننده خلا چرخان (آی‌کا[5]، آلمان) تغلیظ گردید. روغن استخراج شده فورا برای انجام آزمایشات شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

تجزیه و تحلیل شیمیایی

مقادیر رطوبت و روغن گردو بر طبق روش AOAC (۲۰۰۵) تعیین شد. عدد اسید تیوباربیتوریک بر طبق روش توصیه شده توسط AOCS (۲۰۰۹) با استفاده از طیف سنج نوری[6] (انگلستان، PG Instruments, T80 UV/VIS) اندازه‌گیری شد. عدد اسید تیوباربیتوریک به عنوان مقدار جذب در ۵۳۰ نانومتر به علت واکنش دو ملکول اسید تیوباربیتوریک با یک ملکول مالون آلدهید و دیگر محصولات ثانویه اکسایش همانند ۲- آلکنال‌ها و ۲، ۴- آلکادی‌انال-ها تعریف می‌شود که حداکثر جذب در ۵۳۰ نانومتر ایجاد می‌کنند. در نهایت عدد تیوباربیتوریک اسید توسط معادله ۱ محاسبه گردید.

1-Arrhenius Relationship

2- Merck
3- Applichem
4- Memmert, VO 200
5- IKA, RV05 Basic
6- Spectrophotometer

$$TBAvalue = \frac{50 \times (A - B)}{m} \quad (۱)$$

به طوریکه، TBA Value، عدد اسید تیوباربیتوریک (بدون واحد)؛ A، جذب روغن حل شده در ۱- بوتانول؛ B، جذب نمونه شاهد؛ m، وزن نمونه بر حسب میلی‌گرم.

اعداد دی و تری‌ان مزدوج نمونه‌ها براساس روش IUPAC (۱۹۸۷) توسط طیف سنج نوری در محدوده جذب فرابنفش، به ترتیب با طول موج‌های ۲۳۳ و ۲۶۸ نانومتر و با استفاده از ایزواکتان به عنوان حلال روغن گردو تعیین گردید و نتایج توسط معادله زیر محاسبه شد.

$$E^{1\%}_{1cm} = \frac{A}{C_L \times l} \quad (۲)$$

در حالیکه، E، شاخص دی و تری‌ان مزدوج (بدون واحد)؛ A، جذب اندازه گیری شده در ۲۳۳ و ۲۶۸ نانومتر؛ C_L، غلظت محلول چربی بر حسب گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر و l، طول کوت بر حسب سانتی‌متر می‌باشد.

تخمین پایداری اکسایشی گردو

به طور کلی، افت کیفیت ماده غذایی توسط اندازه‌گیری یک شاخص کیفی مشخص (A) طی یک دوره زمانی معین ارزیابی می‌شود. تغییر شاخص کیفی در طی زمان می‌تواند توسط معادله سینتیکی ۳ بیان شود.

$$\frac{dA}{dt} = KA^n \quad (۳)$$

به طوریکه، k، ثابت سرعت وابسته به دما و مشخصات محصول و ماده بسته‌بندی است؛ A، مقدار شاخص کیفی؛ n، عامل توان که مرتبه واکنش نامیده می‌شود و وابستگی سرعت واکنش به مقدار A را تعریف می‌کند. بنابراین عمر ماندگاری (t) ماده غذایی با ثابت سرعت رابطه عکس دارد و بعد از انتگرال گیری از معادله ۳ داریم:

$$t = \frac{A_e - A_0}{K} \quad (۴)$$

جاییکه، Ao، مقدار اولیه شاخص کیفی؛ Ae، متناظر با مقدار شاخص کیفی در انتهای دوره نگهداری است و t مدت عمر ماندگاری بر حسب روز می‌باشد. سرعت اکسایش روغن گردوها توسط شاخص‌های شیمیایی اندازه‌گیری و به عنوان یک معادله مرتبه اول بیان گردید. معادله آرنیوس (معادله ۵) جهت پیش‌بینی ثابت سرعت اکسایش گردو در شرایط نگهداری معمولی استفاده شد (Roos, 2001).

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (۵)$$

جاییکه، k_o، یک عامل پیش نمایی؛ E_a، انرژی فعال سازی بر حسب کیلو ژول بر مول درجه کلوین؛ R، ثابت جهانی گازها معادل ۸/۳۱۸ کیلو ژول بر مول درجه کلوین؛ T، دمای مطلق بر حسب درجه کلوین و k، ثابت سرعت وابسته به دمای واکنش می‌باشد. عامل مربوط به میزان تغییر سرعت واکنش بازای تغییر ۱۰°C در دما (Q_{10}) که مانند معادله ۵ سرعت واکنش را به دما مربوط می‌سازد (Labuza & Riboh, 1982)، توسط معادله ۶ تعیین شد:

$$\ln Q_{10} = 10b \quad (۶)$$

تجزیه و تحلیل داده ها

تمامی آزمایشات در ۳ تکرار انجام شد. تفاوت‌های معنی‌دار توسط روش تجزیه و تحلیل پراکندگی[1] تعیین شد. میانگین تکرارها توسط آزمون حداقل تفاوت معنی‌دار[2] با استفاده از نرم‌افزار آماری (جی ام پی[3]، ویرایش ۶) مقایسه گردید و زمانیکه $p < ۰/۰۵$ تفاوت، معنی دار گزارش گردید.

نتایج و بحث

مشخصات گردو و تغییر مقدار رطوبت آن طی نگهداری

بعد از خشک شدن نمونه‌ها در سایه، مقدار رطوبت مغزهای گردو تازه ۲/۹±۰/۲ درصد بر پایه وزن مرطوب و مقدار روغن خام ۶۸/۶۲±۲ درصد تعیین شد. عدد اسید تیوباربیتوریک و اعداد دی و تری‌ان مزدوج روغن استخراج شده از گردو تازه به ترتیب، ۰/۰۳۶±۰/۰۰۱، ۱/۰۹۹±۰/۰۰۸ و ۰/۱۱۳±۰/۰۰۳ تعیین شد. در ابتدای دوره نگهداری مقادیر رطوبت نمونه‌های نگهداری شده در کابینت بر پایه وزن مرطوب به ترتیب، ۳/۰۲۸ و ۲/۹۷ درصد و در انتهای دوره یکساله به ترتیب، ۲/۶۷۶ و ۲/۸۶۲ درصد تعیین گردید. دمای اتاق نگهداری نمونه‌ها در شرایط مشابه در جدول ۱ نشان داده شده است.

به منظور تسهیل محاسبات، دماهای ۲۰/۸۸°C و ۲۹/۹۲ به عنوان میانگین دمایی به ترتیب، برای دوره سردتر ۲۴۰ روز اولیه و دوره گرمتر ۱۲۰ روز آخر در نظر گرفته شدند. تمام محاسبات و تخمین‌ها بر مبنای دو دمای ذکر شده انجام شد. از طرف دیگر مقدار رطوبت نمونه‌های نگهداری شده در شرایط تسریع یافته بعد از ۲ تا ۳ روز به ۰/۹ تا ۱ درصد بر پایه وزن مرطوب رسید و تا پایان دوره نگهداری در سه دمای ۶۲°C، ۷۲ و ۸۲ تغییری نشان نداد.

1- ANOVA
2- Least Significant Difference
3- JMP

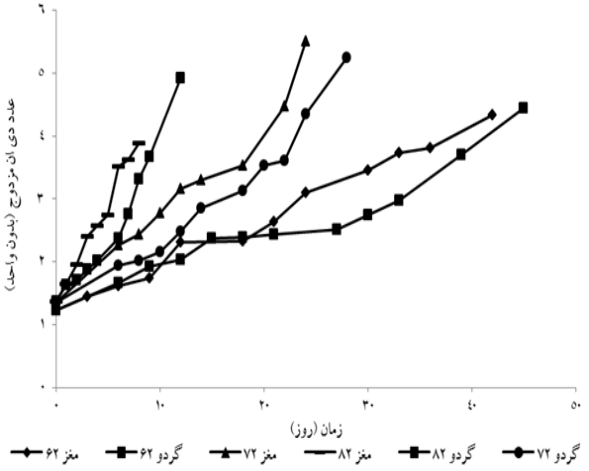
جدول ۱- نوسانات در دمای اتاق طی نگهداری یکساله گردوهای کامل و مغزهای گردو

زمان (ماه)	میانگین دما (°C)	میانگین کل (°C)
۲	۲۰/۶۹±۰/۵۸ f	
۳	۲۲/۴۷±۰/۷۳ e	
٤	۲۰/۲۷±۰/۳۷ gf	
٥	۲۰/۱۱±۰/۸۷ gf	۲۰/۸۸±۱/۳۱ b
٦	۱۹/۵۸±۱/۱۷ g	
۷	۲۰/۱±۲/۶۱ gf	
۸	۲۲/۹۹±۱/۶۹ e	
۹	۲۸/۱۹±۲/۶۸ c	
۱۰	۳۱/۱±۱/۱۲ b	
۱۱	۳۳/۳۹±۱/۴۶ a	۲۹/۹۲±۲/۸۶ a
۱۲	۲۷/۰۴±۱/۵۷ d	

مقادیر با حروف متفاوت در هر ستون عمودی به طور معنی‌دار ($p<۰/۰۵$) متفاوت هستند.

پایداری اکسایشی گردوها و مغزهای آن

پایداری اکسایشی گردو معیاری از تعیین عمر ماندگاری آن می‌باشد و به عنوان مدت زمان لازم برای رسیدن به یک نقطه اکسایش بحرانی از پیش تعیین شده (زمانیکه یک تغییر حسی یا یک تسریع ناگهانی فرایند اکسایش رخ می‌دهد) بیان می‌شود (Silva *et al.*, 2001). محققین اعداد ۱ تا ۳meqO2/kg را به عنوان معیاری از کیفیت مناسب گردو (Buransompob *et al.*, 2003) و مواد غذایی (Lopez-Duarte & Vidal-Quintanar, 2009) گزارش نمودند. در این پژوهش بر طبق یافته‌های حسینی و همکاران (۲۰۱۴)، عدد دی‌ان مزدوج متناظر با عدد پراکسید ۲ meqO2/kg به عنوان نقطه ختم نگهداری در شرایط طبیعی در نظر گرفته شد. به طور کلی، حضور دی‌ان‌های مزدوج در چربی‌ها به عنوان یک معرف از واکنش اکسایش خود به خودی در روغن‌ها و محصولات حاوی روغن در نظر گرفته می‌شود. طی مراحل اولیه فرایند اکسایش، افزایش جذب فرابنفش به علت تشکیل دی و تری‌ان‌های مزدوج متناسب با تولید هیدروپراکسیدها می‌باشد (Wrolstad, 2005). همچنین، همبستگی بین عدد پراکسید و جذب فرابنفش در روغن‌های گوناگون توسط شهیدی و همکاران (۱۹۹۴) تایید گردیده و عنوان شده است که اعداد دی و تری‌ان مزدوج می‌توانند به عنوان یک آزمون تکمیلی یا حتی یک شاخص جایگزین پیشرفت فرایند اکسایش مورد استفاده قرار بگیرند. بنابراین، در مطالعه حاضر سرعت اکسایش روغن استخراج شده از گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در شرایط تسریع یافته توسط رسم اعداد دی و تری‌ان مزدوج علاوه‌بر اعداد اسید تیوباربیتوریک روغن استخراج شده از آن‌ها در مقابل زمان نگهداری (روز) تعیین شد. اعداد دی‌ان مزدوج روغن استخراج شده از نمونه‌ها به طور پیوسته افزایش یافت (شکل ۱) و در ادامه نگهداری نمونه‌ها در دمای بالا، یک رفتار معمول اکسایش شامل افزایش سریع و سپس کاهش سرعت را نشان داد (آخرین نقطه در هر منحنی، لحظه افزایش شدید سرعت اکسایش است که به دلیل عدم ضرورت در شکل ۱ ارائه نشده است). شیب منحنی‌های شکل ۱ به عنوان ثابت سرعت تشکیل دی‌ان‌های مزدوج (k_{pv}) برای نمونه‌های نگهداری شده در شرایط تسریع یافته در نظر گرفته شد. مشخصات منحنی‌های موجود در شکل ۱ در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۱- اعداد دی‌ان مزدوج روغن استخراج شده از گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در ٦۲، ۷۲ و ۸۲ درجه سانتیگراد در مقابل زمان نگهداری

با توجه به جدول ۲، حداقل و حداکثر مقدار ثابت سرعت تولید دی‌ان‌های مزدوج، به ترتیب برای گردوهای کامل نگهداری شده در ۶۲°C (۰/۰۶۰۷ 1/day) و مغزهای گردو نگهداری شده در ۸۲°C (۰/۳۲۳۸ 1/day) حاصل شد و تشکیل دی‌ان‌های مزدوج وابستگی معنی‌داری ($p<۰/۰۵$) به دما و وجود پوسته گردو نشان داد، به طوریکه پوسته گردوها به عنوان یک مانع قوی در مقابل اکسیژن و سایر عوامل اکسید کننده عمل نمود. لازم به ذکر است سرعت اکسایش در فشار جزئی اکسیژن خیلی بالا مستقل از غلظت اکسیژن می‌باشد (مانند مغزهای گردو بدون پوسته)، در حالیکه در فشار جزئی اکسیژن خیلی پایین متناسب با غلظت اکسیژن (Choe & Min, 2006) است (مانند گردو کامل). بنابراین، شیب منحنی‌های اعداد دی‌ان مزدوج (شکل ۱) و تری‌ان مزدوج در مقابل زمان (روز) در تمام دماها برای مغزهای گردو نسبت به گردو کامل تیزتر می‌باشد که متناظر با سرعت بیشتر تولید دی و تری‌ان‌های مزدوج در مغزهای گردو نسبت به گردوی کامل می‌باشد. اعداد تری‌ان مزدوج برای نمونه‌های نگهداری شده در شرایط تسریع یافته در مقابل زمان

نگهداری (روز) رسم شد (منحنی‌های مربوطه مشابه منحنی‌های دی-ان مزدوج حاصل شد که به علت عدم ضرورت در بخش نتایج ارائه نشده است) و مشخصات منحنی‌های مربوطه در جدول ۳ ارائه گردید.

جدول ۲- معادلات همبستگی برای تشکیل دی‌ان‌های مزدوج طی اکسایش روغن گردوها و مغزهای گردو نگهداری شده در ۶۲، ۷۲ و $82^{°C}$

دما (^{o}C)	نوع نمونه	معادله همبستگی y = kx+b	ثابت سرعت (1/day) (k)	اثر دما بر k	اثر پوسته بر k	ضریب همبستگی
۶۲	گردوکامل	y=۰/۰۶۰۷ x +۱/۲۴۵۵	۰/۰۶۰۷ ^{e}	۰/۰۶۷۶ ^{c}	۰/۱۵۷۹ ^{b}	۰/۹۳
	مغز گردو	y=۰/۰۷۴۴ x +۱/۱۹۵۷	۰/۰۷۴۴ ^{e}		۰/۱۸۴۲ ^{a}	۰/۹۹
۷۲	گردوکامل	y=۰/۱۳۲۵ x +۱/۰۲۰۶	۰/۱۳۲۵ ^{d}	۰/۱۴۳۵ ^{b}	۰/۱۵۷۹ ^{b}	۰/۹۵
	مغز گردو	y=۰/۱۵۴۴ x +۱/۲۴۲	۰/۱۵۴۴ ^{c}		۰/۱۸۴۲ ^{a}	۰/۹۵
۸۲	گردوکامل	y=۰/۲۸۰۶ x +۱/۱۰۴۹	۰/۲۸۰۶ ^{b}	۰/۳۰۲۲ ^{a}	۰/۱۵۷۹ ^{b}	۰/۹۴
	مغز گردو	y=۰/۳۲۳۸ x +۱/۳۴۰۲	۰/۳۲۳۸ ^{a}		۰/۱۸۴۲ ^{a}	۰/۹۸
(α=۰/۰۵) Pr > F			۰/۰۱۱۶	<۰/۰۰۰۱	<۰/۰۰۰۱	

میانگین‌های دارای حروف متفاوت در هر ستون دارای تفاوت معنی‌دار می‌باشند (P< ۰/۰۵).

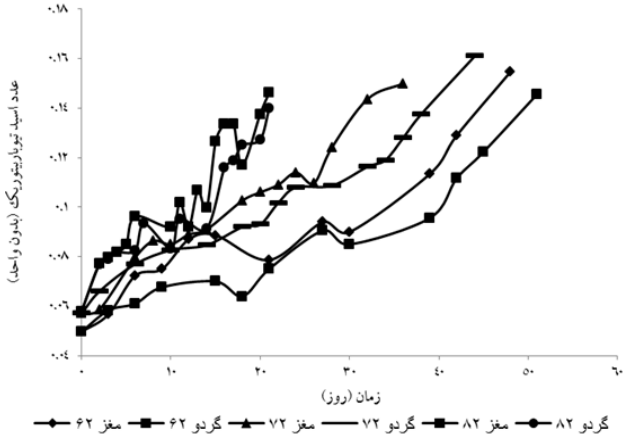
جدول ۳- معادلات همبستگی برای تشکیل تری‌ان‌های مزدوج طی اکسایش روغن گردوها و مغزهای گردو نگهداری شده در ۶۲، ۷۲ و $82^{°C}$

دما ($^{°}C$)	نوع نمونه	معادله همبستگی y = kx+b	ثابت سرعت (1/day) (k)	اثر دما بر k	اثر پوسته بر k	ضریب همبستگی
۶۲	گردوکامل	y=۰/۰۱۴ x +۰/۱۷۲۹	۰/۰۱۴^{d}	۰/۰۱۴۹^{c}	۰/۰۲۹۳^{b}	۰/۹۷
	مغز گردو	y=۰/۰۱۵۷ x +۰/۲۰۸۹	۰/۰۱۵۷^{d}		۰/۰۳۳۵^{a}	۰/۹۷
۷۲	گردوکامل	y=۰/۰۲۴۵ x +۰/۱۷۶۴	۰/۰۲۴۵^{c}	۰/۰۲۶۸^{b}	۰/۰۲۹۳^{b}	۰/۹۹
	مغز گردو	y=۰/۰۲۹ x +۰/۲۲۶۵	۰/۰۲۹^{c}		۰/۰۳۳۵^{a}	۰/۹۳
۸۲	گردوکامل	y=۰/۰۴۹۴ x +۰/۲۴۶۳	۰/۰۴۹۴^{b}	۰/۰۵۲۶^{a}	۰/۰۲۹۳^{b}	۰/۹۹
	مغز گردو	y=۰/۰۵۵۷ x +۰/۲۵۱۲	۰/۰۵۵۷^{a}		۰/۰۳۳۵^{a}	۰/۸۴
(α=۰/۰۵) Pr > F			۰/۰۹۶۲	<۰/۰۰۰۱	<۰/۰۰۰۲	

میانگین‌های دارای حروف متفاوت در هر ستون دارای تفاوت معنی‌دار می‌باشند (P< ۰/۰۵).

بر طبق جدول ۳، حداکثر و حداقل ثابت سرعت تشکیل تری‌ان‌های مزدوج (k_{CT})، به ترتیب برای مغزهای گردو نگهداری شده در $82^{°C}$ (۰/۰۵۵۷ 1/day) و گردوهای نگهداری شده در $62^{°C}$ (1/day ۰/۰۱۴) ثبت شد. علاوه‌براین، اثر دما و پوسته گردوها بر k_{CT} معنی‌دار شد (P< ۰/۰۵)، در حالیکه اثر متقابل آن‌ها بر k_{CT} معنی‌دار نشد (P< ۰/۰۵). اختلاف بین k_{CT} گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در هر یک از دماهای ۶۲ و $72^{°C}$ معنی‌دار نشد، در حالیکه تفاوت بین k_{CT} گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در $82^{°C}$ معنی‌دار شد. با توجه به اینکه انرژی مورد نیاز برای تشکیل تری‌ان‌های مزدوج نسبت به انرژی مورد نیاز برای تشکیل دی‌ان‌های مزدوج پایینتر شد (جدول ۵)، بنابراین می‌توان گفت که تشکیل تری‌ان‌های مزدوج نسبت به دی‌ان‌های مزدوج حساسیت کمتری به افزایش دما نشان می‌دهد. احتمالا این موضوع می‌تواند تناقض بین نتایج آماری جداول ۲ و ۳ را توضیح دهد. علاوه براین، برای تولید تری و دی‌ان‌های مزدوج به ترتیب وجود اسیدهای چرب با ۳ و ۲ باند دوگانه ضرورت دارد و مشخص شده که سرعت واکنش اکسایش با افزایش تعداد باندهای غیر اشباع زیاد می‌شود (Parker *et al.*, 2003). بنابراین از آنجائیکه واریته‌های گوناگون گردو حاوی ۵۰/۲۳- ۵۷/۸۲ درصد اسید لینولئیک و ۱۱/۸۸- ۱۸/۵۸ درصد اسید آلفا لینولنیک هستند (Martinez *et al.*, 2006)، تفاوت بین اثر متقابل دما و پوسته گردوها بر هر یک از شاخص‌های کیفی آن‌ها احتمالا به علت تفاوت انرژی مورد نیاز برای تشکیل دی و تری‌ان-های مزدوج می‌باشد. هیدروپراکسیدها در حضور فلزات یا در دماهای بالا به سادگی به رادیکال‌های آلکوکسی و بعد از آن به آلدهیدها، کتون‌ها، اسیدها، استرها، الکل‌ها و هیدروکربن‌های زنجیر کوتاه تجزیه می‌شوند. در کار حاضر طی اکسایش روغن استخراج شده از گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در شرایط تسریع یافته، آزمون اسید تیوباربیتوریک به عنوان معیاری از تشکیل مالون آلدهید استفاده شد. مالون آلدهید از اسیدهای چرب چند غیر اشباعی با حداقل ۳ باند دوگانه (به خصوص اسید لینولنیک) تولید می‌شود

(Nawar, 1996). با این حال آزمون اسید تیوباربیتوریک یک معیار اختصاصی نیست. زیرا ۲- ۴ آلکادی‌انال‌ها همانند ۲- ۴ دکادی‌انال نیز با اسید تیوباربیتوریک واکنش داده و جذب قوی در ۵۳۲ نانومتر نشان می‌دهند که موجب اختلال در جذب می‌شود (Buransompob *et al.*, 2003; Gordon, 2004). تغییرات اعداد اسید تیوباربیتوریک نمونه‌های نگهداری شده در ۶۲، ۷۲ و ۸۲°C به عنوان معیاری از میزان مالون آلدهید، در شکل ۲ نشان داده شد. زمان تشکیل محصولات ثانویه از هیدروپراکسیدها بسته به نوع روغن متفاوت می‌باشد (Choe & Min, 2006). در مطالعه حاضر، افزایش اعداد اسید تیوباربیتوریک نمونه‌ها از ابتدا به صورت تدریجی و بدون افزایش ناگهانی ثبت شد (شکل ۲)، اما در پایان دوره نگهداری قبل از کاهش اعداد اسید تیوباربیتوریک یک افزایش سریع مشاهده شد که در شکل ۲ ترسیم نشده است. زیرا این صعود یک دوره زمانی خیلی کوتاه بود در حالیکه باعث کاهش همبستگی نقاط می‌گردید. بنابراین تصمیم گرفته شد تنها از اعداد اسید تیوباربیتوریک که در محدوده افزایش تدریجی قرار گرفتند (شکل ۲) جهت تعیین ثابت سرعت تغییر اعداد اسید تیوباربیتوریک (k_{TBA}، جدول ۴) استفاده شود که متناظر با ثابت سرعت تشکیل مالون آلدهیدها در گردوها و مغزهای گردو نگهداری شده در دماهای بالا می‌باشد. محصولات ثانویه اکسایش در روغن‌های زیتون و کلزا بلافاصله بعد از تشکیل هیدروپراکسیدها، تولید می‌شوند، در حالیکه در روغن‌های آفتابگردان و گلرنگ این محصولات وقتی تولید می‌شوند که غلظت محصولات اولیه به مقدار محسوسی برسد (Guillen & Cabo, 2002). در مطالعه حاضر، افزایش اعداد اسید تیوباربیتوریک نمونه‌های نگهداری شده در شرایط تسریع یافته فورا بعد از تشکیل دی و تری‌ان‌های مزدوج مشاهده شد. اعداد اسید تیوباربیتوریک گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در ۷۲ و ۸۲°C، به ترتیب همزمان و ۴ روز بعد از حداکثر مقدار اعداد دی‌ان مزدوج آنها به اوج خود رسید. اعداد اسید تیوباربیتوریک نمونه‌های نگهداری شده در هر یک از دماها (شکل ۲) از یک معادله مرتبه اول با ضریب همبستگی ۰/۸۸- ۰/۹۶(جدول ۴)، پیروی نمود. اثر دمای نگهداری و پوسته گردوها بر k_{TBA} نمونه‌های نگهداری شده در شرایط تسریع یافته معنی‌دار شد، درحالیکه بر طبق جدول ۴، اثر متقابل آن‌ها بر k_{TBA} معنی‌دار نشد.



شکل ۳- اعداد اسید تیوباربیتوریک (بدون واحد) روغن استخراج شده از گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در ۶۲، ۷۲ و ۸۲°C در مقابل زمان نگهداری (روز).

جدول ٤- معادلات همبستگی برای افزایش اعداد اسید تیوباربیتوریک طی اکسایش روغن گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در ۶۲، ۷۲ و ۸۲°C

دما (°C)	نوع نمونه	معادله همبستگی y = kx+b	ثابت سرعت (1/day) (k)	اثر دما بر k	اثر پوسته بر k	ضریب همبستگی
۶۲	گردو	y=۰/۰۰۱۶ x +۰/۰۴۷۱	۰/۰۰۱۶^{d}	۰/۰۰۱۷^{c}	۰/۰۰۲۳^{b}	۰/۹۱
	مغز گردو	y=۰/۰۰۱۷ x +۰/۰۵۴۵	۰/۰۰۱۷^{cd}		۰/۰۰۲۵^{a}	۰/۸۸
۷۲	گردو	y=۰/۰۰۲ x +۰/۰۵۸۵	۰/۰۰۲^{c}	۰/۰۰۲۲^{b}	۰/۰۰۲۳^{b}	۰/۹۶
	مغز گردو	y=۰/۰۰۲۴ x +۰/۰۵۹۲	۰/۰۰۲۴^{b}		۰/۰۰۲۵^{a}	۰/۹۶
۸۲	گردو	y=۰/۰۰۳۳ x +۰/۰۶۳۳	۰/۰۰۳۳^{a}	۰/۰۰۳۴^{a}	۰/۰۰۲۳^{b}	۰/۹۲
	مغز گردو	y=۰/۰۰۳۵ x +۰/۰۶۴۸	۰/۰۰۳۵^{a}		۰/۰۰۲۵^{a}	۰/۸۸
(α=۰/۰۵) Pr > F			۰/۲۵۵۷	<۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	

تخمین عمر ماندگاری گردوها و مغزهای گردو نگهداری شده در شرایط عادی

بر طبق شکل ۳، به منظور برون‌یابی k_{CD} و k_{CT} (1/day) برای نمونه‌های نگهداری شده در شرایط عادی (۲۰/۸۸ و ۲۹/۹۲°C)، بدون تغییر معنی‌دار مقدار رطوبت نمونه‌ها)، لگاریتم طبیعی ثابت سرعت تشکیل هر یک از شاخص‌های کیفی برای نمونه‌های نگهداری شده در ۶۲، ۷۲ و ۸۲°C در مقابل عکس دمای مطلق با ضریب همبستگی ۰/۹۵ تا ۱ (جدول ۵) رسم شد. مشخصات نمودارهای آرنیوسی شامل

معادلات عمر ماندگاری، Q_{10} و انرژی فعالسازی (E_a) برای هر یک از شاخص‌های کیفی گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در دمای بالا در جدول ۵ ارائه شده است. Q_{10} و انرژی فعالسازی بر حسب کیلوژول بر مول درجه کلوین به عنوان معیاری از حساسیت واکنش به دما در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، هر چه قدر انرژی فعالسازی یا Q_{10} بالاتر باشد واکنش حساسیت بالاتری به نوسانات دمایی نشان می‌دهد. یعنی با افزایش کمی در مقدار دما، ثابت سرعت بیشتر افزایش می‌یابد و برعکس (Bell, 2007). بر طبق جدول ۵ انرژی مورد نیاز برای تولید دی و تری‌ان‌های مزدوج و محصولات ثانویه، توسط شیب معادله آرنیوس (m=Ea/RT) و Q_{10} توسط مدل خطی (معادله ۶) محاسبه شد. حداکثر و حداقل انرژی فعالسازی و Q_{10} به ترتیب برای تولید دی‌ان‌های مزدوج (به ترتیب، $KJmol^{-1}K^{-}$ ۷۵/۶۷[1] و ۲/۱) و مالون آلدهید ($KJmol^{-1}K^{-1}$ ۳۵/۶۵ و ۱/۴۴) حاصل شد. براساس تحقیقات سابق، مقادیر ۴۰/۲- $KJmol^{-1}K^{-}$ ۱۰۴/۶[1] برای انرژی فعالسازی و ۱/۵- ۲ برای Q_{10} واکنش اکسایش چربی در غلات خشک و آرد ذرت گزارش شده است (Lopez-Duarte & Vidal-Quintanar, 2009). علاوه براین Lee و Krochta (۲۰۰۲) از اندازه‌گیری هگزانال جهت مطالعه اکسایش بادام زمینی‌های پوشش داده شده با تیمارهای متفاوت طی نگهداری تسریع یافته استفاده کردند و مقادیر ۱/۴۹- ۱/۶۸ را برای Q_{10} نمونه‌ها گزارش نمودند. ثابت سرعت واکنش اکسایش برای نمونه‌های نگهداری شده در شرایط عادی (۲۰/۸۸ و ۲۹/۹۲°C، رطوبت نسبی ۳۵- ۴۵ درصد) از معادلات همبستگی منحنی‌های شکل ۳ برون‌یابی شد. سپس به منظور تخمین عمر ماندگاری نمونه‌ها در شرایط نگهداری معمولی، مقادیر برون‌یابی شده در معادله ۴ جایگذاری شدند که نتایج آن در جدول ۶ قابل مشاهده است.

شکل ۳- نمودار آرنیوسی حاصل از رسم لگاریتم طبیعی ثابت سرعت تغییر هر یک از شاخص‌های کیفی (lnk_{CD} و lnk_{CT}) برای نمونه‌های نگهداری شده در ۶۲، ۷۲ و ۸۲°C در مقابل عکس دمای مطلق ($1/^0K$).

جدول ۵- معادلات آرنیوسی عمر ماندگاری، ضرایب همبستگی، Q_{10} و انرژی فعال‌سازی ($KJmol^{-1}K^{-1}$) و ثابت سرعت تخمین‌شده برای هر یک از شاخص‌های کیفی(k_{CD}، k_{CT} و k_{TBA}) مربوط به نمونه‌های نگهداری شده در شرایط عادی[1].

نمونه	شاخص شیمیایی[2]	معادله عمر ماندگاری آرنیوس	R^2	انرژی فعالسازی[3]	Q_{10}	k_{QP} در ۲۰/۸۸ (1/day) °C	k_{QP} در ۲۹/۹۲ (1/day) °C
گردو کامل	عدد دی‌ان‌مزدوج	y= -۹۱۰۱/۳ x +۲۴/۳۶۴	۱	۷۵/۶۷	۲/۱	۰/۰۰۱۳۵	۰/۰۰۳۴۱
	عدد تری‌ان‌مزدوج	y= -۷۴۸۵/۸ x +۱۸/۰۴۸	۹۹	۶۲/۲۴	۱/۸۸	۰/۰۰۰۵۹۷	۰/۰۰۱۲۸
	TBA value	y= -۴۲۸۷/۵ x +۶/۳۱۲۳	۹۵	۳۵/۶۵	۱/۴۵	۰/۰۰۰۲۵۴	۰/۰۰۰۳۹۳
مغز گردو	عدد دی‌ان‌مزدوج	y= -۸۷۴۰/۴ x +۲۳/۴۸۴	۹۹	۷۲/۷۴	۲/۰۹	۰/۰۰۱۹۲	۰/۰۰۴۶۶
	عدد تری‌ان‌مزدوج	y= -۷۵۲۴/۱ x +۱۸/۲۹۴	۹۹	۶۲/۵	۱/۸۸	۰/۰۰۰۶۷	۰/۰۰۱۴۴
	TBA value	y= -۴۲۹۰/۹ x +۶/۴۲۳	۹۹	۳۵/۶۷	۱/۴۴	۰/۰۰۰۲۸۱	۰/۰۰۰۴۳۴

۱- دمای ۲۰/۸۸ و ۲۹/۹۲°C، رطوبت نسبی محیط ۴۵ -۳۵ درصد و بدون تغییر معنی دار مقدار رطوبت نمونه‌ها طی نگهداری. ۲- اعداد انقراض دی و تری‌ان مزدوج و عدد اسید تیوباربیتوریک (بدون واحد). ۳- $KJmol^{-1}K^{-1}$.

جدول ٦- مدت پیش‌بینی شده توسط معادله آرنیوسی برای تشکیل محصولات اکسایش در نمونه‌های نگهداری شده در شرایط عادی (۲۰/۸۸ و ۲۹/۹۲^{o}C، رطوبت نسبی ۳۵- ٤٥ درصد) و مقایسه آنها با نتایج حاصل از نگهداری عادی طی دوره یکساله

نمونه	شاخص شیمیایی[1]	ماه هشتم[2]	تخمین (روز)	بعد از ٦٠ روز	تخمین (روز)	بعد از ۹۰ روز	تخمین (روز)	ماه دوازده	تخمین (روز)
گردو کامل	عدد دی‌ان‌مزدوج	۱/۳۹۶	۲۲۰	۱/۵۲	۳۶	۱/۶۰۴	۶۱	۱/۸۱۳	۱۲۲
	عدد تری‌ان‌مزدوج	۰/۲۳۷۵	۲۰۹	۰/۳۰۷	۵۴	۰/۳۴۵۵	۸۴	۰/۳۷۱۵	۱۰۵
مغز گردو	عدد دی‌ان‌مزدوج	۱/۵۰۳	۲۱۰	۱/۷۵۹	۵۵	۱/۹۳۶	۹۳	۲/۱۴۹	۱۳۹
	عدد تری‌ان‌مزدوج	۰/۲۶۱	۲۲۱	۰/۳۲۹	۴۷	۰/۳۸	۸۳	۰/۴۴۲	۱۲۶

۱- اعداد دی و تری‌ان‌مزدوج بدون واحد.۲- شاخص‌های کیفی نمونه‌های تازه به عنوان A_o (در معادله ۴) برای تخمین‌های انجام شده تا هشتمین ماه دوره نگهداری در نظر گرفته شد. همچنین شاخص‌های کیفی در هشتمین ماه نگهداری به عنوان A_o (در معادله ۴) برای تخمین انجام شده تا پایان دوره در نظر گرفته شد

بر طبق جدول ۶ در هشتمین ماه دوره نگهداری (تقریبا در ۲۴۰ امین روز)، اعداد دی‌ان مزدوج روغن استخراج شده از گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در شرایط عادی ،به ترتیب معادل ۱/۳۹۶ و ۱/۵۰۳ تعیین شد. در حالیکه بر اساس داده‌های پیش‌بینی شده توسط معادله ۴، این مقادیر برای اعداد پراکسید به ترتیب بعد از ۲۲۰ و ۲۱۰ روز حاصل گردید. در پایان دوره نگهداری (۱۲۰ روز بعد از هشتمین ماه دوره نگهداری) اعداد دی‌ان مزدوج گردوهای کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در شرایط عادی، به ترتیب معادل ۱/۸۱۳ و ۲/۱۴۹ (جدول ۶) تعیین گرید. درحالیکه توسط معادله ۲، زمان مورد نیاز برای رسیدن به هر یک از این مقادیر، به ترتیب ۱۲۲ و ۱۳۹ روز تخمین گردید. در نهایت، مقایسه بین مقادیر واقعی و پیش بینی شده نشان داد که اعداد دی و تری‌ان‌مزدوج توانستند با میانگین خطای تقریبی ۱۲/۹ درصد تخمین مناسبی از پایداری اکسایشی گردوها طی نگهداری در شرایط عادی ارائه نمایند (جدول ۶). علاوه براین، در پژوهشی Masken و Karatas (۱۹۹۹) طی نگهداری پسته در دو دمای ۲۰ و ۳۰ ^{o}C و شرایط محیطی (۲۰- ۳۰ ^{o}C) و رطوبت نسبی ۲۷- ۹۷ درصد)، به ترتیب مقادیر ۰/۰۰۴۳۳، ۰/۰۰۶۰۷ و ۰/۰۰۸۴۷ را برای ثابت سرعت تشکیل هیدروپراکسیدها گزارش نمودند که تا حدودی مشابه یافته‌های این پژوهش می‌باشد (جدول ۵). همچنین، آن‌ها انرژی مورد نیاز برای تولید هیدروپراکسیدها طی شرایط مذکور را ۳۴/۸۵ کیلوژول بر مول درجه کلوین گزارش نمودند.

با توجه به اینکه در مقاله حاضر آزمون تسریع شده عمر ماندگاری بدون تثبیت رطوبت انجام شد، در ادامه مقاله به بحث در مورد این موضوع و علت تاثیر کم آن در نتایج پرداخته می‌شود.

همانطور که قبلا ذکر شد، مقدار رطوبت نمونه‌های نگهداری شده در شرایط تسریع یافته (حدود ۳ درصد) کاهش یافت و بعد از ۲- ۳ روز به مقدار ۱ درصد رسید و تا زمان افزایش ناگهانی عدد دی‌ان مزدوج نمونه‌های نگهداری شده در دماهای بالا ثابت باقی ماند. لازم به توضیح است اکسایش چربی در محدوده فعالیت آبی ۰/۲- ۰/۳۵ حداقل بوده و با افزایش یا کاهش فعالیت آبی سرعت آن افزایش می‌یابد. تحت شرایط همدما، رابطه بین مقدار رطوبت اجزای ماده غذایی و فشار بخار نسبی اتمسفر در تعادل با ماده، توسط ایزوترم جذب رطوبت نشان داده می شود (Labuza & Altunakar, 2007). ایزوترم‌های جذب رطوبت و وابستگی دمایی ایزوترم‌های مغز گردوی واریته‌های معین توسط Togrul و Arslan (۲۰۰۷) مطالعه شد و آن‌ها متوجه شدند که مقادیر رطوبت تعادل مغز گردو در یک فعالیت آبی مشخص، با افزایش دما کاهش می‌یابد. علاوه براین، Dominguez و همکاران (۲۰۰۷) ایزوترم‌های جذب رطوبت ماکادامیا را در ۲۵، ۳۵ و ۴۵^{o}C و اثر تغییرات فعالیت آبی (۰/۲- ۰/۶) را بر سرعت تشکیل هیدروپراکسیدها تعیین نمودند. نتایج آنها نشان داد که تغییرات عدد پراکسید در ماکادامیا نگهداری شده در فعالیت آبی ۰/۴۳۶، تا عدد پراکسید ۲۰- ۲۵ meqO2/kg، مشابه نمونه‌های نگهداری شده در فعالیت آبی ۰/۲۱۵ می‌باشد. از طرف دیگر می‌دانیم که رطوبت نسبی ماده در یک فعالیت آبی ثابت با افزایش دما کاهش می‌یابد. بنابراین ، دقت و صحت تقریبی پیش‌بینی پایداری اکسایشی گردو در مطالعه حاضر را توسط دو موضوع توضیح می‌دهیم. در ابتدا، مقادیر شاخص‌های شیمیائی مورد استفاده برای تخمین پایداری اکسایشی نمونه‌های نگهداری شده در دماهای بالا، در محدوده عدد دی‌ان مزدوج متناظر با عدد پراکسید کمتر از حدود ۱۹ meqO2/kg (حسینی و همکاران، ۲۰۱۴) قرار گرفت.

بنابراین در این محدوده عدد پراکسید، می‌توانیم اثر کمی برای خطای حاصل از اجرای آزمون تسریع شده عمر ماندگاری بدون کنترل رطوبت نمونه‌ها در نظر بگیریم. از طرف دیگر، اگر گردوهای نگهداری شده در دمای عادی در یک رطوبت نسبی معین دارای فعالیت آبی ثابت باشند، بعد از افزایش دما در فعالیت آبی ثابت رطوبت نسبی پایینتری خواهند داشت. بر طبق دلایل ذکر شده این امکان برای ما وجود دارد که از اثر فعالیت آبی بر تخمین پایداری اکسایشی گردوی ایرانی (با مقدار رطوبت حدود ۳ درصد) صرف نظر کنیم، تا زمانیکه مطالعات بیشتر در این مورد فرضیه ارائه شده را قبول یا رد کند.

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر سرعت اکسایش روغن استخراج شده از گردو-های کامل و مغزهای گردو نگهداری شده در شرایط تسریع یافته توسط رسم اعداد دی و تری‌ان مزدوج علاوه‌بر اعداد اسید تیوباربیتوریک روغن استخراج شده از آن‌ها در مقابل زمان نگهداری (روز) تعیین شد و به عنوان یک معادله مرتبه اول بیان گردید. معادله آرنیوس به خوبی جهت پیش‌بینی ثابت سرعت و انرژی فعالسازی واکنش اکسایش گردو در شرایط نگهداری معمولی استفاده شد. حداکثر و حداقل انرژی فعالسازی و Q_{10} به ترتیب برای تولید دی‌ان-های مزدوج (به ترتیب، $75/67 KJmol^{-1}K^{-1}$ و ۲/۱) و مالون آلدهید ($35/65 KJmol^{-1}K^{-1}$ و ۱/۴۴) حاصل شد. در نهایت، مقایسه بین مقادیر شاخص های تعیین شده واقعی و مقادیر پیش بینی شده نشان داد که اعداد دی و تری‌ان‌مزدوج توانستند با میانگین خطای تقریبی ۱۲/۹ درصد تخمین مناسبی از پایداری اکسایشی گردوها طی نگهداری در شرایط عادی ارائه نمایند.

منابع

A.O.A.C. 2005. Official methods of the Association of Official Analytical Chemists. (18th ed.). Gaithersburg: AOAC International.

A.O.C.S. 1998, 2003, & 2009, Official method of analysis. Washington, DC: American Oil Chemical Society.

Bell, L. N. 2007. Moisture effects on food's chemical stability. In G. V. Barbosa-Canovas, A. J. Fontana, S. J. Schmidt, & T. P. Labuza (Eds.), Water activity in foods: fundamentals and applications (pp. 173-198). Washington: Blackwell Publishing and the Institute of Food Technologists.

Buransompob, A., Tang, J., Mao, R., & 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.

Choe, E., & 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., & Peleg, M. 2007. Shelf-life estimation from accelerated storage data. Trends in Food Science & Amp; Technology. 18(1), 37-47.

Dominguez, I. L., Azuara, E., Vernon-Carter, E. J., & Beristain, C. I. 2007. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. Journal of Food Engineering. 81(3), 566-571.

Frankel, E. N. 1993. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. Trends in Food Science & Technology. 4(7), 220–225.

Garcia-Garcia, P., Lopez-Lopez, A., & Garrido-Fernandez, A. 2007. Study of the shelf life of ripe olives using an accelerated test approach. Journal of Food Engineering. 84(4), 569-575.

Giovanelli, G. and Lavelli, V. 2002. Evaluation of heat and oxidative damage during storage of processed tomato products. I. Study of heat damage indices. Journal of the Science of Food and Agriculture. 82(11): 1263-1267.

Gordon, M. H. 2004. Factors affecting lipid oxidation. In R. Steele (Ed.), Understanding and measuring the shelf-life of food (pp.128-141). Cambridge: Woodhead Publishing.

Guillon, M. D., & Cabo, N. 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. Food Chemistry. 77(4), 503-510.

Hosseini, H., Ghorbani, M., Sadeghi Mahoonak, A., & Maghsoudlou, Y. 2014. Monitoring hydroperoxides formation as a measure of predicting walnut oxidative stability. Journal of Acta Alimentaria. 43(3), 412–418

I.F.S.T. 1993. Shelf-life of foods–Guidelines for its determination and prediction. London: Institute of Food Science and Technology.

I.U.P.A.C. 1987. Method 2.505. Evidence of purity and deterioration from ultraviolet spectrophotometry. (7th ed.). In C. Paquot, & A. Hautfenne (Eds.), Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives (pp. 212-213). Palo Alto, Calif: Blackwell Scientific.

Labuza, T. P. 1979. A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temperature sequences. Journal of Food Science. 44, 1162–1168.

Labuza, T. P. 1982. Shelf life dating of foods. Westport, CN, USA: Food and Nutrition Press. pp. 119–129.

Labuza, T. P., & Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Technology. 36 (10), 66- 74.

Labuza, T. P., & Altunakar, B. 2007. Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In G. V. Barbosa-Canovas, A. J. Fontana, S. J. Schmidt, & T. P. Labuza (Eds.), Water activity in foods: fundamentals and applications (pp. 109-154). Washington: Blackwell Publishing and the Institute of Food Technologists.

Lee, S. Y., & Krochta, J. M. 2002. Accelerated shelf life testing of whey- protein - coated peanuts analysed by static headspace gas chromatography. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 50, 2022- 2028.

Lopez-Duarte, A. L., & Vidal-Quintanar, R. L. 2009. Oxidation of linoleic acid as a marker for shelf life of corn flour. Food Chemistry. 114(2), 478-483.

Man, C. M. D. 2004. Shelf life testing. In R. Steele (Ed.), Understanding and measuring the shelf-life of food (pp. 341-356). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Martinez, M. L., Mattea, M. A., & Maestri, D. M. 2006. Varietal and crop year effects on lipid composition of walnut (Juglans regia) genotypes. Journal of the American Oil Chemists' Society. 83(9), 791-796.

Maskan, M., & Karatas, S. 1999. Storage stability of whole-split pistachio nuts (Pistachia vera L.) at various conditions. Food Chemistry. 66(2), 227-233.

Mizrahi, S. 2000. Accelerated shelf-life tests. In D. Kilcast & P. Subramaniam (Eds.), The stability and shelf life of food (pp. 107–125). Boca Raton, FL, USA: CRC Press.

Mizrahi, S. 2004. Accelerated shelf-life tests. In R. Steele (Ed.), Understanding and measuring the shelf-life of food (pp. 318-339). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Nawar, W. W. 1996. Lipids. In O. R. Fennema (Ed.), Food chemistry (pp. 226-314). New York: Marcel Dekker Inc.

Parker, T. D., Adams, D. A., Zhou, K., Harris, M., & Yu, L. 2003. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. Journal of Food Science. 68, 1240–3.

Roos, Y. H. 2001. Water Activity and Plasticization. In N. A. M. Eskin, & D. S. Robinson (Eds.), Food Shelf Life Stability: Chemical, Biochemical, and Microbiological Changes (pp. 15–48). Boca Raton, Florida: CRC Press LLC

Spaccarotella, K. J., Kris-Etherton, P. M., Stone, W. L., Bagshaw, D. M., Fishell, V. K., West, S. G., Lawrence, F. R., & Hartman, T. J. 2008. The effect of walnut intake on factors related to prostate and vascular health in older men. Nutrition Journal. 7(13).

Shahidi, F., Wanasundara, U., & Brunet, N. 1994. Oxidative stability of oil from blubber of harp seal (Phoca groenlandica) as assessed by NMR and standard procedures. Food research international. 27, 555-562.

Shahidi, F., & John, J. A. 2010. Oxidation and protection of nuts and nut oils. In E. A. Decker, R. J. Elias, & D. J. McClements (Eds.), Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications (pp. 274-297). Cambridge: Woodhead Publishing.

Silva, F. A. M., Borges, F., & Ferreira, M. A. 2001. Effects of phenolic propyl esters on the oxidative stability of refined sunflower oil. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 49, 3936–41.

Togrul, H., & Arslan, N. 2007. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. Journal of Stored Products Research. 43(3), 252-264.

Wrolstad, R. E., Acree, T. E., Decker, E. A., Penner, M. H., Reid, D. S., Schwartz, S. J., Shoemaker, C. F., Smith, D., & Sporns, P. 2005. Handbook of Food Analytical Chemistry: Water, Proteins, Enzymes, Lipids, and Carbohydrates. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., (Unit D2.1).

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 10, No. 4, Winter 2015, p. 307-317

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۰، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۳، ص. ۳۱۷-۳۰۷

Estimation of walnuts oxidative stability using an accelerated shelf-life testing approach

H. Hosseini [1]- M. Ghorbani [2]* – A. Sadeghi Mahoonak [3] - Y. Maghsoudlou [4]

Received:08-04-2013
Accepted:31-05-2014

Abstract

An accelerated shelf-life test using elevated temperatures 62, 72 and 82 $^{\circ C}$ was conducted to predict the oxidation progression of walnuts over a long-term storage. Oxidation parameters including values of conjugated dienes (CD) and trienes (CT) values and thiobarbituric acid (TBA) value were employed to evaluate the oxidation processes. Changes followed an apparent first-order kinetic. Walnuts and walnut kernels were also kept in normal condition (20-30$^{\circ C}$; RH, 35-45%) for 12 months in order to validate the approach. A maximum of energy (62.24-75.67 kJ mol-1 K-1) needed for formation of primary oxidation products and a minimum of energy (35.65 kJ mol^{-1} K^{-1}) to generate secondary oxidation products were calculated. Formation of oxidation products in walnut kernels was found to be a temperature-dependent reaction, with Q_{10} =1.44- 2.1. The results showed that CD and CT values could provide a proper estimation for oxidative stability of the nuts stored in ordinary condition, with an average error of approximately 12.9%.

Keywords: Walnut, Accelerated storage, Oxidative stability, Oxidation products

1, 2, 3 and 4, M.Sc student, Associated Professors and Professor of Food science and Technology dept., respectively, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources.
(*-Corresponding Author Email: moghorbani@yahoo.com)