

(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 Elhami Rad^{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

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

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

الهام احمدی^۱، امیرحسین الهامی راد^{۲*}، نسرین ملانیا^۳، محمدرضا سعیدی اصل^۱، احمد پدرام نیا^۱

- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران.
- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران.
- دانشیار، گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.
- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۲۹ تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

چکیده

تولیدتر کیات نامطلوب در روغن بسلامت مصرف کنندگان آثار سوئی می‌گذارد، از این‌رو جلوگیری یا تأخیر 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 Nanolipozom 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 Nanolipozom حاوی آن سه غلظت از آن‌ها (۴۰۰، ۲۰۰ 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 تیوباریتوريک 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 Nanolipozom حاوی عصاره چای سفید) میزان پراکسید، شاخص تیوباریتوريک 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 Nanolipozom 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 Nanolipozom حاوی آن با نمونه فاقد آنتیاکسیدان و ۲۰۰ پی‌پی‌ام آنتیاکسیدان ستتری بوتیل‌هیدروکسی‌تولوئن مشخص نمود که کمترین و بیشترین عدد پراکسید، شاخص تیوباریتوريک اسید و هم‌چنین عدد آنیزیدین به ترتیب مربوط به نمونه حاوی Nanolipozom 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 Nanolipozom عصاره چای سفید کمترین مقدار ثابت سرعت واکنش را داشتند. هم‌چنین بیشترین میزان آنتالپی و انتروپی مربوط به نمونه روغن دارای Nanolipozom 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، Nanolipozom.

۱- مقدمه

از جمله احتمال سرطان‌زاوی و ایجاد آسیب‌های کبدی، تمایل به سمت مصرف آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی افزایش یافته است^(۱۶) چای سفید مانند سایر انواع چای از برگ سبز *Camellia sinensis(L)* *O kuntze* متعلق به خانواده *Theaceae* تهیه می‌شود. چای سفید از برگ‌های جوان‌چای و جوانه‌های کوچک و کرک‌های سفید نقره‌ای پوشانده شده است و هر سال یکبار در اوایل بهار برداشت می‌شود. چای سفید به علت این که دارای اپی‌گالو-کاتچین‌گالات^۱ است، طعم بسیار ملایم و شیرینی دارد و اثراً مثبتی بر سلامتی دارد برای مثال دارای اثر محافظتی در برابر بیماری‌های قلبی عروقی، سرطان، دیابت، چاقی و نقص‌های سیستم عصبی مرکزی می‌باشد^(۳۶). ترکیبات مهم فلئی موجود در برگ‌های چای، کاتچین‌ها و مشتقان آن‌ها است که ۳۰ درصد وزن خشک چای را تشکیل می‌دهند. اپی‌گالو-کاتچین‌گالات، اپی‌گالو-کاتچین^۲ اپی-کاتچین^۳ و اپی-کاتچین‌گالات^۴ مهمترین کاتچین‌های موجود در چای سفید هستند که EGCG ۸۰ تا ۸۵ درصد از کل کاتچین‌های موجود در برگ‌های چای را تشکیل می‌دهد^(۱۷). علی‌رغم این که عصاره‌ی چای سفید منبع غنی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی است اما به دلیل ماهیت آب‌دوستی آن در روغن قابل استفاده نمی‌باشد. از طرف دیگر یکی از مشکلات اساسی که به طور عمده کاربرد ترکیبات طبیعی را در صنایع غذایی و دارویی محدود می‌کند، کارایی پایین ناشی از حساسیت به شرایط محیطی و کاهش پایداری طی فرآیند نگهداری و دسترسی زیستی پایین آن‌ها است^(۲۴). بنابراین روشنی جدید به منظور حفاظت انتخابی ترکیبات طبیعی طی فرآیند نگهداری مهم است. به این منظور لیپوزوم‌ها پیشنهاد شده است^(۲۸). طی دهه‌های گذشته، لیپوزوم‌ها در صنایع غذایی به صورت کپسول حاوی مواد مغذی، آنتی‌اکسیدان‌ها و آنزیم‌های مورد استفاده قرار گرفته‌اند از مطالعات انجام شده در این زمینه می‌توان به ریزپوشانی پلیفنول‌ها و آنتوسیانین‌های انار^(۳۴)، ریزپوشانی روغن دانه

روغن سویا یکی از پرمصرف‌ترین روغن‌های خوراکی است که دارای اسیدهای چرب غیراشبع و آنتی‌اکسیدان طبیعی توکوفول می‌باشد که برای سلامتی مفید است و در دامنه‌ی نسبتاً گسترده‌ای از دما به دلیل درجه غیراشبعیت بالا به صورت مابع است. وجود مقدار نسبتاً زیاد اسیدلینولنیک سبب حساسیت آن در برابر اکسایش می‌شود. اکسایش روغن‌ها و چربی‌ها در اکسیژن هوا واکنشی گرمایزا بوده و از درجه اول واکنش پیروی می‌کند از این جهت به وسیله تکنیک‌های آنالیز حرارتی برای تحلیل‌های کیفی آن استفاده می‌گردد^(۲۲). یکی از مهمترین پارامترهای بررسی کیفیت روغن‌ها و چربی‌ها، شاخص پایداری اکسایشی آن‌ها می‌باشد^(۲۳). تعدادی از روش‌های تسریع شده برای بررسی پایداری روغن‌ها و چربی‌ها گسترش یافته است از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان به رنسیمت (۱۲)، کالری‌متري اسکنی افتراقی، کالری‌متري اسکنی افترافقی تحت فشار^(۲۳) و روش اسپکتروسکوپی اشاره نمود. اساس تمام روش‌های تسریع شده ذکر شده، افزایش دما است زیرا افزایش سرعت واکنش‌های تحت تاثیر دمایی 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 می‌توان دوره‌ی القاروغن‌ها که زمان قبل از اکسیداسیون تند روغن‌ها می‌باشد را تعیین کرد. پژوهشگران نشان داده‌اند که بررسی پایداری روغن‌ها بر پایه رنسیمت و کالری‌متري اسکنی افترافقی ارتباط قوی با یکدیگر داشته و نتایج مشابهی رامی دهنده^(۲۳). پورفلاح و همکاران^(۱۳۹۱) با کمک دستگاه رنسیمت به بررسی پارامترهای سنتیک اکسیداسیون روغن سویا در حضور غلظت‌های مختلف آنتی‌اکسیدان اسید گالیک پرداختند، نتایج نشان داد که سرعت اکسیداسیون با افزایش دما، افزایش یافت و هم‌چنین با افزایش غلظت آنتی‌اکسیدان تا ۲۰ پی‌ام، پایداری روغن افزایش یافت^(۲). آنتی‌اکسیدان‌ها عوامل اصلی مانع از اکسیداسیون روغن‌ها و چربی‌ها می‌باشند. امروزه به دلیل عوارض آنتی‌اکسیدان‌های شیمیایی

1-Epigallocatechingallate

2- EpiGallocatechin

3- Epicatechin

4-Epicatechingallate

میلی‌مترمربع به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. سپس نمونه در دمای محیط به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژر شد. عصاره حاصل با کاغذ واتمن شماره ۱ صاف و در دستگاه تبخیر کننده دوار تحت خلا در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد تا حذف کامل حلال و دست یابی به مایع چسبنده تغیل یافت (۸). جهت تهیه نانولیپوزوم حاوی عصاره از نسبت لیتین-کلسترول (۲۰-۴۰) استفاده گردید. لایه نازک با حل کردن این دوماده در اتانول تبخیر حلال در اوپرатор چرخشی تحت خلا در دمای ۵۰-۳۰ درجه سانتی گراد تشکیل شد، سپس توسط ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به همراه عصاره الکلی به بالن اضافه و مجدداً به دستگاه اوپرатор چرخشی بدون خلا در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد 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 مقایس 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 (۱۱) و سرایانی و همکاران (۱۹-۲۰) تعیین گردید و برای نظارت بر کارایی ریزپوشانی، فنل کل موجود در لیپوزوم‌ها بر اساس روش جداسازی عصاره غیر کپسولی از وزیکول‌های لیپوزومی محاسبه شد (۲۷ و ۲۷).

۳-۲- 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 بی ام از آن تهیه و به صورت مستقیم به روغن سویا فاقد آنتی اکسیدان اضافه شد و به مدت ۹۶ ساعت این روغن‌ها در دمای ۶۳ درجه سانتی گراد در آون آزمایشگاهی نگهداری شدند. بعد از نمونه برداری دریازه‌های 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

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 بالمیتات و آنتی اکسیدان‌های سنتری (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 آنتی اکسیدانی عصاره چای سفید به طور آزاد و ریز پوشانی شده در جلوگیری از اکسایش روغن سویا و افزایش پایداری آن در داخل کشور انجام نشده است. لذا این پژوهش با هدف بررسی اثرات آنتی اکسیدانی 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 بابسر خریداری شد. سایر مواد مورد استفاده معرف فولین سیو کالتو، اسید گالیک، کربنات سدیم، ۲ و ۲ دی‌فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل، اتانول ۹۶ درصد و دی‌کلرمتان از شرکت مرک (آلمان)، کلسترول و لیتین (فسفات یدیل کولین) (با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) از شرکت لیپید آلمان تهیه گردیدند. تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق عبارتنداز الک آزمایشگاهی، آون آزمایشگاهی (Memert، آلمان)، ترازوی دیجیتال (Gec Avery، آلمان)، Hielscher، UP-200H، آلمان)، اسپکتروفوتومتر (Biochrom، انگلیس)، سانتریفیوژر، Thermo، ژاپن)، تبخیر کننده دوار (laborota4001)، Vasco3، Heidolph، Cordouan، آلمان) و دستگاه سنجش اندازه ذرات (Cordouan، فرانسه).

۲-۲- تهیه عصاره آنتی اکسیدانی چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن

برای استخراج عصاره آنتی اکسیدانی 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

این ترتیب مقدار جذب نمونه در طول موج مذکور به عنوان شاخص تیوباریتوريک آسید در نظر گرفته شد (۳۸).

۲-۶- تعیین عدد آنیزیدین

AOCS Cd 18-90 روش مطابق با آنیزیدین آنیزیدین روغن‌ها (۱۹۹۳) اندازه‌گیری شد. بدین منظور ۵ گرم روغن در بالون ۲۵ میلی‌لیتری با ایزواکتان به حجم رسید و سپس ۵ میلی‌لیتر از این محلول با یک میلی‌لیتر از محلول ۰/۲۵ درصد آنیزیدین در استیک اسید گلایسال مخلوط شد و بعد از گذشت ۱۰ دقیقه میزان جذب آن در طول موج ۳۵۰ نانومتر با استفاده از اسپکتروفوتومتر قرائت گردید. میزان عدد آنیزیدین از رابطه ۲ بدست آمد (۷).

(رابطه ۲)

$$A=25 \times (1.2As-Ab)/m$$

در رابطه ۲، As و Ab به ترتیب نشانگر جذب محلول قبل و بعد از واکنش با محلول آنیزیدین، m و A نیز نشان‌دهنده جرم نمونه به گرم و عدد آنیزیدین روغن می‌باشد.

۲-۷- محاسبه سیتیک اکسایش نمونه‌ها

برای مشخص کردن پایداری اکسایشی نمونه‌ها، بعد از یافتن بهترین غلظت عصاره آنتی‌اسیدانی و نانولیپوزوم، ۲/۵ گرم از روغن حاوی این نمونه‌ها و همچنین روغن حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام آنتی‌اسیدان BHT و یک نمونه فاقد آنتی‌اسیدان در معرض ۴ دقایق در ۱۵/۱۵، ۳۷۳/۱۵، ۳۸۳/۱۵ و ۴۰۳/۱۵ درجه کلوین (۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد) 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 هوф (رابطه ۳) بدست آمد.

(رابطه ۳)

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

طبق تئوری انرژی فعال‌سازی، A ثابت ویژه‌ی واکنش E^۱ (h^{-۱}) انرژی فعال‌سازی (KJ/mol) و R ثابت گازها (۸/۳۴۴۳ KJ/mol) است. انرژی فعال‌سازی را به عنوان حداقل انرژی که مولکول باید قبل از انجام واکنش داشته باشد می‌توان

یک نمونه حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام آنتی‌اسیدان BHT و یک نمونه فاقد آنتی‌اسیدان نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند (۳۲).

۲-۴- تعیین عدد پراکسید

AOCS Cd 8-53 روش مطابق با آنیزیدین (۱۹۹۳) اندازه‌گیری گردید. ۵ گرم روغن در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری وزن و ۳۰۰ میلی‌لیتر حلال اسید استیک-کلروفرم با نسبت ۲:۳ به آن اضافه شد و پس از هم‌زدن، ۰/۵ میلی‌لیتر محلول ییدید پتاسیم اشباع به آن افزوده گردید و ۱ دقیقه در تاریکی قرار داده شد. به محلول حاصل ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و به آرامی با تیوسولفات سدیم ۰/۱ مولار تیرش و تیتراسیون تا از بین رفتن رنگ زرد ادامه یافت. سپس ۵ میلی‌لیتر معرف شناساگر نشاسته اضافه گردید و تیتراسیون تا از بین رفتن رنگ آبی ادامه یافت و میزان پراکسید از رابطه زیر بدست آمد (۷).

(رابطه ۱)

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

در رابطه ۱، S میزان مصرف تیوسولفات سدیم بر حسب میلی‌لیتر، M مولاریته تیوسولفات سدیم، W وزن روغن بر حسب گرم و P پراکسید روغن بر حسب میلی‌لیتر اکسید الان اکسیرن بر کیلو گرم روغن می‌باشد.

۲-۵- اندازه‌گیری شاخص تیوباریتوريک اسید

این شاخص میزان میلی‌گرم مالون آلدیده موج‌ددی‌ریک کیلو گرم روغن را نشان می‌دهد و بیانگر مراحل ثانویه اکسیداسیون چربی و حضور ترکیبات ثانویه اکسیداسیون در نمونه است. برای اندازه‌گیری این شاخص در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری، یک گرم نمونه، یک میلی‌لیتر محلول ۰/۷۵ درصد اسید تیوباریتوريک و ۲ میلی‌لیتر محلول ۳۵ درصد اسید تری‌کلرواستیک 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 ساتریفوژ شد. فاز آبی با سرنگ خارج و به سل اسپکتروفوتومتری منتقل شد. جذب نمونه با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۳۲ نانومتر قرائت گردید و به

عدد پراکسید ۱ یا کمتر از آن تازگی محصول را نشان می‌دهد (۲۹). نتایج جدول ۱ نشان داد که میزان پراکسید روغن‌ها با افزایش غلظت آنتی اکسیدان در هر دو نوع آنتی اکسیدان 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 ($p < 0.05$). 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 آنتی اکسیدان عصاره آزاد چای سفید بعد از ۷۲ ساعت نگهداری تعلق داشت ($p < 0.05$). علت کاهش عدد پراکسید با افزایش غلظت ترکیبات آنتی اکسیدانی به وجود ترکیبات فنولی و زیست فعال دیگر موجود در عصاره آنتی اکسیدانی ارتباط دارد که نتایج این بخش با نتایج جهانفر و همکاران، (۲۰۲۰) که بیان داشته بودند با افزایش غلظت عصاره عصاره چای سبز میزان عدد پراکسید روغن کلزا کاهش می‌یابد، مطابقت داشت (۱۸). هیدروپراکسیدها محصولات حاصل از واکنش بین اکسیژن و اسیدهای چرب اشیاع 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 تعزیز می‌شوند و در نتیجه مقدار پراکسید کاهش می‌یابد. به همین ترتیب، در برخی مطالعات، کاهش محتوای پراکسید در زمان ذخیره‌سازی به تعزیز 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 لانته (۲۰۲۰) با بررسی اکسیداسیون تسریع شده روغن سویا حاوی عصاره آنتی اکسیدانی زنجیبل و زردچوبه بیان داشتند که با افزایش زمان نگهداری تا ۲۱ روز در آون بادمای ۶۲ درجه سانتی گراد، عدد پراکسید تا $meqO_2/kg$ ۸۰ افزایش یافت که افزودن این آنتی اکسیدان‌ها به روغن سویا میزان عدد پراکسید را $meqO_2/kg$ تا ۴۲/۶ کاهش

تعییر کرد. همچنین ضریب دما (T_{coeff}) از شب 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. معادله اینینگ به صورت زیر است.

رابطه (۵)

$$Ln(K) = Ln(K_B/h) + (\Delta S^{+}/R) - (\Delta H^{+}/RT) + Ln(T)$$

$K_B \Delta H^{++}$ آنتالپی و h ثابت پلانک ($J \cdot K^{-1} \times ۱۰^{-۳} \times ۶۲۶$)، ثابت بولتزمان ($J \cdot K^{-۱} \times ۱۰^{-۳} \times ۱/۳۸۴$)، ΔS^{++} آنتروپی است که از این رابطه برای محاسبه آنتروپی و آنتالپی و موازنی آن در واکنش‌های مواد غذایی استفاده می‌شود. مقدار $K(h^{-1})$ از معکوس دوره القاء به دست آمد (۱۱ و ۱۵).

۸-۲-تجزیه و تحلیل آماری

برای ارزیابی تاثیر افزودن آنتی اکسیدان (عصاره چای سفید و نانولیپوزوم حاوی آن) بر خصوصیات شیمیابی روغن سویا از آزمایشات فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ سطح غلظت آنتی اکسیدان 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 آنتی اکسیدان از طرح کاملاً تصادفی نرم افزار SAS استفاده گردید. برای بررسی مقایسه میانگین‌ها نیز از آزمون دانکن در سطح ۵درصد 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 اشیاع روغن‌ها بیشتر باشد روغن و یا ماده چرب آمادگی بیشتری برای اکسیداسیون دارد. زمانی که عدد پراکسید به حد معینی بر سر تغییرات مختلفی صورت می‌گیرد که سبب ایجاد مواد فرار آلدئیدی و ایجاد عطر و بوی نامطبوع می‌شوند (۱۳ و ۱۴). همچنین مشخص گردیده است که این شاخص هم بستگی مناسبی با خصوصیات ظاهری نشان می‌دهد، برای مثال در روغن سویا

لیپوزومی بر پایداری اکسایشی روغن سویا، بیان داشتند که استفاده از لیپوزوم‌های حاوی آنتی‌اکسیدان در کاهش عدد پراکسید از آنتی‌اکسیدان‌ها آزاد کارایی بیشتری دارد (۴۰).

داد (۴۳). علت کمتر بودن میزان پراکسید روغن‌های حاوی نanolipozom عصاره چای سفید احتمالاً به اثر تخریبی کمتر درجه حرارت براین عصاره‌ها ارتباط دارد. شمس و همکاران (۲۰۱۹)، با بررسی اثرات آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی و مصنوعی

جدول ۱- تاثیر پارامترهای عملیاتی مورد مطالعه بر میزان پراکسید (meq O₂ / kg) روغن‌های نگهداری شده در آون با دمای ۶۳ درجه سانتی‌گراد

نوع آنتی‌اکسیدان	غلظت (ppm)	آنتی‌اکسیدان	زمان نگهداری (ساعت)	درجه سانتی‌گراد	۷۲	۴۸	۲۴	۰	۹۶
عصاره آزاد چای	۲۰۰	آنتی‌اکسیدان			۲/۰۰۵±۰/۰۰۴ ^{Ab}	۲/۲۲±۰/۰۰۴ ^{Aa}	۱/۸۱±۰/۰۰۴ ^{Ac}	۱/۵۶±۰/۰۰۲ ^{Ad}	۰/۷۵±۰/۰۰۵ ^{Ae}
سفید	۴۰۰				۱/۸۶±۰/۰۰۴ ^{Bb}	۲/۰۱±۰/۰۰۲ ^{Ba}	۱/۶۶±۰/۰۰۲ ^{Bc}	۱/۲۳±۰/۰۰۱ ^{Cd}	۰/۷۵±۰/۰۰۳ ^{Ae}
نانولیپوزوم حاوی	۶۰۰				۱/۴۱±۰/۰۰۶ ^{Dc}	۱/۸۷±۰/۰۰۴ ^{Ca}	۱/۵۶±۰/۰۰۱ ^{Cb}	۱/۱۱±۰/۰۰۸ ^{Dd}	۰/۷۵±۰/۰۰۲ ^{Ae}
عصاره چای سفید	۲۰۰				۱/۷۷±۰/۰۰۱ ^{Cb}	۲/۰۰۶±۰/۰۰۵ ^{Ba}	۱/۶۶±۰/۰۰۳ ^{Bc}	۱/۳۰±۰/۰۰۲ ^{Bd}	۰/۷۵±۰/۰۰۴ ^{Ae}
عصاره چای سفید	۴۰۰				۱/۴۹±۰/۰۰۴ ^{Db}	۱/۷۶±۰/۰۰۴ ^{Da}	۱/۴۴±۰/۰۰۴ ^{Db}	۱/۱۵±۰/۰۰۳ ^{Dc}	۰/۷۵±۰/۰۰۵ ^{Ad}
	۶۰۰				۱/۲۲±۰/۰۰۳ ^{Eb}	۱/۵۳±۰/۰۰۶ ^{Ea}	۱/۲۴±۰/۰۰۶ ^{Eb}	۰/۸۵±۰/۰۰۱ ^{Ec}	۰/۷۵±۰/۰۰۱ ^{Ad}

*داده‌ها 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 می‌باشد.

از ۹۶ ساعت نگهداری در آون بود. از طرفی مشخص گردید که با افزایش زمان نگهداری و کاهش غلظت آنتی‌اکسیدان میزان شاخص تیوباریتوريک اسید افزایش یافت و نمونه‌های حاوی نanolipozom عصاره چای سفید، شاخص تیوباریتوريک اسید کمتری نسبت به نمونه‌های حاوی آنتی‌اکسیدان آزاد چای سفید داشتند (p<0.05). علت کاهش شاخص تیوباریتوريک اسید روغن سویا با افزایش غلظت آنتی‌اکسیدان را می‌توان به افزایش ترکیبات فنولی موجود در عصاره آنتی‌اکسیدانی نسبت داد (۲۰). وانگک و همکاران (۲۰۱۸) با بررسی اثر عصاره گیشینیز در روغن آفتابگردان در شرایط نگهداری اکسیداسیون تسریع شده بیان داشتند که استفاده از عصاره آنتی‌اکسیدانی گیشینیز تا ۱۲۰ پی‌پی ام منجر به کاهش شاخص تیوباریتوريک اسید روغن می‌گردد (۴۵). اکبری و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که با افزایش زمان نگهداری فیله ماهی میزان محصولات ثانویه اکسیداسیون به ویژه آلدیدها افزایش

۲-۳- تاثیر پارامترهای عملیاتی بر شاخص تیوباریتوريک اسید

گاهی به دلیل گسترش فساد روغن، محصولات اولیه اکسیداسیون مانند هیدروپراکسیدها به آلدیدها و کتونها تجزیه شده و عدد پراکسید کاهش می‌یابد، بنابراین جهت تشخیص و اندازه‌گیری محصولات ثانویه حاصل از اکسیداسیون مانند آلدیدها و کتونها آزمایش تیوباریتوريک اسید انجام می‌شود. مالون آلدید، آلدیدی است که به طور عمده در اثر تجزیه اسیدهای چرب چند غیر اشباعی تشکیل می‌شود. در اندازه‌گیری اندیس تیوباریتوريک اسید، مالون آلدید با تیوباریتوريک اسید و اکشن می‌دهد. بنابراین میزان تیوباریتوريک اکسیداسیون افزایش می‌یابد (۴). نتایج حاصل از شاخص تیوباریتوريک اسید نمونه‌ها (جدول ۲) نشان داد که بیشینه میزان شاخص تیوباریتوريک اسید نمونه‌ها متعلق به نمونه حاوی ۲۰۰ پی‌پی ام آنتی‌اکسیدان عصاره آزاد چای سفید بعد

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

می‌باید که دلیل این امر افزایش آهن آزاد و دیگر پرواکسیدان‌ها و همچنین تشکیل آلدهید‌ها به عنوان محصولات ثانویه اکسیداسیون از شکست هیدروواکسیدها باشد (۶). علت افزایش کارایی نانولیپوزوم‌هادر 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)	نگهداری شده در آون با دمای ۶۳ درجه سانتی گراد
عصاره آزاد چای سفید	۲۰۰ ۴۰۰	۹۶ ۷۲ ۴۸ ۲۴	۰/۴۱۲۲±۰/۰۰۰۲ ^{Aa} ۰/۳۳۲۱±۰/۰۰۰۲ ^{Ab} ۰/۱۵۲۵±۰/۰۰۰۱ ^{Ac} ۰/۰۹۰۴±۰/۰۰۰۴ ^{Ad} ۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۲ ^{Ae}
نانولیپوزوم حاوی	۶۰۰ ۲۰۰ ۴۰۰		۰/۳۸۲۱±۰/۰۰۰۵ ^{Ba} ۰/۲۵۲۵±۰/۰۰۰۱ ^{Bb} ۰/۱۱۲۲±۰/۰۰۰۲ ^{Bc} ۰/۰۸۵۲±۰/۰۰۰۳ ^{Bd} ۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۲ ^{Ae}
عصاره چای سفید	۶۰۰		۰/۲۳۲۵±۰/۰۰۰۱ ^{Ca} ۰/۱۹۲۴±۰/۰۰۰۱ ^{Cb} ۰/۰۹۱۳±۰/۰۰۰۳ ^{Dc} ۰/۰۷۱۵±۰/۰۰۰۴ ^{Dd} ۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۳ ^{Ae}
			۰/۲۲۲۳±۰/۰۰۰۱ ^{Da} ۰/۱۲۲۷±۰/۰۰۰۲ ^{Db} ۰/۰۹۳۵±۰/۰۰۰۱ ^{Cc} ۰/۰۷۲۵±۰/۰۰۰۱ ^{Cd} ۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۲ ^{Ae}
			۰/۱۲۲۴±۰/۰۰۰۲ ^{Ea} ۰/۰۹۵۵±۰/۰۰۰۲ ^{Eb} ۰/۰۷۳۶±۰/۰۰۰۱ ^{Ec} ۰/۰۰۵۸۴±۰/۰۰۰۲ ^{Ed} ۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۳ ^{Ae}
			۰/۱۰۲۳±۰/۰۰۰۲ ^{Fa} ۰/۰۸۴۳±۰/۰۰۰۲ ^{Fb} ۰/۰۷۱۴±۰/۰۰۰۳ ^{Fc} ۰/۰۰۵۱۵±۰/۰۰۰۲ ^{Fd} ۰/۰۴۰۵±۰/۰۰۰۱ ^{Ae}
سفید			

*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.

انجام واکنش میلارد یا شبه میلارد در دمای بالا باشد که باعث کمتر شدن اثر آنتی اکسیدان‌هادر طول نگهداری می‌گردد واکنش میلارد، ترکیبات کربونیل دار تولید می‌کند که این ترکیب‌های تو اند با معرف آنیزیدین که یک معرف غیر اخصاصی است واکنش داده و از طرفی این ترکیب‌ها در طول موج ۳۵۰ نانومتر دارای جذب بوده و باعث افزایش غیر عادی شدت جذب می‌گردد (۳۰). کاهش عدد آنیزیدین با افزایش غلظت آنتی اکسیدان را می‌توان به افزایش اثر ضد اکسایشی این ترکیبات نسبت داد. قره‌خانی و همکاران (۲۰۰۹) و اخلی و همکاران (۲۰۲۰) بیان داشتند که استفاده از آنتی اکسیدان‌های طبیعی در روغن به علت واکنش این ترکیبات با رادیکال‌های آزاد منجر به کاهش عدد آنیزیدین می‌گردد که با نتایج این بخش مطابقت داشت. علت کاهش عدد آنیزیدین در نمونه‌های حاوی نانولیپوزوم را می‌توان به محافظت بیشتر این ترکیبات در طول دمای آرون و همچنین افزایش سطح تماس این ترکیبات برای واکنش با رادیکال‌های آزاد موجود در روغن نسبت داد (۱۴ و ۳۰).

۳-۳- تاثیر پارامترهای عملیاتی بر عدد آنیزیدین مقایسه میانگین‌ها به روش آزمون دانکن (جدول ۳) نشان داد که با افزایش زمان نگهداری و همچنین کاهش میزان غلظت آنتی اکسیدان عدد آنیزیدین روغن‌ها افزایش یافت (۰/۰۵). بیشترین میزان عدد آنیزیدین مربوط به نمونه حاوی ۲۰۰ پی‌پی‌ام عصاره آزاد چای سفید بود که نسبت به زمان صفرم همین نمونه ۴۸۳/۶۶ درصد افزایش را نشان داد. از طرفی مشخص شد که نمونه‌های حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید در هر غلظت و زمان نگهداری، دارای عدد آنیزیدین کمتری نسبت به نمونه حاوی عصاره آزاد چای سفید بودند. افزایش عدد آنیزیدین بیان گر گسترش واکنش اکسایش خود به خودی و افزایش محصولات ثانویه حاصل از تجزیه هیدروپراکسیدها و ترکیب‌های کربونیل دار با گذشت زمان می‌باشد. این احتمال وجود دارد که ذرات معلق و تا حدودی تغییر رنگ روغن حاوی غلظت‌های بالای عصاره مذکور بتواند در سنگشن شدت جذب در طول موج ۳۵۰ نانومتر مداخله کرده و ایجاد خط‌آکنند. یکی دیگر از دلایل احتمالی نتایج حاصل می‌تواند

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

نوع آنتی‌اکسیدان (ppm)	غلاظت آنتی‌اکسیدان	زمان نگهداری (ساعت)			
		۹۶	۷۲	۴۸	۲۴
عصاره آزاد	۲۰۰	۵/۰۲±۰/۱۲ ^a e	۱۳/۲۶±۰/۰۹ ^a d	۱۷/۱۲±۰/۱۱ ^a c	۲۱/۰۹±۰/۳۶ ^a b
چای سفید	۴۰۰	۵/۰۲±۰/۱۳ ^a e	۱۰/۶۳±۰/۰۸ ^a d	۱۴/۲۸±۰/۰۴ ^a c	۱۸/۱۷±۰/۱۳ ^a b
۶۰۰	۵/۰۲±۰/۱۴ ^a e	۸/۵۱±۰/۲۱ ^a d	۱۲/۷۱±۰/۰۹ ^a c	۱۵/۱۵±۰/۱۴ ^a b	۱۹/۱۹±۰/۳۶ ^a a
نانولیپوزوم	۲۰۰	۵/۰۲±۰/۱۵ ^a e	۱۲/۱۶±۰/۱۹ ^a d	۱۶/۱۳±۰/۱۷ ^a c	۱۹/۱۰±۰/۱۶ ^a b
حاوی	۴۰۰	۵/۰۲±۰/۱۳ ^a e	۱۰/۰۷±۰/۱۵ ^a d	۱۳/۰۵±۰/۱۱ ^a c	۱۶/۳۸±۰/۲۱ ^a b
عصاره چای سفید	۶۰۰	۵/۰۲±۰/۱۲ ^a e	۷/۲۹±۰/۲۲ ^a d	۱۰/۹۹±۰/۲۲ ^a c	۱۳/۷۲±۰/۱۹ ^a b
عصاره چای	۶۰۰	۵/۰۲±۰/۱۲ ^a e	۷/۲۹±۰/۲۲ ^a d	۱۰/۹۹±۰/۲۲ ^a c	۱۷/۳۶±۰/۷۱ ^a a

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

آن دارای کیفیتی بهتر از نمونه حاوی BHT بود. شمش و همکاران (۲۰۱۹) بیان داشتند که استفاده از نانولیپوزوم در بهارگیری 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 رازیانه از آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی BHT و BHA بالاتر است (۴۱).

۴- مقایسه بهترین غلظت‌های عصاره‌های آنتی‌اکسیدانی با نمونه حاوی BHT و فاقد آنتی‌اکسیدان با توجه به نتایج بدست 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 اشان می‌دهد، کمترین میزان پراکسید، شاخص تیوباریتوريک 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)	تیوباریتوريک اسید (mg malonal dehid/Kg)	عدد آنیزیدین
فاقد آنتی‌اکسیدان	۷/۵۱±۰/۰۷۳ ^a	۰/۰۵۸۶±۰/۰۰۰۲ ^a	۴۹/۴۷±۰/۴۱ ^a
حاوی BHT	۲/۳۸±۰/۰۱۱ ^b	۰/۰۳۳۴۹±۰/۰۰۰۲ ^b	۲۱/۳۴±۰/۰۵۲ ^b
حاوی عصاره آزاد چای سفید	۱/۴۱±۰/۰۰۶ ^c	۰/۰۲۳۲۵±۰/۰۰۰۱ ^c	۱۹/۱۹±۰/۳۶ ^c
حاوی نانولیپوزوم عصاره چای سفید	۱/۲۲±۰/۰۰۳ ^d	۰/۰۱۰۲۳±۰/۰۰۰۲ ^d	۱۷/۳۶±۰/۷۱ ^d

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

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

۳-۵- بررسی سیستیک پایداری اکسایشی روغن حاوی آنتی اکسیدان‌های 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

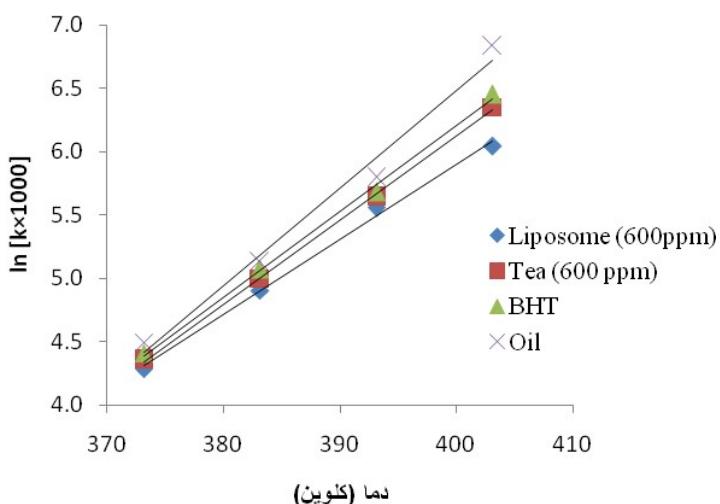
جدول ۵- مقادیر ثابت سرعت واکنش ($k \times 10^3$ [h⁻¹]) در درجه حرارت‌های مختلف

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 آنتی اکسیدان
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 ۰/۰۶۹۵، ۰/۰۷۲۶، ۰/۰۷۲۴، ۰/۰۷۲ و ۰/۰۷۰۵ نشان دادند (۱۱ و ۱۲).

شکل ۱ نشان‌دهنده تغییرات لگاریتمی میزان ثابت سرعت واکنش نسبت به تغییرات دما است که رابطه خطی با همبستگی بالاین روابط مشاهده می‌شود. ضریب دمایی نمونه حاوی نانولیپوزوم و روغن فاقد آنتی اکسیدان 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	$\ln(k) = a(T) + b$	R^2	$T_{coeff} (\times 10^{-2}) [K^{-1}]$
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

نشاند. این نتایج به طور ضمنی بیان می‌کند 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 فعال‌سازی تحت تاثیر درجه غیرشایعیت و پایداری اکسایشی روغن‌ها قرار می‌گیرد. مقادیر بالای آنتالپی و نتروپی نیز نشان دهنده نیاز به انرژی بیشتر برای تولید رادیکال‌های آزاد در آغاز واکنش‌های زنجیره‌ای و اکسیداسیون می‌باشد که در روغن دارای آنتی اکسیدان بالاتر بود که با واکنش بین ترکیبات آنتی اکسیدانی با رادیکال‌های آزاد سرعت اکسایش را کاهش می‌دهند. رودریگوز و همکاران (۲۰۲۰) بیان داشتند که استفاده از ترکیبات آنتی اکسیدانی منجر به افزایش انرژی فعال‌سازی می‌گردد که با نتایج این بخش در تطابق بود (۳۵).

پارامترهای رگرسیونی، فاکتور فرکانس، انرژی فعال‌سازی برای ارزیابی تشکیل محصولات ثانویه‌ی اکسایش (اسیدهای فرار عمدتاً اسید فرمیک و مقادیر کمتری اسید استیک، پروپیونیک و دیگر اسیدها) تحت آزمون رنسیمت محاسبه می‌گردند (۹). مقادیر پارامترهای سینتیکی نمونه‌های مختلف در جدول ۷ گزارش شده است. کمترین میزان انرژی فعال‌سازی مربوط به نمونه حاوی عصاره آزاد چای سفید و بیشترین آن مربوط به نمونه حاوی عصاره آزاد چای سفید بود و از نظر ثابت ویژه واکنش نمونه‌ها 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 انتروپی مربوط به نمونه روغن دارای نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید بود هرچند از نظر آماری میزان آنتالپی آن با نمونه حاوی عصاره آزاد تفاوت معنی‌داری

جدول ۷- پارامترهای سینتیکی نمونه‌های مختلف

حاوی نانولیپوزوم	حاوی عصاره آزاد	BHT	فاقد آنتی اکسیدان	پارامترها
حاوی چای سفید	حاوی چای سفید	حاوی چای سفید	فاقد آنتی اکسیدان	$\ln(k) = a(1/T) + b$
-۱۰/۱۲۱	-۱۱/۵۲۰	-۹/۹۶۵	-۸/۹۱۱	A
۳۱/۵۰۰	۳۵/۲۶۶	۳۱/۰۳۲	۲۸/۱۷۳	B
۰/۹۹۵۵	۰/۹۷۸۷	۰/۹۹۸۰	۰/۹۹۸۳	R^2
۸۴/۱۴۹	۹۵/۷۸۱	۸۲/۸۵۲	۷۴/۰۸۹	$Ea [kJ.mol^{-1}]$
$۴/۷۸۹ \times 10^{13}$	$۲/۰۶۹ \times 10^{15}$	$۲/۹۹۹ \times 10^{13}$	$۱/۷۱۹ \times 10^{12}$	$A [h^{-1}]$
				$\ln(K/T) = a(1/T) + b$
-۹/۷۳۴	-۱۱/۱۳۲	-۹/۵۷۷	-۸/۵۲۳	A
۲۴/۰۳۹	۲۸/۳۰۶	۲۴/۰۷۱	۲۱/۲۱۳	B
۰/۹۹۵۱	۰/۹۷۷۳	۰/۹۹۷۸	۰/۹۹۸۱	R^2
۸۰/۹۲۸	۸۰/۹۲۸	۷۹/۶۲۶	۷۰/۸۶۴	$\Delta H [kJ.mol^{-1}]$
۶/۴۸۰	۴/۵۵۰	۲/۵۸۶	-۲۱/۲۰۱	$\Delta S [J.mol^{-1}. K^{-1}]$

۴- نتیجه‌گیری

هدف اصلی این مطالعه، افزایش پایداری اکسایشی روغن سویا با استفاده از ترکیبات آنتی اکسیدانی چای سفید بود. به همین منظور می‌توان بیان داشت که استفاده از نانولیپوزوم حاوی عصاره چای سفید منجر به کاهش میزان پراکسید شاخص تیوباربیتوریک اسید و عدد آنژیدین روغن سویا گردید و از طرفی مشخص گردید که با افزایش زمان نگهداری این پارامترها افزایش یافته و نمونه دارای نانولیپوزوم حاوی ۶۰۰ پی‌پی‌ام عصاره چای سفید مقاومت بالایی در برابر اکسایش از خود نشان داد. بررسی سینتیک اکسایشی روغن‌ها نیز نشان داد که افزایش دما از ۳۷۳/۱۵ تا ۴۰۳/۱۵ درجه کلوین در همه نمونه‌های مورد بررسی منجر به افزایش ثابت سرعت واکنش می‌شود و همچنین روغن‌های حاوی نانولیپوزوم چای سفید نسبت به اکسیداسیون پایدارتر نسبت به سایر نمونه‌ها بود.

۵- منابع

- آن برخاخص‌های اکسیداسیون روغن آفتابگردان. مجله فناوری‌های جدید در صنعت غذا، ۱۳۹۲؛ ۱(۲): ۳-۱۴..
۵. مظاہری کلهرودی م، بصیری ع. ر، جلالی ح. بررسی اثر ضد اکسایشی عصاره دانه رازیانه (*Foeniculum vulgare*) در روغن سویا و مقایسه آن با ضد اکساینده‌های سنتزی BHA و BHT. فناوری‌های جدید در صنعت غذا، ۱۳۹۳؛ ۱(۳): ۲۸-۱۵..
6. 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.
7. AOCS. 1993. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, AOCS Press, Champaign, IL, 762 p.
8. Carneiro H. C, Tonon R. V, Gross 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.
9. Carrera Ruiz, Rodriguez A, Plasma M, Barroso C. G. Ultrasound – Assisted Extraction Of Phenolic Compound From Graps. *Analytica Chimica Acta*. 2012; 732: 100-104.
10. Deman J. M, Tie F, Deman L. Formation Of Short Chain Volatile Organic Acids In The Automated AOM Method. *Journal Of American Oil Chemistry Society*. 1987; 64: 993-996.
11. Farhoosh R. The Effect Of OperationalParameters 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.
12. Farhoosh R, Niazmand R, Rezaei M, Sarabi M. Kinetic Parameter
۱. بخشندۀ ت، اسماعیل‌زاده کناری ک، رفتني اميری‌ا. بررسی تاثیر عصاره آزاد و نانوریزپوشانی شده شاهدانه در پایداری اکسایشی روغن سویا. نشریه علوم و صنایع غذایی. ۱۳۹۷؛ ۲۲(۴): ۲۴۹-۲۳۷.
۲. پورفلاح ز، الهامی‌راد ا. ح، مشکانی س. م.، نهاردانی، م. و محمدی، م. ۱۳۹۱. بررسی پارامترهای سینتیک اکسیداسیون روغن سویا تحت تاثیر غلظت‌های مختلف اسید گالیک. نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی. ۱۳۹۱؛ ۲۲(۴): ۳۷۳-۳۸۲.
۳. صمدلوبی ح. ر، عزیزی م. ح، بزرگر م. ۱۳۸۶. اثر آنتی اکسیدانی ترکیبات فنولی که سنته انار بر روغن سویا. مجله علوم کشاورزی و منابع طبیعی. ۱۳۸۶؛ ۱۴(۴): ۱-۸.
۴. عربستانی ا، کدیور م، شاهدی م، گلی س. ا. م. ح. بررسی برخی خصوصیات ساختاری و فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم پروتئینی دانه گاودانه و تاثیر

- 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 Arrhenius 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, Ferreira 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