

پیش‌بینی عمر ماندگاری مغز و پودر بادام با استفاده از آزمون تسریع یافته

مرضیه رئیسی^{۱*}، محمد قربانی^۲، علی‌رضا صادقی ماهونک^۳، مهدی کاشانی نژاد^۴

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

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

۳- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۴- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۹)

چکیده

در این پژوهش مغز و پودر بادام در معرض شرایط تسریع یافته (دماهای ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفتند و با استفاده از معادله آرنیوس، عمر ماندگاری آن‌ها در شرایط واقعی تخمین زده شد. همچنین مغز و پودر بادام در طی ۱۰ ماه در شرایط واقعی محیط قرار گرفتند و روند اکسایش آن‌ها ارزیابی شد و در نهایت زمان ماندگاری آن‌ها با زمان تخمین زده توسط آزمون تسریع یافته مقایسه شد. شاخص‌های اندازه‌گیری شده طی پیشرفت فساد، شامل عدد پراکسید برای اندازه‌گیری محصولات اولیه اکسایش و عدد تری‌ان مزدوج به عنوان معیاری از محصولات ثانویه اکسایش بود. کمترین ثابت سرعت تشکیل هیدروپراکسیدها و تری‌ان‌های مزدوج برای مغز بادام در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و بیشترین ثابت سرعت برای پودر بادام در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. بالاترین انرژی فعال‌سازی و فاکتور تسریع به‌ازای ۱۰ درجه سانتی‌گراد تغییر دما (Q₁₀) برای تشکیل هیدروپراکسیدها (به ترتیب ۵۶/۱۸ کیلوژول بر مول درجه‌کلون و ۱/۸۳) و کمترین مقدار برای تشکیل تری‌ان‌های مزدوج (به ترتیب ۳۷/۴۴ کیلوژول بر مول درجه‌کلون و ۱/۵) در روغن استخراج شده از پودر بادام طی نگهداری تسریع یافته حاصل شد. طبق نتایج میانگین خطای پیش‌بینی عمر ماندگاری توسط عدد پراکسید به ترتیب ۴۹ درصد و توسط عدد تری‌ان مزدوج ۲۷/۲۵ درصد به‌دست آمد و عدد تری‌ان مزدوج تخمین بهتری از عمر ماندگاری نسبت به عدد پراکسید داشت.

کلید واژگان: آزمون تسریع یافته، بادام، عدد پراکسید، عدد تری‌ان مزدوج، عمر ماندگاری

۱- مقدمه

عمرماندگاری یک ماده غذایی، از زمانی که محصول یا ماده غذایی تولید یا برداشت می‌شود تا زمانی که تفاوت قابل توجهی در کیفیت و تازگی آن از نظر فیزیکیوشیمیایی، تغذیه، میکروبیولوژی، خواص حسی و غیره رخ می‌دهد، تعیین می‌شود [۱]. عمر ماندگاری چربی‌ها و روغن‌ها و محصولات حاوی آن‌ها از طریق پیشرفت اکسایش و آزمون‌های شیمیایی که اغلب برای نظارت بر واکنش اکسایش استفاده می‌شوند، تعیین می‌شود [۲]. اکسایش خود به خودی یک فرآیند زنجیره‌ای رادیکالی است که متشکل از سه مرحله ابتدایی، انتشار و پایانی است [۳]. بادام "*Amygdalus Communis L*" به‌طور گسترده در بسیاری از مناطق ایران وجود دارد و منبع غنی از مواد مغذی، پروتئین (۲۲٪/۲۱)، چربی (۴۲٪/۴۹)، مونو و پلی‌اسیدهای چرب اشباع نشده (به ترتیب ۳۰/۸۸ و ۱۲/۰۷٪)، ویتامین، مواد معدنی و فیبرهای رژیمی (۲۰٪/۱۲) می‌باشد که در فرمولاسیون‌های مختلف و برای مقاصد رژیم غذایی انسان استفاده می‌شود [۴]. محتوای چربی بادام در محدوده بین ۴۵/۹ و ۶۱/۷ درصد گزارش شده است [۵]. به‌طور کلی، مواد غذایی با مقادیر بالاتری از اسیدهای چرب اشباع نشده بیشتر مستعد تند شدن هستند که به دنبال آن ترکیبات با عطر و طعم نامطلوب تولید می‌شود و عمرماندگاری کوتاه‌تری، خواهند داشت [۶]. غلظت اکسیژن یکی از مهم‌ترین عوامل بیرونی مؤثر بر اکسیداسیون چربی آجیل‌ها است. اکسیداسیون ممکن است با قرار گرفتن در معرض نور (فوتواکسیداسیون) و درجه حرارت بالا در طی نگهداری افزایش یابد. علت اصلی اکسیداسیون لیپیدها و توسعه عطر و طعم نامطلوب آجیل‌ها به دلیل محتوای بالای اسیدهای چرب غیر اشباع و وجود ریبوفلاوین به‌عنوان یک حساس‌کننده نوری می‌باشد [۷]. عمر ماندگاری بادام به‌طور عمده توسط اکسایش محدود می‌شود و سرعت این واکنش تعیین‌کننده عمر ماندگاری در بادام است. اکسایش در دمای اتاق به آرامی اتفاق می‌افتد از این رو از آزمون تسریع یافته به منظور برآورد پایداری اکسایشی در یک دوره نسبتاً کوتاه از زمان استفاده می‌گردد [۸]. به هر روشی که قادر به ارزیابی پایداری محصول براساس داده‌هایی که در یک فاصله زمانی کوتاه‌تر نسبت به عمرماندگاری واقعی محصول به‌دست آمده باشد، آزمون تسریع یافته گفته می‌شود [۹]. در آزمون تسریع یافته، غذا را در معرض شرایط شدید مثل

دماهای بالاتر، پی‌اچ کمتر یا رطوبت بالاتر، به‌طوری که به فروپاشی عمرماندگاری سرعت ببخشد، قرار می‌دهند. از آنجایی که افزایش سرعت واکنش بطور نمایی با دمای مطلق در ارتباط است، معمولاً این پارامتر برای سرعت بخشیدن به فرآیند اکسایش انتخاب می‌شود [۱۰ و ۱۱]. داده‌های بدست آمده از شرایط تسریع یافته برای تخمین عمر ماندگاری در سطوح طبیعی و پایین‌تر از متغیرهای شرایط تسریع، برون‌یابی می‌شوند. معادله‌ای که معمولاً برای سرعت واکنش استفاده می‌شود معادله آرنیوس است زیرا در این معادله اغلب دما به‌عنوان فاکتور تسریع استفاده می‌شود. پارامتر کلیدی در این معادله برای تخمین عمرماندگاری در دماهای متفاوت انرژی فعال-سازی می‌باشد. معمولاً سرعت واکنش در سه دما یا بیشتر تعیین می‌شود و از لگاریتم این مقادیر در مقابل عکس دما، معادله‌ای بدست می‌آید که انرژی فعال‌سازی از شیب آن به دست می‌آید [۱۲]. محققان زیادی از جمله لی و کروچتا (۲۰۰۲)، صداقت (۲۰۱۰)، داتاتریا و همکاران (۲۰۰۷)، رائو و همکاران (۲۰۱۲)، گارسیا-گارسیا و همکاران (۲۰۰۸)، لوفن و همکاران (۲۰۱۰)، گومز-آلونسو و همکاران (۲۰۰۴) از آزمون تسریع یافته و معادله آرنیوس به منظور تخمین عمر ماندگاری محصولات مختلف استفاده کردند

[۱۳-۱۹]. هدف از این پژوهش بررسی روند اکسایش مغز و پودر بادام تحت شرایط تسریع یافته و استفاده از این داده‌ها برای پیش‌بینی عمر ماندگاری بادام در شرایط محیطی می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش ۴۰ کیلوگرم بادام رقم مامایی (*Prnus amygdolus Batsch cv. Mamaei*) با هماهنگی مرکز جهاد کشاورزی شهرستان شهرکرد، در اواخر شهریور (فصل برداشت بادام) از درختان نزدیک به هم یکی از باغات توابع این شهرستان که زیر نظر جهاد کشاورزی بود، تهیه شد. بادام به صورت دستی برداشت و سپس پوست سبز آن توسط ماشین جدا گردید. بادام پوست‌کنده قبل از نگهداری در مقابل جریان طبیعی هوا قرار گرفت و محتوای رطوبت آن جهت جلوگیری از رشد قارچ به زیر ۵ درصد رسید. برای حفظ کیفیت اولیه و جلوگیری از باز جذب رطوبت، بادام‌ها در نایلون ضخیم بسته-بندی و در کارتون قرار گرفتند. بادام‌ها پس از پوست‌گیری شکسته شدند و نیمی از مغزها به صورت دست‌نخورده نگه

نمودار $\ln K$ در مقابل عکس دمای مطلق می‌باشد. شیب معادله عمرماندگاری برابر با $\frac{E_a}{RT}$ است که از این طریق انرژی فعال-سازی هر نمونه در هر شاخص بدست آمد. در نهایت عمرماندگاری در یک دمای معین با استفاده از رابطه (۳) مشخص شد.

$$CQ = CQ_0 - k\phi \quad (۳) \text{ رابطه}$$

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

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

b شیب منحنی عمرماندگاری (رسم $\ln k$ در مقابل دما) می‌باشد، دما در این نمودار بر حسب درجه‌سانتی‌گراد می‌باشد [۲۰، ۲۳ و ۲۴].

داده‌های بدست آمده در قالب طرح فاکتوریل توسط نرم‌افزار جی‌ام‌پی (jmp) نسخه ۱۰ تجزیه و تحلیل شد و مقایسه LSD توسط آزمون توکی در سطح احتمال ۵ درصد انجام گرفت. رسم نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار اکسل ۲۰۱۳ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

در مطالعات پیشین مدت زمان لازم برای رسیدن عدد پراکسید به حد ۲ میلی‌اکی‌والان اکسیژن بر کیلوگرم به‌عنوان حداکثر مقاومت اکسایشی مواد غذایی تعریف شده است [۲۰، ۲۳ و ۲۴]. بنابراین مدت زمان مقاومت اکسایشی مغز و پودر بادام طی نگهداری در شرایط تسریع یافته بر این اساس تعیین شد. جدول ۱ مقاومت اکسایشی مغز و پودر بادام نگهداری شده در دماهای تسریع را نشان می‌دهد. طبق این جدول اثر دما و شکل فیزیکی بادام بر مدت زمان لازم برای رسیدن عدد پراکسید به ۲ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم و مقدار عدد تری‌ان مزدوج در این زمان، معنی‌دار بود اما اثر متقابل این دو بر مقاومت اکسایشی بادام معنی‌دار نبود. بیشترین زمان پایداری اکسایشی در مغز بادام در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و کمترین زمان پایداری اکسایشی در پودر بادام در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. بنابراین با توجه به اثر معنی‌دار دما و شکل فیزیکی نگهداری بر پایداری اکسایشی بادام، می‌توان آن‌ها را به‌عنوان عوامل موثر بر عمرماندگاری بادام در شرایط واقعی در نظر گرفت.

داشته شدند در حالی‌که نیمی دیگر توسط آسیاب خانگی به پودر بادام تبدیل شدند. به منظور افزایش سرعت اکسایش و فساد شیمیایی، نمونه‌ها در دماهای تسریع شده ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد در فویل‌های آلومینیمی هم اندازه و مربع شکل و با سطح تماس یکسان در داخل آون نگهداری شدند. هر تکرار به‌صورت جداگانه و به مقدار یکسان (2 ± 30 گرم) در یک فویل قرار گرفت. از نمونه‌های نگهداری شده در دمای ۴۵ درجه هر هفت روز، از نمونه‌های نگهداری در دمای ۶۰ درجه هر پنج روز و از نمونه‌ها در دمای ۷۵ درجه هر سه روز به‌صورت تصادفی در سه تکرار، نمونه برداری انجام شد. نمونه‌های مغز و پودر بادام نیز به مدت ۱۰ ماه در شرایط واقعی محیط (شرایط تاریک و در معرض هوا) قرار گرفتند و میزان فساد اکسایش آن‌ها در انتهای هر ماه ارزیابی شد. دمای محیط نگهداری (شرایط واقعی) در طی زمان متغیر بود و به صورت روزانه با استفاده از دماسنج الکترونیکی ثبت شد. استخراج روغن با استفاده از حلال هگزان در دمای پایین و در محیط تاریک انجام گرفت و در نهایت حلال تحت تاثیر حلال و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد از روغن جدا گردید [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. ارزیابی اکسایش بر اساس اندازه‌گیری عدد پراکسید (pv) به روش تیتراسیون یدومتری (IUPAC, 2/501, 1992) برای محصولات اولیه اکسایش و عدد تری‌ان مزدوج (CT) یا میزان افزایش جذب فرابنفش در طول موج ۲۶۸ نانومتر (IUPAC 2/505, 1987) برای محصولات ثانویه، انجام شد. سرعت اکسایش (k) نمونه‌های مغز و پودر بادام توسط شاخص‌های شیمیایی (CQ) شامل عدد پراکسید و عدد تری‌ان مزدوج توسط یک معادله دیفرانسیلی مرتبه اول (رابطه ۱) بدست آمد.

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

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

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

E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت جهانی گازها (8.314 کیلوژول بر مول درجه‌کلونین)، T دمای مطلق بر حسب کلونین، K ثابت سرعت و K_0 یک عدد ثابت است که معادل عرض از مبدا

Table 1 Oxidation stability of almond kernel and ground in accelerated temperature (45, 60 and 75 °C)

Temperature (C°)	physical shape	Time (days) in peroxide value reached to 2 meq/kg	conjugated trienes(μmol/gr) in peroxide value =2
45	almond Kernel	^a 11.2	^b 0.8616
	almond ground	^{ab} 7.9	^b 0.966
60	almond Kernel	^a 8.37	^{ab} 1.171
	almond ground	^{bc} 4.36	^a 1.647
75	almond Kernel	^c 4.05	^b 1.050
	almond ground	1.14 ^c	^b 1.027
Effect temperature on Oxidation stability (p>F)		<0.0001	0.0010
Effect physical shape on Oxidation stability (p>F)		0.0001	0.0443
Interaction temperature and physical shape on Oxidation stability (p>F)		0.7639	0.0730

Different letters in column indicate the significant differences (P < 0.05)

شیب منحنی عدد پراکسید در مقابل زمان (روز/۱) بیان‌گر میزان سرعت واکنش می‌باشد. معادله همبستگی هر یک از منحنی‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. طبق شکل ۱ با افزایش دما شیب منحنی‌ها افزایش یافت، این امر در مقادیر ثابت سرعت واکنش در جدول ۲ نیز مشهود است و نشان‌دهنده تاثیر دما بر افزایش سرعت واکنش اکسایش و تشکیل بیشتر هیدروپراکسید در دماهای بالاتر می‌باشد. تفاوتی که در ثابت سرعت منحنی‌ها دیده شد تحت تاثیر دما و شکل فیزیکی نمونه بود. طبق نتایج جدول ۲ اثر دما، شکل فیزیکی و اثر متقابل هر دو بر ثابت سرعت واکنش معنی‌دار بود. کمترین ثابت سرعت (روز/۱) تشکیل هیدروپراکسیدها برای مغز کامل بادام در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد (۰/۰۸۱۱) و بیشترین مقدار برای پودر بادام در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد (۰/۵۳۹۳) (k) در دماهای متفاوت نشان داد که سرعت واکنش اکسایش تحت تاثیر عامل دما می‌باشد.

شکل ۱ روند افزایش هیدروپراکسیدها را در سه دمای ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد در روغن استخراج شده از مغز و پودر بادام نمایش می‌دهد.

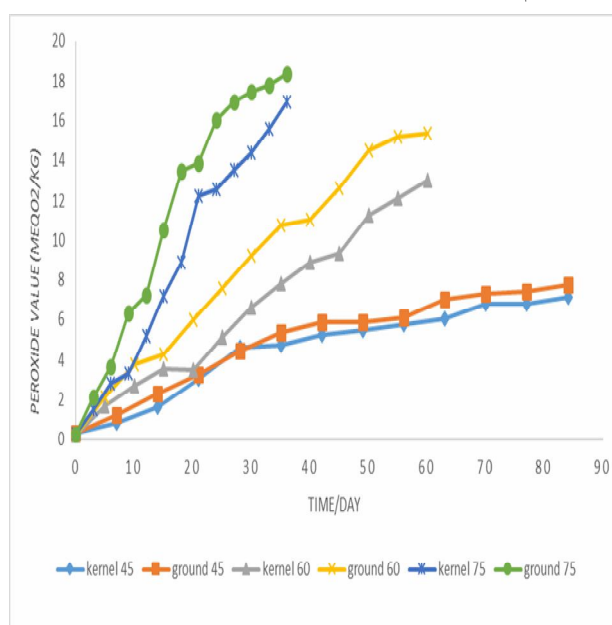


Fig 1 Changes in peroxide value (meqO₂/kg oil) almond kernel and ground at temperatures 45, 60 and 75 °C

Table 2 Correlation equations for Peroxide Formation of almond kernel and ground at temperatures 45, 60 and 75 °C

Temperature (C)	samples	Correlation Equation $y=mx+b$	rate constant	Effect temperature on rate	Effect physical shape on rate	Interaction temperature and physical shape on rate	Correlation Coefficient
45	almond Kernel	$y=0.0811 X+1.088$	0.0811	0.0839 ^c	0.2608 ^b	0.0811 ^c	0.91
	almond ground	$y=0.0868 X+1.298$	0.0868		0.2955 ^a	0.0867 ^c	0.92
60	almond Kernel	$y=0.213 X+0.2137$	0.213	0.2368 ^b	0.2608 ^b	0.213 ^d	0.99
	almond ground	$y=0.2607 X+0.8472$	0.2607		0.2955 ^a	0.2607 ^c	0.98
75	almond Kernel	$y=0.4885 X+0.0139$	0.4885	0.5138 ^a	0.2608 ^b	0.4884 ^b	0.98
	almond ground	$y=0.5393 X+1.3745$	0.5393		0.2955 ^a	0.5392 ^a	0.95

Different letters in column indicate the significant differences ($P < 0.05$)

بالا، افزایش چندانی نشان نداد [۲۶]. شکل ۲ روند تشکیل تری‌ان‌های مزدوج را در طی زمان در دماهای تسریع شده نشان می‌دهد. جذب فرابنفش در ۲۶۸ نانومتر به عنوان معیاری از تری‌ان‌های مزدوج و محصولات ثانویه اکسایش همانند کتو دی‌ان‌ها و دی‌انال‌های مزدوج می‌باشد [۲۷]. در شکل ۲ نیز شیب منحنی‌های مربوط به پودر بادام در تمام دماها بیشتر از نمونه‌ی مغز کامل بود که بیان‌گر سرعت بیشتر در تشکیل تری‌ان مزدوج در پودر بادام می‌باشد. معادله همبستگی مربوط به هر کدام از منحنی‌های تشکیل تری‌ان مزدوج در مقابل زمان در جدول ۳ ارائه شده است. برای این شاخص نیز ضریب همبستگی بالای ۹۰ درصد در تمامی دماها به دست آمد.

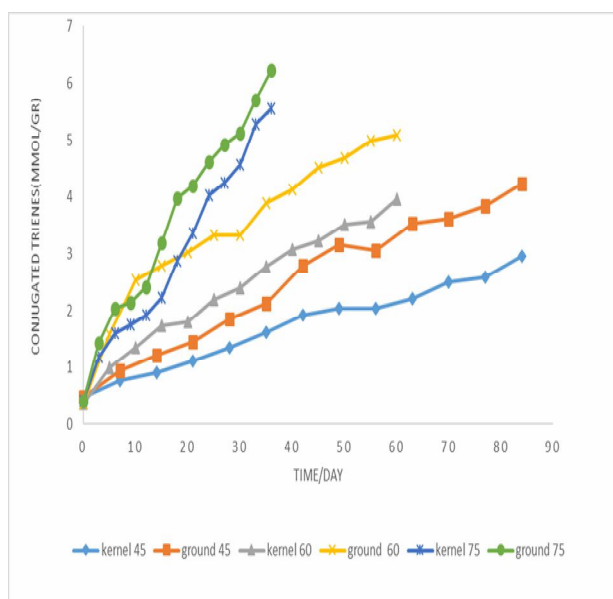


Fig 2 Changes in conjugated trienes ($\mu\text{mol/gr}$) of almond kernel and ground at temperatures 45, 60 and 75 °C

نمونه‌ی پودر بادام در تمامی دماها دارای شیب بیشتری از نمونه‌ی مغز کامل بود که بیان‌گر بالا بودن سرعت واکنش آن نسبت به نمونه‌ی مغز کامل است، علت این امر را می‌توان افزایش سطح تماس و در معرض قرار گرفتن سطح بیشتری از نمونه با اکسیژن دانست. اختلاف شیب بین دو نمونه‌ی مغز و پودر بادام در دمای ۴۵ درجه نسبت به دماهای ۶۰ و ۷۵ درجه (شکل ۱) کمتر بود. طبق نتایج جدول ۲ نیز ثابت سرعت تشکیل هیدروپراکسید (اثر متقابل دما و شکل فیزیکی) در مغز و پودر بادام، در دمای ۴۵ درجه بر خلاف دو دمای دیگر تفاوت معنی‌دار با هم نداشت. مکانیسم فعالیت آنتی‌اکسیدانی در آجیل‌ها ناشناخته است و فرض شده که ثابت در برابر تند شدن بستگی به اسید چرب غیر اشباع و محتوای آنتی‌اکسیدان طبیعی دارد. فوریه و باسون (۱۹۸۹) میزان توکوفرول در روغن بادام را بین ۲۴/۴ تا ۴۱/۴ میلی‌گرم در ۱۰۰ گرم روغن تعیین کردند، آن‌ها تغییرات کاهش توکوفرول کل در بادام را طی ۱۶ ماه در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، معنی‌دار گزارش نکردند [۲۵]، بنابراین علت سرعت کمتر واکنش اکسایش و تشکیل کندتر هیدروپراکسید در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد احتمالاً به دلیل حضور آنتی‌اکسیدان بیشتر در این دما نسبت به دماهای دیگر می‌باشد طوری که اثر شکل فیزیکی بر ثابت سرعت واکنش، در دماهای بالاتر و در حضور کمتر آنتی‌اکسیدان‌ها، مشهود شد. در معادلات حاضر در تمامی دماها همبستگی بالای ۹۰ درصد در تشکیل هیدروپراکسید دیده شد. اورانوز (۱۹۹۳) همبستگی بالای ۹۸ درصد را در سه دمای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد در عدد پراکسید بادام زمینی بوداده گزارش کرد و عدد پراکسید در دماهای پایین نسبت به دماهای

Table 3 Correlation equations for conjugated triene Formation of almond kernel and ground at temperatures 45, 60 and 75 °C

Temperature (°C)	samples	Correlation Equation y=mx+b	rate constant	Effect temperature on rate	Effect physical shape on rate	Interaction temperature and physical shape	Correlation Coefficient
45	almond Kernel	y=0.0278 X +0.5575	0.0278	0.0359 ^c	0.0742 ^b	0.0277 ^d	0.98
	almond ground	y =0.0442X +0.6224	0.0442		0.0876 ^a	0.0442 ^{cd}	0.98
60	almond Kernel	y =0.0556 X+0.7094	0.0556	0.0617 ^b	0.0742 ^b	0.0555 ^{bc}	0.98
	almond ground	y= 0.068X+1.3589	0.068		0.876 ^a	0.0679 ^b	0.92
75	almond Kernel	y=0.1394 X+ 0.4882	0.1394	0.1451 ^a	0.0742 ^b	0.1393 ^a	0.98
	almond ground	y=0.1508 X+0.8528	0.1508		0.0876 ^a	0.1508 ^a	0.98

Different letters in column indicate the significant differences (P < 0.05)

بادام به دست آمد. ماسکان و کاراتاس (۱۹۹۹) مقدار انرژی فعال سازی لازم برای تشکیل هیدروپراکسید در پسته نگهداری شده تحت هوا را ۸/۳۳ کیلوکالری بر مول درجه کلونین (معادل ۳۴/۸۵ کیلوژول بر مول درجه کلونین) عنوان کردند [۲۸].

اثر دما و شکل فیزیکی بادام بر ثابت سرعت تشکیل تریان مزدوج، معنی دار بود اما اثر متقابل دما و شکل بر ثابت سرعت تشکیل تریان مزدوج معنی دار نبود. ثابت سرعت تشکیل تریان مزدوج در مغز و پودر بادام در هر دما، تفاوت معنی داری با هم نداشتند. منحنی آرنیوس عدد پراکسید و تریان مزدوج در مغز و پودر بادام در شکل ۳ و معادله عمرماندگاری آرنیوسی مربوط به هر خط و ضریب همبستگی آن در جدول ۴ آورده شده است. با استفاده از شیب منحنی آرنیوس ($m=Ea/R$) برای هر یک از شاخص‌ها مقدار انرژی فعال سازی (کیلوژول بر مول درجه کلونین) مورد نیاز برای تشکیل هیدروپراکسیدها و تریان‌های مزدوج به دست آمد و از رسم لگاریتم طبیعی سرعت واکنش هر شاخص در مقابل دمای واکنش بر حسب درجه سانتی‌گراد (معادله و منحنی‌ها نشان داده نشده است) عامل تسریع به‌ازای ۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دما (Q_{10}) محاسبه شد که در جدول ۴ قابل مشاهده است. بالاترین انرژی فعال سازی و Q_{10} در عدد پراکسید (به ترتیب ۵۶/۱۸ کیلوژول بر مول درجه کلونین و ۱/۸۳) و کمترین مقدار در عدد تریان مزدوج (به ترتیب ۳۷/۴۴ کیلوژول بر مول درجه کلونین و ۱/۵) برای پودر

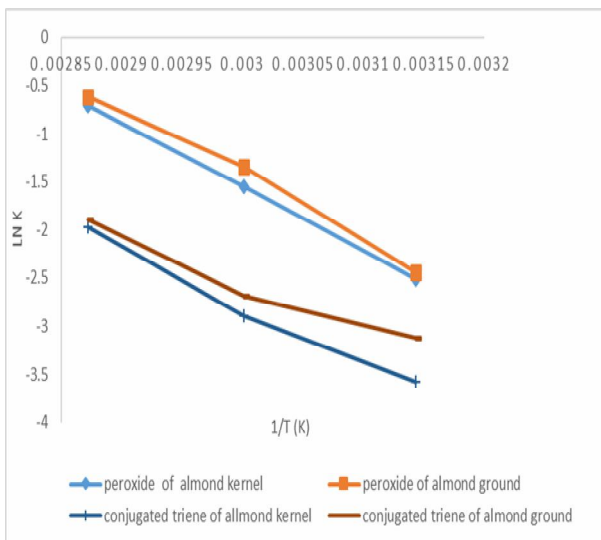


Fig 3 An Arrhenius plot, logarithm of rate constant of peroxide value ($\ln k_{pv}$) and conjugated trienes ($\ln k_{CT}$) for almond kernel and ground at temperatures 45, 60 and 75 °C gainst inverse temperature (1/T, kelvin)

Table 4 Arrhenius equation of almond kernel and ground, activation energy, Q_{10} and Prediction rate in actual storage

samples	Indexes chemical	Arrhenius equation $\ln k = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT}$	Correlation Coefficient	activation energy*	Q_{10}	Predict rate of at constant 20.14 °C	Predict rate of at constant 25.28 °C
almond Kern	peroxide value	y= - 6629 X +18.331	0.99	55.11	1.82	0.01402	0.02087
	conjugated trienes value	y= - 5931.6 X +15.012	0.98	49.31	1.71	0.0054	0.0078
almond ground	peroxide value	y= - 6757.3 X +18.839	0.99	56.18	1.83	0.0150	0.0225
	conjugated trienes value	y= - 4503.5 X +10.968	0.96	37.44	1.5	0.0125	0.0164

* KJ/molK

Different letters in column indicate the significant differences (P < 0.05)

پیش‌بینی، تخمین بهتری از عمر ماندگاری نسبت به عدد پراکسید داشت. علت احتمالی این امر ناپایدار بودن هیدروپراکسیدها و تبدیل شدن به محصولات دیگر در حین واکنش و احتمال دیگر وجود خطای بیشتر در انجام مراحل آزمون پراکسید و تشخیص درست در نقطه تیتراسیون می‌باشد. همچنین گزارش شده که هیدروپراکسیدهای تشکیل شده در حین آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمون‌های شیمیایی به ترکیبات هیدروکسی پایدارتر تبدیل می‌شوند. ترکیبات هیدروکسی اسید چرب تشکیل شده در طی اکسایش چربی حداکثر جذب فرابنفش مشابه با هیدروپراکسیدهای متناظرشان را نشان می‌دهند، اما این ترکیبات در شاخص پراکسید تاثیر ندارند. [۲۹]

۴- نتیجه گیری

با توجه به این‌که دما و شکل فیزیکی نگهداری اثر معنی‌داری بر پایداری اکسایشی بادام در شرایط تسریع داشتند می‌توان این دو عامل را به‌عنوان عوامل موثر بر عمر ماندگاری بادام در شرایط واقعی در نظر گرفت. پیش‌بینی عمر ماندگاری توسط عدد تری‌ان مزدوج نسبت به عدد پراکسید مناسب‌تر بود. بنابراین استفاده از روش‌های جذب‌سنجی در ناحیه فرابنفش (عدد تری‌ان مزدوج) به علت خطای کمتر در انجام مراحل آزمون و قرائت عدد جذب توسط طیف سنج نوری، از دقت بیشتری در پیش‌بینی عمر ماندگاری نسبت به روش‌های تیتراسیونی (عدد پراکسید) برخوردار هستند.

۵- منابع

- [1] Labuza, T. P., & Schmidl, M. K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. Food Technology, United States of America.
- [2] Makhoul, H., Ghaddar, T., & Toufeili, I. 2006. Identification of some rancidity measures at the end of the shelf life of sunflower oil. European Journal of Lipid Science and Technology, 108(2): 143-148.
- [3] 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.
- [4] Buransompob, A., Tang, J., Mao, R., & Swanson, B. G. 2003. Rancidity of walnuts and almonds affected by short time heat

همچنین گومز-آلونسو و همکاران (۲۰۰۴) مقدار انرژی فعال-سازی برای تشکیل هیدروپراکسیدها را $32/1$ کیلوژول بر مول در روغن زیتون گزارش کردند [۸]. در نگهداری واقعی طی ۱۰ ماه، میانگین تغییرات دمای شرایط نگهداری محیط برای هر ماه (داده‌ها نشان داده نشده) ثبت شد. با توجه به معنی‌دار نبودن تغییرات دمایی در هر ۵ ماه، میانگین دمایی $20/14$ درجه سانتی‌گراد برای ۵ ماه اول نگهداری و دمای $25/38$ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان میانگین دمایی در ۵ ماه دوم دوره نگهداری در نظر گرفته شد. با استفاده از معادله عمر ماندگاری آرنیوس بدست آمده از شاخص‌های شیمیایی، ثابت سرعت واکنش از طریق هر شاخص در شرایط طبیعی پیش‌بینی شد. ثابت سرعت‌های پیش‌بینی شده در جدول ۴ آورده شده است که در محدوده‌ی $0/0054$ تا $0/0225$ (روز /۱) می‌باشد. بعد از تعیین ثابت سرعت واکنش در هر میانگین دمایی یکسان با استفاده از رابطه ۳ عمر ماندگاری مغز و پودر بادام در هر شاخص تخمین زده شد. عدد پراکسید و عدد تری‌ان مزدوج بادام در ابتدای نگهداری واقعی به ترتیب $0/204$ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم و $0/346$ میکرومول بر گرم بودند، در مغز بادام در انتهای ۵ ماه اول نگهداری این مقادیر به $0/955$ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم و $0/941$ میکرومول بر گرم و در پودر بادام به $1/375$ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم و $1/755$ میکرومول بر گرم رسیدند. به این ترتیب عمر ماندگاری مغز بادام بر اساس عدد پراکسید و تری‌ان مزدوج در انتهای ۵ ماه اول نگهداری (میانگین دمایی $20/147$ درجه سانتی‌گراد)، به ترتیب 53 و 108 روز پیش‌بینی شد و در مورد پودر بادام عمر ماندگاری 77 و 112 روز پیش‌بینی شد. عدد پراکسید و عدد تری‌ان مزدوج مغز بادام در انتهای ۵ ماه دوم نگهداری به ترتیب به $2/72$ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم و $1/83$ میکرومول بر گرم و در پودر بادام به $3/417$ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم و $3/42$ میکرومول بر گرم رسیدند. بنابراین عمر ماندگاری در انتهای ۵ ماه دوم نگهداری در دمای محیط (میانگین دمایی $25/383$ درجه سانتی‌گراد)، توسط عدد پراکسید و تری‌ان مزدوج در مغز بادام به ترتیب 84 و 114 روز و در پودر بادام 90 و 101 روز تخمین زده شد. طبق نتایج میانگین خطای پیش‌بینی توسط عدد پراکسید به ترتیب 49 درصد و توسط عدد تری‌ان مزدوج $27/25$ درصد به دست آمد. بنابراین عدد تری‌ان مزدوج با میانگین خطای کمتر در

- accelerated storage of sweet whey powder and prediction of its shelf life. *International dairy journal*, 17(2): 177-182.
- [16] Rao, Q., Rocca-Smith, J. R., Schoenfuss, T. C., & Labuza, T. P. 2012. Accelerated shelf-life testing of quality loss for a commercial hydrolysed hen egg white powder. *Food chemistry*, 135(2): 464-472.
- [17] García-García, P., López-López, A., & Garrido-Fernández, A. 2008. Study of the shelf life of ripe olives using an accelerated test approach. *Journal of Food Engineering*, 84(4): 569-575.
- [18] Leufven, A., Sedaghat, N., & Habibi, M. B. 2010. Influence of different packaging systems on stability of raw dried pistachio nuts at various conditions. *J Agric Environ Sci*, 8(5): 576-81.
- [19] Gómez-Alonso, S., Salvador, M. D., & Fregapane, G. 2004. Evolution of the oxidation process in olive oil triacylglycerol under accelerated storage conditions (40–60°C). *Journal of the American oil chemists' society*, 81(2): 177-184.
- [20] López-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.
- [21] Givianrad, M. H., Saber-Tehrani, M., & Jafari Mohammadi, S. A. 2013. Chemical composition of oils from wild almond (*Prunus scoparia*) and wild pistachio (*Pistacia atlantica*). *grasas y aceites*, 64(1): 77-84.
- [22] Chandrasekara, N., & Shahidi, F. 2011. Oxidative stability of cashew oils from raw and roasted nuts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(8): 1197-1202.
- [23] Kilcast, D., & Subramaniam, P. 2000. *The stability and shelf life of food*. Boca Raton, FL, CRC Press, Woodhead publishing.
- [24] Corradini, M. G., & Peleg, M. 2007. Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends in Food Science and Technology*, 18(1): 37-47.
- [24] Guillén, 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.
- [25] Fourie, P. C., & Basson, D. S. 1989. Changes in the tocopherol content of almond, pecan and macadamia kernels during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(8): 1113-1115.
- treatments for insect control. *Journal of food processing and preservation*, 27(6): 445-464.
- [5] Mehran, M., & Filsoof, M. 1974. Characteristics of Iranian almond nuts and oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 51(10): 433-434.
- [6] Yang, J., Pan, Z., Takeoka, G., Mackey, B., Bingol, G., Brandl, M. T., Garcin, M., Hugh, T.H., & Wang, H. (2013). Shelf-life of infrared dry-roasted almonds. *Food chemistry*, 138(1): 671–678.
- [7] Mexis, S. F., Badeka, & Kontominas, M. G. 2009. Quality evaluation of raw ground almond kernels (*Prunus dulcis*): Effect of active and modified atmosphere packaging, container oxygen barrier and storage conditions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10(9): 580–589.
- [8] Gómez-Alonso, S., Mancebo-Campos, V., Desamparados Salvador, M., & Fregapane, G. 2004. Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25–75°C). *European journal of lipid science and technology*, 106(6): 369-375.
- [9] Mizrahi, S., Kilcast, D., & Subramaniam, P. 2011. Accelerated shelf life testing of foods. *Food and beverage stability and shelf life*, 482-506.
- [10] Manzocco, L., Panozzo, A., & Calligaris, S. 2012. Accelerated shelf life testing (ASLT) of oils by light and temperature exploitation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(4): 577-583.
- [11] T. Magari, R., P Murphy, K., & Fernandez, T. 2002. Accelerated stability model for predicting shelf-life. *Journal of clinical laboratory analysis*, 16(5): 221-226.
- [12] Hough, G., Garitta, L., & Gomez, G. 2006. Sensory shelf-life predictions by survival analysis accelerated storage models. *Food Quality and Preference*, 17(6): 468-473.
- [13] Lee, S. Y., & Krochta, J. M. 2002. Accelerated shelf life testing of whey-protein-coated peanuts analyzed by static headspace gas chromatography. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(7): 2022-2028.
- [14] Sedaghat, N. 2010. Pistachio Nuts Shelf Life Based on Sensory Evaluation. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Science*, 8(5): 570- 575.
- [15] Dattatreya, A., Etzel, M. R., & Rankin, S. A. 2007. Kinetics of browning during

- [28] Maskan, M., & Karataş, Ş. 1999. Storage stability of whole-split pistachio nuts (*Pistachia vera* L.) at various conditions. *Food chemistry*, 66(2): 227-233.
- [29] Kulas, E., & Ackman, R.G. 2001. Different tocopherols and the relationship between two methods for determination of primary oxidation products in fish oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1724-1729.
- [26] Evranuz, E. Ö. 1993. The effects of temperature and moisture content on lipid peroxidation during storage of unblanched salted roasted peanuts: shelf life studies for unblanched salted roasted peanuts. *International journal of food science and technology*, 28(2): 193-199.
- [27] Osterberg, K., Savage, G.P., & McNeil, D.L. 2001. Oxidative stability of walnuts during long term in shel storage. *Journal of Acta Hort (ISHS)*, 544: 591-597.

Predict the shelf-life of almond kernel and ground by using the accelerated test

Raisi, M. ^{1*}, Ghorbani, M. ², Sadeghi mahoonak, A. ³, Kashaninejad, M. ⁴

1. MSc student of food science and technology Gorgan

2. Ph.D, Associate Professor Department of Food Process Engineering Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources

3. Ph.D, Associate Professor Department of Food Process Engineering Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources.

4. Ph.D Associate Professor Department of Food Process Engineering Gorgan University of Agricultural Sciences & Natural Resources

(Received: 2014/11/26 Accepted:2015/01/19)

In this study the kernel and almond ground are placed in the accelerated condition (45, 60 and 75 °C) and then their shelf-life are estimated by Arrhenius equation. Also kernel and almond ground are placed in the actual environmental conditions for 10 months and are evaluated their oxidation process and finally kernel and almond ground's shelf-life are compared with the estimated time of accelerated test. The measured indexes included peroxide value for measuring the first products of oxidation and conjugated trienes value was considered as second oxidation products scale during the spoilage. The lowest rate constant of hydroperoxides and conjugated trienes was obtained in 45 °C for almond Kernel and the highest rate constant was obtained in 75 °C for almond ground. The highest activation energy and acceleration factor are 56.18 and 1.83 KJ/molK for each 10 °C temperature change (Q_{10}) for hydroperoxides and the lowest value of making conjugated trienes was 37.44 and 1.5 KJ/molK by the extracted oil of almond ground during the accelerated storage and keeping. According to the results of mean error of shelf-life predication was obtained 49 percent by peroxide value and was obtained 27.25 percent by conjugated trienes and the conjugated trienes had better estimation of shelf-life than peroxide.

Key words: Accelerated test, Almond, Peroxide value, Conjugated trienes value and shelf-life

* Corresponding Author E-Mail Address: raisi_marzi@yahoo.com