مجله علوم کشاورزی و منابع طبیعی
جلد شانزدهم، شماره دوم، ۱۳۸۸
www.jasnr.info
www.sid.ir
www.magiran.com/jasnr

اثر آنتی‌اکسیدانی اسید سیتریک بر فساد چربی در فیله‌های منجمد ماهی قره‌برون طی ۶ ماه نگهداری به‌صورت منجمد

*هانیه رستم‌زاد[۱]، بهاره شعبان‌پور[۲]، مهدی کاشانی‌نژاد[۳] و علی شعبانی[۲]
[۱]دانشجوی کارشناسی‌ارشد گروه شیلات، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، [۲]استادیار گروه شیلات، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، [۳]دانشیار گروه صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
تاریخ دریافت: ۸۶/۸/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۷/۷/۲۷

چکیده

در این پژوهش اثر آنتی‌اکسیدانی اسیدسیتریک برروی فیله‌های منجمد ماهی قره‌برون در طی ۶ ماه نگهداری بررسی شد. فیله‌های ماهی قره‌برون (*Acipenser persicus*) قبل از بسته‌بندی در محلول ۰/۵ درصد اسیدسیتریک به‌مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور، سپس بسته‌بندی و منجمد شدند. نمونه‌ها پس از انجماد در دمای ۴۰- درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۶ ماه در فریزر با دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. آزمایش‌های مرتبط با تغییرات کیفی در زمان‌های ۰، ۱، ۳ و ۶ ماه برروی فیله‌های منجمد انجام شد. میزان اثر اسید سیتریک بر جلوگیری و به تعویق انداختن اکسیداسیون چربی توسط اندازه‌گیری اسیدهای چرب آزاد، پراکسید، تیوباربیتوریک اسید، اندازه‌گیری pH و رطوبت تحت فشار بررسی شد. استفاده از اسید سیتریک سبب کند شدن سرعت اکسیداسیون در فیله‌های منجمد ماهی قره‌برون شد. طبق آزمایش‌های انجام شده، در ماه ششم نگهداری میزان اسیدهای چرب آزاد تیمار شاهد به ۱۸/۵۹ درصد اولئیک رسید که مقدار آن نسبت به تیمار اسید سیتریک (۹/۰۲ درصد اولئیک) بسیار بالاتر بود. همچنین مقدار پراکسید نمونه‌های تیمار شاهد در ماه ششم ۱۷/۹۴ میلی‌اکی‌والان O۲ در کیلوگرم چربی و میزان تیوباربیتوریک اسید نمونه‌ها ۲/۵۴ میلی‌گرم مالون آلدهید در کیلوگرم ماهی اندازه‌گیری شدند، در صورتی‌که میزان این فاکتورها در تیمار حاوی اسید سیتریک به‌ترتیب ۱۰/۷۸ میلی‌اکی‌والان O۲ در کیلوگرم چربی و۱/۲۳میلی‌گرم مالون آلدهید در کیلوگرم ماهی بود. در کل، نتایج نشان دادند که تیمار اسیدسیتریک در تمامی فاکتورهای اندازه‌گیری فساد چربی، با تیمار شاهد دارای اختلاف معنی‌دار بوده است ($P<۰/۰۵$) و استفاده از اسید سیتریک سبب حفظ کیفیت فیله‌های منجمد ماهی قره‌برون در طی مدت نگهداری می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ماهی قره‌برون، بسته‌بندی، اکسیداسیون، آنتی‌اکسیدان، اسید سیتریک

مقدمه

چربی ماهیان منبع مهمی از اسیدهای چرب چند غیراشباع[۱]، به‌طور عمده دکوزاهگزانوئیک اسید (DHA)[۲] و ایکوزاپنتانوئیک اسید (EPA)[۳] است. نقش DHA در توسعه سلول‌های مغزی در طول دوره بارداری و شبکیه چشم و نقش EPA در جلوگیری از ظهور بیماری‌های قلبی به اثبات رسیده است (ناوارو- گارسیا و همکاران،

*- مسئول مکاتبه: haniyeh_rostamzad@yahoo.com

1- Poly Unsaturated Fatty Acids (PUFA)
2- Decosa Hexsaenoic Acid
3- Eicosa Pantaenoic Acid

۲۰۰۴). چربی ماهیان به‌دلیل داشتن مقدار قابل‌توجهی از اسیدهای چرب با چند پیوند دوگانه، در مقابل اکسیداسیون بسیار حساس و آسیب‌پذیر می‌باشد (لوزادا و همکاران، ۲۰۰۴). این امر سبب ایجاد بو، طعم نامطلوب، تغییر رنگ، تغییر بافت، افزایش آبچک، کاهش ارزش غذایی و تولید ترکیباتی که احتمالاً سمی می‌باشد، می‌شوند (مایلنیک و همکاران، ۲۰۰۲؛ کوز و همکاران، ۲۰۰۱). اکسیداسیون چربی به‌عنوان یکی از دلایل اصلی کاهش کیفیت (لین و لین، ۲۰۰۵؛ مایلنیک و همکاران، ۲۰۰۲؛ ساهو و همکاران، ۲۰۰۴) و یکی از بزرگترین نگرانی‌ها در مورد گوشت ماهی و فرآورده‌های دریایی منجمد به حساب می‌آید (سردار اوغلو و فلک اوغلو، ۲۰۰۵). کاربرد آنتی‌اکسیدان‌ها در مواد غذایی یکی از مؤثرترین شیوه‌های کاهش اکسیداسیون چربی‌ها و افزایش عمر نگهداری مواد غذایی و جلوگیری از کاهش کیفیت حسی و تغذیه‌ای آنهاست. آنتی‌اکسیدان به هر ماده‌ای اطلاق می‌شود که قادر است از اکسیداسیون ماده اکسید شونده جلوگیری کند و یا آن را به تأخیر اندازد، اما کیفیت یک محصول اکسید شده را بهبود نمی‌بخشد و واکنش‌های فساد برگشت‌ناپذیرند (کاراندیش، ۱۹۹۹؛ پازس و همکاران، ۲۰۰۴). امروزه استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی رواج یافته و اسید سیتریک یکی از رایج‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به‌کار برده شده در سیستم‌های بیولوژیکی و عمل‌آوری است (آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴). جلوگیری اسید سیتریک از رشد میکروب اثبات شده می‌باشد. این اسید به شکل پودری بی‌بو و بی‌رنگ یافت می‌شود و جزء شلاته‌کننده‌های فلزی به حساب می‌آید (موریسی و کری، ۲۰۰۴) و خاصیت آنتی‌اکسیدانی دارد (اینسال، ۲۰۰۳). همچنین اسید سیتریک به بهبود خصوصیات حسی و فیزیکی ماهیان منجمد کمک می‌کند و با آنتی‌اکسیدان‌های دیگر نقش سینرژیک دارد (آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴). محققان زیادی تغییرات چربی ماهیان در طول دوره نگهداری و روش‌های افزایش مدت ماندگاری فیله‌های ماهی را مطالعه کردند (ناداراجا و همکاران، ۲۰۰۳؛ رولدان و همکاران، ۲۰۰۵؛ لوزادا و همکاران، ۲۰۰۴) و گزارش‌های زیادی از تأثیر استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های مختلف، به‌خصوص اسید سیتریک روی طولانی کردن ماندگاری گوشت‌های تازه انتشار یافته است. سردار اوغلو و فلک اوغلو (۲۰۰۵) اثر عصاره رزماری و عصاره پیاز بر گوشت چرخ شده ساردین، عبدل- آل (۲۰۰۱) اثر استفاده از اسید سیتریک برروی گوشت چرخ شده نیل کارموت[1] و آبورگ و همکاران (۲۰۰۴) اثرات آنتی‌اکسیدانی اسید سیتریک و اسید آسکوربیک بر فیله‌ماهی ماکرل[2]، همچنین پورعاشوری و همکاران (۲۰۰۷) اثر استفاده از اسید سیتریک بر افزایش مدت نگهداری فیله‌های منجمد گربه ماهی را مورد مطالعه قرار دادند و استفاده از آنتی‌اکسیدان‌های یاد شده را در افزایش مدت ماندگاری نمونه‌ها مفید ارزیابی کردند.

از آنجا که ماهی قره‌برون یکی از مهم‌ترین و باارزش‌ترین ماهیان ایران می‌باشد و فیله‌های آن در داخل و خارج از کشور از قیمت بالایی برخوردار است، تحقیق جهت حفظ کیفیت فیله‌های آن در طی مدت نگهداری لازم و ضروری به نظر می‌رسد و در مطالعه حاضر اثر استفاده از اسید سیتریک بر حفظ کیفیت فیله‌های منجمد ماهی قره‌برون در طی ۶ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در ادامه آورده شده است.

مواد و روش‌ها

مواد و وسایل مورد استفاده: ماهی قره‌برون، کلروفرم، سولفات سدیم خشک، اسید استیک گلاسیال، یدید پتاسیم، معرف نشاسته، معرف فنالئین، تیترازول تیوسولفات سدیم ۰/۰۱ نرمال، تیترازول سود ۰/۱ نرمال، اسید سیتریک، کاغذ صافی واتمن، اسید هیدروکلریک ۰/۴ نرمال، معرف TBA، ظروف بسته‌بندی و ترازو با دقت ۰/۰۰۱، دستگاه اسپکتروفتومتر، دستگاه pH متر، دسیکاتور، آون و ظروف آزمایشگاهی.

1- *Clarias Lazera*
2- Horse Mackerel (*Trichurus trachurus*)

لازم به ذکر است که اسید سیتریک مورد استفاده درجه خوراکی[1] داشته و تمامی موادی که مورد استفاده قرار گرفتند از شرکت‌های معتبر تهیه شده و دارای خلوص آزمایشگاهی[2] بودند.

تهیه ماهی: ماهی قره‌برون در آبان ماه سال ۱۳۸۵ از سواحل بندرترکمن (در نزدیکی شهر گرگان) صید شد و بلافاصله به کارخانه عمل‌آوری و انجماد منتقل گردید. ماهیان یاد شده با رعایت کامل شرایط بهداشتی سرزنی و تخلیه شکمی و فیله شدند. فیله‌ها به دو گروه تقسیم شدند:

گروه اول به روش معمول و متداول (بدون استفاده از آنتی‌اکسیدان) بسته‌بندی شدند. و گروه دیگر فیله‌ها به‌مدت ۵ دقیقه در محلول ۰/۵ درصد اسید سیتریک غوطه‌ور گردیده، سپس بسته‌بندی شدند (آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴). در هر دو گروه آزمایشی فیله‌های ماهی در وزن‌های ۱۰±۴۵۰ گرم بسته‌بندی شدند (برای هر آزمایش در هر ماه ۳ تکرار انجام شد و در مجموع ۲۴ بسته فیله ماهی تهیه شد). سپس ماهیان بسته‌بندی شده را در سینی‌های مخصوص قرار گرفته و به تونل انجماد منتقل و به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰- درجه سانتی‌گراد منجمد شدند. قبل از انتقال به فریزر ۱۸- درجه سانتی‌گراد، برای آگاهی از پارامترهای مورد نظر تعدادی از نمونه‌های مورد نیاز جهت آزمایش‌های شیمیایی جدا گردیدند (زمان صفر) و سایر فیله‌های بسته‌بندی شده به فریزر ۱۸- درجه سانتی‌گراد موجود در آزمایشگاه منتقل شدند، تا در فواصل زمانی ۱ و ۳ و ۶ ماه از فریزر خارج و جهت مقایسه کیفیت مورد آزمایش قرار گیرند (آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴). در هر ماه و برای هر آزمایش ۳ تکرار انجام شد.

آزمایش‌های شیمیایی: جهت اندازه‌گیری فاکتورهای فساد چربی ابتدا ۱۵۰ گرم نمونه به کمک همزن مکانیکی با۲۵۰ سی‌سی کلروفرم به‌مدت ۱۰ دقیقه کاملاً مخلوط شده و با استفاده از یک صافی فیلتر گردید و محلول صاف شده از صافی دیگری که تا نیمه از سولفات سدیم خشک پر شده بود، عبور داده شد. این محلول برای انجام آزمایش‌های مراحل بعدی حفظ گردید. همچنین وزن چربی این محلول نیز اندازه‌گیری شد و برای محاسبه اسیدهای چرب آزاد و پراکسید استفاده گردید (ایگان و همکاران، ۱۹۹۷).

اندازه‌گیری اسیدهای چرب آزاد[3]: ۲۵سی‌سی الکل ۹۶ درجه برداشته شده و برای خنثی شدن چند قطره فنل فتالئین و چند قطره NAOH ۰/۱ نرمال، اضافه شد. سپس این محلول به ۲۵ سی‌سی از محلول صاف شده اضافه گردید و تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. سپس با NAOH ۰/۱ نرمال تیتر گردید. مقدار اسیدهای چرب آزاد برحسب درصد اولئیک از رابطه ۱ به‌دست آمد (ایگان و همکاران، ۱۹۹۷).

$$FFA = \frac{\text{حجم سود مصرفی} \times ۲۸/۲ \times ۱۰۰}{\text{وزن نمونه روغن} \times ۱۰۰۰} \qquad (۱)$$

اندازه‌گیری میزان پراکسید[4]: ۲۵ سی‌سی از محلول صاف شده برداشته و ۳۷ سی‌سی اسید استیک گلاسیال و ۱ سی‌سی یدید پتاسیم اشباع اضافه گردید و دقیقاً بعد از یک دقیقه، ۳۰ سی‌سی آب مقطر و کمی معرف چسب نشاسته به آن اضافه شد. در ادامه ید آزاد شده با محلول تیوسولفات سدیم ۰/۰۱ نرمال تا ظهور رنگ شیری تیتر گردید و مقدار پراکسید برحسب میلی اکی‌والان گرم در کیلوگرم ماده چرب طبق رابطه ۲ محاسبه شد (ایگان و همکاران، ۱۹۹۷).

$$PV = \frac{\text{حجم تیو سولفات مصرفی} \times \text{نرمالیته} \times ۱۰۰۰}{\text{وزن نمونه روغن}} \qquad (۲)$$

اندازه‌گیری تیوباربیتوریک اسید[5]: ۱۰ گرم از ماهی چرخ شده را با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به‌مدت ۲ دقیقه هم‌زده و در یک فلاسک تقطیر، با ۴۷/۵ میلی‌لیتر آب شستشو شد.

1- Food Grade
2- Analytical Grade
3- Free Fatty Acid
4- Proxid Value
5- TBA

۲/۵ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۴ مولار برای رساندن pH آن به ۱/۵ اضافه گردید و ضدکف هم اضافه شد. فلاسک حرارت داده شد تا ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در عرض ۱۰ دقیقه از زمان جوش به‌دست آمد. ۵ میلی‌لیتر از محلول تقطیر شده و ۴ میلی‌لیتر معرف TBA (۱۰۰ میلی‌لیتر اسید استیک گلاسیال (۹۰ درصد) و ۰/۲۸۸۳ گرم TBA) به لوله دردار منتقل گردید و به‌مدت ۳۰ دقیقه در آب در حال جوش حرارت داده شد. یک شاهد هم با استفاده از ۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۴ میلی‌لیتر معرف تهیه و سپس لوله‌ها در آب به‌مدت ۱۰ دقیقه سرد گردید و جذب (D) آن در مقابل شاهد در طول موج ۵۳۸ نانومتر با استفاده از اسپکتوفتومتر اندازه‌گیری شد (کریک و سایور، ۱۹۹۱).

(۳) TBA= ۷/۸D (میلی‌گرم مالونالدهید در کیلوگرم نمونه)

در ادامه آزمایش‌ها میزان pH و رطوبت تحت فشار نمونه‌ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت (پروانه، ۱۹۹۸).

تجزیه و تحلیل آماری: اطلاعات و ارقام به‌دست آمده در قالب طرح کاملاً تصادفی به روش فاکتوریل و به کمک نرم‌افزار SAS آنالیز شده و میانگین‌ها توسط آزمون LSD در سطح ۵ درصد (α=۰/۰۵) مقایسه شدند.

نتایج و بحث

تغییر در میزان اسیدهای چرب آزاد: نتایج اندازه‌گیری مقدار اسیدهای چرب آزاد فیله‌های منجمد قره‌برون در زمان‌های ۰، ۱، ۳، ۶ ماه در جدول ۱ آورده شده است.

در هر دو تیمار شاهد و اسید سیتریک میزان اسیدهای چرب آزاد روند افزایشی داشته و میزان آن در ماه ششم نگهداری با سایر ماه‌ها دارای اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) بود. افزایش میزان اسیدهای چرب تیمار اسیدسیتریک با تیمار شاهد در ماه ششم اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) داشت. میزان FFA در تیمار شاهد بسیار بالا بود به‌طوری‌که در ماه ششم نگهداری فیله‌ها غیرقابل مصرف بودند، اما در تیمار اسیدسیتریک این میزان به شکل قابل ملاحظه‌ای کمتر بود و در ماه ششم مقدار آن نصف تیمار شاهد گزارش شد. افزایش FFA در نمونه‌ها سبب ایجاد طعم و بوی نامطلوب می‌شود (سردار اوغلو و فلک اوغلو، ۲۰۰۵)، زیرا با پروتئین واکنش داده و سبب دناتوره شدن پروتئین و تغییرات بافتی می‌شود (لوزادا و همکاران، ۲۰۰۴؛ رولدان و همکاران، ۲۰۰۵). یکی از محصولات اکسیداسیون اسیدهای چرب با زنجیره طولانی PUFA، تولید اسیدهای چرب با زنجیره کوتاه‌تر و غیراشباعی بیشتر است. بنابراین جلوگیری از اکسیداسیون چربی ماهی توسط آنتی‌اکسیدان کمک به پیشگیری از تولید بیشتر FFA می‌کند. نتایج حاصله با گزارش‌های سایر محققان در خصوص به‌کار بردن اسید سیتریک و تأثیر آن بر روند تولید FFA مطابقت داشت (آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴؛ پورعاشوری و همکاران، ۲۰۰۷).

تغییر در میزان پراکسید: نتایج اندازه‌گیری مقدار پراکسید فیله‌های منجمد قره‌برون در زمان‌های ۰، ۱، ۳، ۶ ماه در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱- اثر مدت زمان نگهداری و استفاده از اسید سیتریک بر میزان FFA فیله قره‌برون در طی ۶ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد.

زمان (ماه)	FFA (برحسب درصد اولئیک)			
تیمار	۰	۱	۳	۶
شاهد	۰/۰۳±۰/۰۲^{d}	۰/۱۹±۰/۰۳^{d}	۳/۵۶±۰/۵۱^{c}	۱۸/۵۹±۰/۹^{a}
اسید سیتریک	۰/۰۳±۰/۰۱^{d}	۰/۰۹±۰/۰۲^{d}	۱/۵۰±۰/۵۰^{d}	۹/۰۱±۰/۷۸^{b}

(a-d) میانگین‌های دارای حروف متفاوت دارای تفاوت معنی‌دار از نظر اثر آنتی‌اکسیدانی اسید سیتریک بر ترکیب شیمیایی فیله منجمد ماهی قره‌برون می‌باشند (P<۰/۰۵).

جدول ۲- اثر مدت زمان نگهداری و استفاده از اسید سیتریک بر میزان پراکسید فیله قره‌برون در طی ۶ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد.

زمان (ماه)	پراکسید (میلی‌اکی‌والان O2 در ۱۰۰۰ گرم چربی)			
تیمار	۰	۱	۳	۶
شاهد	۰/۱۳±۰/۱۰^{d}	۰/۴۴±۰/۱^{d}	۲/۶۱±۰/۳۶^{c}	۱۷/۹۴±۲/۹۱^{a}
اسیدسیتریک	۰/۱۳±۰/۰۱^{d}	۰/۳۴±۰/۰۵^{d}	۱/۱۲±۰/۳۱^{cd}	۱۰/۱۷۸±۱/۲۰^{b}

(a-d) میانگین‌های دارای حروف متفاوت دارای تفاوت معنی‌دار از نظر اثر کسیدانی اسیدسیتریک بر ترکیب شیمیایی فیله منجمد ماهی قره‌برون می‌باشند (P<۰/۰۵).

در هر دو تیمار شاهد و اسید سیتریک میزان پراکسید روند افزایشی داشته و میزان آن در ماه ششم نگهداری با سایر ماه‌ها دارای اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) بود. در ماه ششم میزان پراکسید تیمار اسید سیتریک با تیمار شاهد اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) را نشان داد، که این نتیجه با نتایج سایر محققان مطابقت داشت (آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴؛ سردار اوغلو و فلک اوغلو، ۲۰۰۵). در مطالعه حاضر میزان پراکسید تیمار شاهد در طی ۶ ماه نگهداری به‌میزان بسیار زیادی افزایش یافت (P<۰/۰۵) و به ۱۷/۹۴ میلی‌اکی‌والان O۲ در ۱۰۰۰ گرم چربی رسید در حالی‌که در تیمار اسیدسیتریک میزان افزایش پراکسید بسیار کندتر از تیمار شاهد بود (P<۰/۰۵) به‌طوری‌که میزان آن پس از ۶ ماه نگهداری به ۱۰/۱۷ میلی‌اکی‌والان O۲ در ۱۰۰۰ گرم چربی رسید.

افزایش پراکسید به بیش از ۵ میلی‌اکی‌والان O۲ در ۱۰۰۰ گرم چربی نشان از شروع افت کیفیت فیله‌ماهی دارد (کاراکام و بوران، ۱۹۹۶) و حد مجاز پراکسید در فیله‌ماهی جهت مصرف انسانی ۱۰ میلی‌اکی‌والان O۲ در ۱۰۰۰ گرم چربی عنوان شده است (پیرسون و همکاران، ۱۹۷۷)، که در این تحقیق پس از ۶ ماه نگهداری نمونه‌ها در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد میزان پراکسید تیمار شاهد از حد مجاز فراتر رفت، در صورتی‌که میزان آن در تیمار اسید سیتریک در حد مجاز بود. بنابراین می‌توان گفت که تیمار اسید سیتریک به‌میزان قابل ملاحظه‌ای سبب حفظ کیفیت فیله‌ها شده است. تأثیر استفاده از اسید سیتریک بر روند افزایشی پراکسید در مطالعه حاضر با نتایج حاصل از تحقیق آبورگ و همکاران (۲۰۰۴) و سردار اوغلو و فلک اوغلو (۲۰۰۵) مطابقت داشت.

تغییر در میزان تیوباربیتوریک اسید[1]: آزمایشی که بیشتر از همه برای اندازه‌گیری مقدار فساد اکسایشی چربی‌ها به‌کار گرفته می‌شود، آزمایش TBA است (وویوودا و همکاران، ۱۹۸۶) عدد TBA مربوط به اندازه‌گیری مقدار مالونالدهید می‌باشد و مالونالدهید محصول ثانویه اکسیداسیون اسیدهای چرب چند غیراشباع است (ملتون، ۱۹۸۳). نتایج اندازه‌گیری مقدار TBA فیله‌های منجمد قره‌برون در زمان‌های ۰، ۱، ۳، ۶ ماه درجدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- اثر مدت زمان نگهداری و استفاده از اسید سیتریک بر میزان TBA فیله قره‌برون در طی ۶ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد.

زمان (ماه)	TBA (میلی‌گرم مالون آلدهید در کیلوگرم بافت ماهی)			
تیمار	۰	۱	۳	۶
شاهد	۰/۱۱±۰/۱۵^{d}	۰/۱۴±۰/۰۱^{d}	۱/۶۲±۰/۵۱^{c}	۲/۵۴±۰/۲۲^{a}
اسید سیتریک	۰/۰۶±۰/۰۳۳^{d}	۰/۱۰۸±۰/۰۳^{d}	۰/۴۰±۰/۴۴^{d}	۱/۲۲±۰/۰۹^{b}

(a-d) میانگین‌های دارای حروف متفاوت دارای تفاوت معنی‌دار از نظر اثر آنتی‌اکسیدانی اسید سیتریک بر ترکیب شیمیایی فیله منجمد ماهی قره‌برون می‌باشند (P<۰/۰۵).

1- TBA

در هر دو تیمار شاهد و تیمار اسید سیتریک میزان TBA روند افزایشی داشته و در تیمار اسید سیتریک میزان آن در ماه‌های سوم و ششم نگهداری با تیمار شاهد دارای اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) بود. در طول دوره نگهداری نیز میزان TBA ماه ششم با سایر ماه‌ها اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) نشان داد و نتایج حاصله با گزارش‌های سایر محققان هم‌خوانی داشت (نادارجاه و همکاران، ۲۰۰۳؛ سردار اوغلو و فلک اوغلو، ۲۰۰۵؛ آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴). مقادیر حدود ۴-۳ گرم مالون آلدهید در کیلوگرم گوشت ماهی، نشان‌دهنده افت کیفیت آن است (کاراکام و بوران، ۱۹۹۶) که در تحقیق حاضر میزان TBA تیمار شاهد در ماه ششم نگهداری نزدیک به ۳ گرم مالون آلدهید بود و میزان آن در تیمار اسیدسیتریک بسیار کمتر (۱/۲۲ گرم مالون آلدهید یعنی حدود یک سوم تیمار شاهد) گزارش شد. این امر نشان‌دهنده اثر مثبت اسید سیتریک در جلوگیری و به تعویق انداختن فساد فیله‌های ماهی می‌باشد.

تغییر در میزان pH: نتایج اندازه‌گیری مقدارpH فیله‌های منجمد رون در زمان‌های ۰، ۱، ۳، ۶ ماه در جدول ۴ آورده شده است.

در هر دو تیمار شاهد و اسید سیتریک میزان pH روند کاهشی داشته و میزان آن در ماه سوم نگهداری کمترین مقدار بوده و در ماه ششم با تیمار شاهد اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) نشان داد. در تیمار اسید سیتریک در طول دوره نگهداری میزان pH ماه ۳ و ۶ با سایر ماه‌ها اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) داشتند. تغییر در میزان pH را می‌توان این‌گونه بیان نمود که، پس از مرگ ماهی بر اثر تولید اسید لاکتیک حاصل از گلیکولیز مقدار pH کاهش می‌یابد (ماسا و همکاران، ۲۰۰۵) سپس دناتوره شدن پروتئین‌ها شروع می‌شود که سبب تولید محصولاتی مانند آمین‌ها می‌شوند و pH را افزایش می‌دهند (وویوودا و همکاران، ۱۹۸۶؛ ماسا و همکاران، ۲۰۰۵). pH بیشتر از ۷ نشان‌دهنده فساد است (ماسا وهمکاران، ۲۰۰۵) که این میزان pH در هیچ‌کدام از فیله‌ها مشاهده نشد.

تغییر در میزان رطوبت تحت فشار: نتایج اندازه‌گیری مقدار رطوبت تحت فشار فیله‌های منجمد قره‌برون در زمان‌های ۰، ۱، ۳ و ۶ ماه در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۴- اثر مدت زمان نگهداری و استفاده از اسید سیتریک بر میزان pH فیله قره‌برون در طی ۶ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد.

زمان (ماه)	pH (بدون واحد)			
تیمار	۰	۱	۳	۶
شاهد	۶/۸۷±۰/۲^{b}	۶/۷۶±۰/۴^{a}	۶/۴۵±۰/۳^{a}	۶/۶۳±۰/۲^{a}
اسید سیتریک	۶/۷۳±۰/۳^{ab}	۶/۴۳±۰/۱^{ab}	۶/۲۸±۰/۲^{a}	۶/۳۲±۰/۴^{a}

(a-b) میانگین‌های دارای حروف متفاوت دارای تفاوت معنی‌دار از نظر اثر آنتی‌اکسیدانی اسید سیتریک بر ترکیب شیمیایی فیله منجمد ماهی قره‌برون می‌باشند (P<۰/۰۵).

جدول ۵- اثر مدت زمان نگهداری و استفاده از اسید سیتریک بر میزان رطوبت تحت فشار فیله قره‌برون طی ۶ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد.

زمان (ماه)	رطوبت تحت فشار (درصد)			
تیمار	۰	۱	۳	۶
شاهد	۱۹/۱±۲/۹^{e}	۳۰/۶±۳/۹^{ce}	۴۰/۳±۳/۲^{b}	۵۹/۰±۲/۵^{a}
اسیدسیتریک	۲۱/۹±۱/۸^{e}	۲۸/۳±۲/۴^{ce}	۳۱/۶±۳/۱^{bc}	۳۸/۳±۱/۵^{bc}

(a-e) میانگین‌های دارای حروف متفاوت دارای تفاوت معنی‌دار از نظر اثر آنتی‌اکسیدانی اسید سیتریک بر ترکیب شیمیایی فیله منجمد ماهی قره‌برون می‌باشند (P<۰/۰۵).

در هر دو تیمار شاهد و اسید سیتریک میزان رطوبت تحت فشار روند افزایشی داشته و در تیمار اسید سیتریک افزایش میزان رطوبت تحت فشار در ماه صفر و ششم با تیمار شاهد اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) را نشان داد.

در طول مدت نگهداری میزان رطوبت تحت فشار تنها در ماه ششم با سایر ماه‌ها اختلاف معنی‌دار (P<۰/۰۵) نشان داد. افزایش در رطوبت تحت فشار نشان از دناتوره شدن پروتئین‌ها دارد چون ظرفیت نگهداری آب به‌طور مستقیم با مقدار پروتئین میوفیبیل در ارتباط است (سوانیچ و همکاران، ۲۰۰۰). در تحقیق حاضر استفاده ار اسید سیتریک به‌طور معنی‌داری سبب کند کردن روند افزایشی رطوبت تحت فشار شد که این امر نشان از حفظ کیفیت محصول در اثر استفاده از آنتی‌اکسیدان یاد شده دارد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست آمده، استفاده از اسید سیتریک به‌عنوان یکی از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی بر روند فاکتورهای فساد اکسیداتیو و هیدرولیتیک فیله‌های منجمد ماهی قره‌برون تأثیر داشته و سبب کاهش آنها و کند کردن سرعت فساد شده است، که با نتایج حاصل از مطالعه سایر محققان (آبورگ و همکاران، ۲۰۰۴؛ پورعاشوری و همکاران، ۲۰۰۷) مطابقت داشت. فیله‌های تیمار شده با اسید سیتریک در حد قابل‌قبولی کیفیت خود را حفظ کرده و قابل عرضه به بازار شناخته شدند. از این‌رو اثر آنتی‌اکسیدان یاد شده جهت حفظ کیفیت فیله‌های منجد ماهی قره‌برون مفید شناخته شده و استفاده از آن توصیه می‌گردد.

سپاسگزاری

از خانم‌ها مهندس زهرا حاتمی مقدم و آزاده سلیمی که با راهنمایی‌های خود راه را برای انجام این تحقیق هموار نمودند، صمیمانه سپاسگزاری می‌نمائیم.

منابع

1.Abdel-aal, H. 2001. Using antioxidants for extending the shelf life of frozen Nile Karmout (*Clarias lazera*) fish mince, J. of Aquat. Food. Prod. Technol, 10: 4. 87-99.
2.Aubourg, S., Alenso, F., and Gallardo, M. 2004. Studies on rancidity inhibition in frozen horse mackerel (*Trichurus trachurus*) by citric and ascorbic acids. Eur. J. of Lipid Sci. Technol., 106: 232-240.
3.Egan, H., Krik, R.S., and Sawyer, R. 1997. Pearson´s chemical Analysis of food, nineth edition. Pp: 609-634.
4.Insall, L. 2003. What are food additives and why are they necessary? Pp: 1-18. In: Emerton, V. (eds.), Essential guide to food additives, Leather head publishing, UK.
5.Karakam, H., and Boran, M. 1996. Quality changes in frozen whole and gutted anchovies during storage at -18°C. Int. J. of Food Sci. Tech., 31: 527-531.
6.Karandish, A. 1999. Antioxidant in nutrition, health and disease. Agriculture Sciences Press, 163p. (Translated in Persian).
7.Kirk, R., and Sawyer, R. 1991. Pearson’s Composition and Analysis of Foods, nineth edition. Longman Scientific and Technical. Press Singapore, Pp: 642-643.
8.Kose , S., Karacam, H., Ktlu, S., and Boran, M. 2001. Investigating the shelf-life of the anchovy dish caled'Hamsikusu' in frozen storage at -18±1°C. Turk. J. of Vet. Anim Sci., 25: 651-656.
9.Lin, C.C., and Lin, C.S. 2005. Enhancement of the storage quality of frozen bonito fillets by glazing with tea extracts. Food Control, 16: 169-175.
10.Losada, V., Barros-Velazquez, J., Gallardo, J.M., and Aubourg, S.P. 2004. Effect of advanced chilling methods on lipid damage during sardine (*Sardina pilchardus*) storage. Eur. J. of Lipid Sci. Technol., 106: 844-850.
11.Massa, A.E., Palacios, D.L., Paredi, M.E., and Crupkin, M. 2005. Postmortem changes in quality indices of ice-stored flounder (*Paralchthys patagonicus*). Journal of Food Biochemistry, 29: 570-590.

12. Melton, S.L. 1983. Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. Food Technology, 37: 105-111.
13. Mielnik, M.B., Herstad, O., Lea, P., Nordal, J., and Nilsson, A. 2002. Sensory quality of marinated frozen stored chicken thighs as affected by dietary fish fat and vitamin E. International Journal of Food Science and Technology, 37: 29-39.
14. Morrissey, P.A., and kerry, J.P. 2004. Lipid oxidation and shelf-life of muscle foods, Pp: 357-381, In: Steele, R. (eds.), Underestanding and measuring the shelf life of food. Wood head publishing in food and Technology. CRC Press. Boca Raton, Boston New York, Washington. D. USA.
15. Nadarajah, K., No, H.K., Prinyawowatkul, W., Silva, V.A., and Meyers, S.P. 2003. Extending the shelf-life of fresh catfish fillets during refrigerated storage by chitosan coating, IFT Annual Meeting, book of abstracts Chicago Institute of food Technologist astracts No. $76\alpha-4$.
16. Navarro-Garcia, G., Pacheco-Aguilar, R., Bringas-Alvaradol, L., and Ortega-Garcia, J. 2004. Characterization of the lipid composition and natural antioxidants in the liver of *Dasyatis brevis* and *Gymnura marmorata* rays. Food Chem., 87: 89-96.
17. Parvaneh, V. 1998. Quality control and the chemical analysis of foods. Tehran University Press 235p. (In Persian).
18. Pazos, M., Manuel Gallardo, J., Liuis Torres, J., And Medina, I. 2004. Activity of grape polyphenols as inhibitors of the oxidation of fish and frozen fish muscle, Food Chem., 92: 3. 547-557.
19. Pearson, A., Love, J., and Shorland, F. 1977. Warmed-over flavor in meat, poultry and fish. Advances in Food Research, 23: 2-61.
20. Pourashouri, P., Shabanpour, B., Daghigh Rohi, J., and Shabani, A. 2006. An investigation of rancidity inhibition effects of citric and ascorbic acids in frozen catfish (*Silurus glanis*) fillets. M.Sc.: Thesis, Fisheries Faculty, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran. P.78 (In Persian).
21. Roldan, H.A., Roura, S.I., Montecchia, C.L., Borla, O.P., and Crupkin, M. 2005. Lipid changes in frozen stored fillets from pre and post spawned hake (*Merluccius hubbsi marini*). Journal of Food Biochemistry, 29: 187-204.
22. Sahoo, J., Kawasra, R.K., and Hooda, S. 2004. Studies on a-tocopherol acetate as an antioxidant in chicken mince on its quality during refrigated storage. J. of Food. Sci. Technol., 41: 3. 140-243.
23. Statistical Analysis System 1998. SAS/STAT. guide for personal computer, Version 6.04. SAS [Institute] INC, Carry, NC, USA.
24. Serdaroglu, M., and Felekoglu, E. 2005. Effects of using rosemary extract and onion juice on oxidative stability of sardine (*Sardina pilchardus*) mince. Journal of Food Quality, 28: 109-120.
25. Suvanich, V., Jahncke, M.L., and Marshall, D.L. 2000. Changes selected chemival quality characteristics of channel catfish frame mince during chill and frozen storage. J. of Food. Sci., 65: 1. 24-29.
26. Woywoda, A.D., S.J., Shaw, P.J., Ke, and Burns, B.G. 1986. Recommended laboratory methods for assessment of fish quality. Canadian technical report of fisheries and aquatic sciences, No. 1448: 73-82.

J. Agric. Sci. Natur. Resour., Vol. 16(2), 2009
www.jasnr.info
www.sid.ir
www.magiran.com/jasnr

Antioxidant activity of citric acid on Persian sturgeon (*Acipenser persicus*) fillets quality during 6 month frozen storage

***H. Rostamzad[1], B. Shabanpour[2], M. Kashani Nejad[3] and A. Shabani[2]**
[1]M.Sc. Student, Dept. of fisheries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,
[2]Assistant Prof., Dept. of Fisheries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,
[3]Assistant Prof., Dept. of Food Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Abstract

In this study, the effect of antioxidant activity of citric acid (0.5%) on lipid stability in Persian sturgeon fillets (*Acipenser persicus*) was studied. Fish fillets were immersed in citric acid 0.5% for 5 minutes, and then packed. Samples after freezing at -40ºC kept frozen at -18ºC up to 6 months. Experiments were carried out at months 0, 1, 3 and 6 of storage on frozen fillets. Antioxidant Effect on delaying lipid oxidation was measured by free fatty acids, Peroxide value, Thiobarbituric acid test, pH and expressible moisture assessments. The rate of oxidation in Persian sturgeon frozen fillets was decreased and delayed by using Citric acid. According to experiments in the 6th month of storage rate of FFA of the Blank control was higher (18.59g oleic fatty acid kg–1 lipids) than that of in CA treatment (9.02g oleic fatty acid kg–1 lipids). Also rate of PV and TBA of the Blank control was higher (17.94 meq oxygen kg–1 lipids and 2.54 mg malondialdehyde kg–1 flesh muscle) than those of in CA treatment (10.78 meq oxygen kg–1 lipids and 1.23 mg malondialdehyde kg–1 flesh muscle). Results indicate that CA treatment, in all of lipid oxidation measuring factors had significant differences with the Blank control ($P<0.05$). Thus citric acid preserves quality of product during storage and it was effective on shelf life of fillets.

Keywords: Persian sturgeon; Packaging; Oxidation; Antioxidant; Citric acid

*- Corresponding Author; Email: haniyeh_rostamzad@yahoo.com