

بررسی تاثیر پرتودهی روی ترکیبات فرار طبیعی نعنای خشک و مهاجرت کرده از بسته‌بندی به درون آن

فاطمه ودائی^a، مریم میزانی^{b*}، مسعود مشهدی اکبر بوجار^c، عباس گرامی^d

^a کارشناس ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^b دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^c دانشیار دانشکده علوم، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

^d دانشیار گروه آمار و ریاضی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۴/۲۵

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۳/۱

۵

چکیده

مقدمه: سبزی‌های خشک نظیر نعنای معمولاً بمنظور پیشگیری از آلودگی ثانویه و کاهش بار میکروبی به صورت از پیش بسته‌بندی شده پرتودهی می‌شوند. تحت تاثیر این فرایند، نوع و مقدار ترکیبات موثره فرار طبیعی محصول تغییر می‌کند و نیز در نتیجه واکنش‌های رادیولیز، یکسری یون‌ها، رادیکال‌های آزاد و مواد فرار با وزن مولکولی کم از ماده بسته‌بندی آزاد می‌شوند و به درون بسته مهاجرت و در محصول جذب می‌شوند.

مواد و روش‌ها: سبزی خشک نعنای بصورت مخلوطی از نعنای معمولی و صحرایی در کیسه‌هایی از فیلم پلیمری سه لایه پلی پروپیلنی و تحت سه دز تشعشعی ۸، ۱۰ و ۱۵ کیلوگری قرار داده شد. سپس تغییرات ایجاد شده در ترکیبات فرار طبیعی و آزاد شده از ماده بسته‌بندی توسط تکنیک تقطیر- استخراج جداسازی و با گاز کروماتوگرافی همراه با آشکارساز یونیزه کننده با شعله بررسی گردید.

یافته‌ها: ۵۹ نوع ترکیب مختلف شناسایی و در چهار گروه تفکیک شد: (۱) ترکیبات فرار طبیعی نعنای نظیر (β-myrcene, Sabinene) که در نتیجه پرتودهی بطور کامل از بین رفتند. (۲) ترکیباتی از مواد طبیعی نعنای که مقدارشان با افزایش دز پرتودهی افزایش یافت (نظیر cis-jasmone, Trans sabinene hydrate). (۳) ترکیبات فرار طبیعی که در دزهای پایین لطمه ندیده ولی در ۱۵ کیلوگری از بین رفته اند و (۴) ترکیبات شیمیایی فرار حاصل از ماده بسته‌بندی پلیمری (نظیر tert-butyl benzene) که به درون بسته مهاجرت کردند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که ترکیبات طبیعی موجود در نعنای معمولی، به پرتودهی حساس‌تر می‌باشند و بمنظور حفظ کیفیت و ایمنی سبزی‌های خشک بسته‌بندی و پرتو داده شده ضروری است از حداکثر دز ۸ کیلوگری و گونه‌های مقاوم‌تر نظیر نعنای صحرایی بسته‌بندی شده در پلیمرهای مقاوم نظیر پلی اتیلن ترفتالات استفاده گردد.

واژه‌های کلیدی: پرتودهی، گاز کروماتوگرافی، مهاجرت، نعنای خشک بسته بندی شده

مقدمه

امروزه سبزی خشک نعناع با دارا بودن ترکیبات موثره فرار طبیعی به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل عطر و طعمی طبیعی در گروه ادویه‌ها و سبزی‌های خشک در ایران و جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این، این ترکیبات در گونه‌های مختلف آن شامل نعناع معمولی^۱ و صحرائی^۲ با فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی، ویژگی‌های عملکردی این گیاه را آشکار می‌سازد که نمونه‌هایی از مهم‌ترین این ترکیبات فرار طبیعی به ترتیب در نعناع معمولی Carvone و Limonene و در نعناع صحرائی Menthol و Isomenthone می‌باشند (Kizil *et al.*, 2010; Antal *et al.*, 2011). بر اساس بررسی وضعیت پرتودهی مواد غذایی در جهان در سال ۲۰۰۵، گروه ادویه جات و سبزیجات خشک به عنوان مهم‌ترین گروه در نظر گرفته شد که تقریباً نیمی از مواد غذایی پرتودیده را به خود اختصاص داده‌اند (Kume *et al.*, 2009). در ایران نیز طبق آخرین آمار سازمان انرژی اتمی در سال ۱۳۹۰ مشخص شده است که ۸۵٪ از محصولات غذایی پرتودیده مربوط به این گروه می‌باشد (بی‌نام، ۱۳۹۰). این گروه از مواد غذایی معمولاً به منظور کاهش بار میکروبی و پیشگیری از آلودگی ثانویه، به صورت از پیش بسته‌بندی شده پرتودهی می‌شوند (ASTM, 2004). طبق گزارش کمیته‌ها و سازمان‌های ملی و بین‌المللی از جمله موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، WHO، FAO، Codex و FDA پرتودهی مواد غذایی تا دز میانگین ۱۰ کیلوگری^۳ مجاز است و خطرات ویژه سمیت زایی و مشکلات تغذیه‌ای و میکروبیولوژیکی را آشکار نمی‌سازد (George *et al.*, 2007). تحت تاثیر پرتودهی، نوع و مقدار ترکیبات موثره فرار طبیعی موجود در نعناع خشک تغییر می‌کند به طوری که در مواردی ممکن است کاهش و یا تخریب کامل این ترکیبات فرار طبیعی، منجر به افت قابلیت‌های عملکردی گیاه نیز گردد. همچنین، پرتودهی با ایجاد یکسری تغییرات فیزیکی و شیمیایی در ساختار پلیمر از جمله شکستگی و ایجاد اتصالات عرضی به طور همزمان در زنجیره‌های پلیمری و واکنش‌های رادیکالی منجر به تشکیل یکسری رادیکال‌های

بررسی تاثیر پرتودهی روی ترکیبات فرار طبیعی نعناع خشک

آزاد، یون‌ها و مواد فرار با وزن مولکولی کم می‌شود که از ماده پلیمری بسته‌بندی آزاد شده و به درون بسته مهاجرت کرده و در محصول جذب می‌شوند (Riganakos *et al.*, 1999). اهمیت مهاجرت به عنوان پدیده انتقال جرم مواد از بسته‌بندی به ماده غذایی، بیشتر از جنبه‌های ایمنی و کیفیت ماده غذایی مد نظر می‌باشد (Silva *et al.*, 2008). در ارتباط با بحث پدیده مهاجرت به درون محصولات غذایی خشک، در ابتدا فرض بر این بود که بدون تماس نزدیک با فاز مایع غذایی پتانسیل مهاجرت به مواد غذایی خشک ناچیز است اما تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر، وقوع این پدیده را تأیید و توجه به آن را یک موضوع جدی در دنیا مطرح کرده است (Reinas *et al.*, 2012; Schwoppe and Reid, 1988; Silva *et al.*, 2008; Bradley, 2002).

تحقیقات در زمینه بررسی این پدیده در دو دسته انجام شده است: دسته اول بر روی خود محصول غذایی و دسته دوم روی سیمولنت^۴ یا ماده مشابه غذایی که هر کدام دارای مزایا و معایبی است. مطالعات بر روی ماده غذایی این حسن را دارد که نتایج بدست آمده قابل انطباق با خود محصول است اما معمولاً به دلیل ماهیت گوناگون و پیچیده مواد غذایی، مشکلات زیادی در آنالیز و تعیین ترکیبات مهاجرت کرده به ماده غذایی وجود دارد که این مساله امکان استفاده از مشابه‌های غذایی را فراهم نموده است (Figge, 1980). پیرامون اهمیت مطالب ذکر شده نیز مطالعاتی در گذشته صورت پذیرفته است. Riganakos و همکاران در سال ۱۹۹۹ تاثیرات پرتو یونیزه کننده (۵، ۲۰ و ۱۰۰ کیلوگری) را بر روی خصوصیات مواد بسته‌بندی انعطاف پذیر تک لایه و چند لایه مورد مطالعه قرار دادند، نتایج نشان داد که در همه نمونه‌ها با افزایش دز تشعشعی، میزان ترکیبات فرار نیز افزایش یافت، ضمن اینکه مشخص شد محصولات اولیه و ثانویه اکسیداسیون شکل گرفته، می‌توانند خصوصیات ارگانولپتیک و مدت ماندگاری ماده غذایی بسته‌بندی شده را تحت تاثیر قرار دهند (Riganakos *et al.*, 1999). Stoffers و همکاران در سال ۲۰۰۴ تاثیرات اشعه یونیزه کننده بر روی پلیمرها و افزودنی‌های پلیمر را بررسی نمودند، شواهد به دست آمده

¹ Spearmint (*Mentha spicata*)

³ Kilo Gray (KGY)

² Peppermint (*Mentha piperita*)

⁴ Simulant

مواد و روش ها

- مواد

در این مطالعه مخلوط خشک تجاری دو گونه نعنای (نعناع معمولی و صحرایی) که در گروه انواع سبزیجات خشک پرتودهی شده در ایران قرار دارد، مورد بررسی قرار گرفت. بسته‌بندی مورد استفاده، سه لایه^۱ BOPP/PET/ CPP با ضخامت کل ۵۸-۵۹ میکرون (لایه بیرونی (BOPP) با ضخامت ۲۰ میکرون، لایه میانی (PET) با ضخامت ۱۲ میکرون و لایه داخلی (CPP) با ضخامت ۲۵ میکرون) لامینه شده بوسیله چسب پلی اورتان از شرکت تولیدی پلاستیک ماشین الوان تهیه گردید.

- شرایط پرتودهی

پرتودهی نمونه‌ها توسط راکتور پرتو گاما (گاما سل ۲۲۰) از کشور کانادا در ابعاد آزمایشگاهی و در بخش پرتو گاما سازمان انرژی اتمی انجام گرفت. پرتودهی در سه دز تشعشی ۸، ۱۰ و ۱۵ کیلوگری با منبع کبالت ۶۰ و با سرعت دز ۳/۴۸ گری بر ثانیه^۲ در شرایط حضور هوا و دمای اتاق انجام شد. این شرایط معمولاً به طور تجاری برای پرتودهی سبزیجات خشک از پیش بسته بندی شده انتخاب می‌شوند (ASTM, 2004; Mizani et al., 2012).

- روش آزمون مهاجرت

بر اساس مصوبه BS EN 13130-1 روش استاندارد انگلیسی، در بسته‌بندی کیسه‌ای به ازای هر ۲۰۰ سانتی‌متر مربع سطح موثر تماس، ۱۰۰ گرم نمونه باید موجود باشد (BSI, 2004). در این تحقیق بمنظور ایجاد حداکثر تماس بین بسته و محصول و به حداقل رسانیدن فضای آزاد داخل بسته، کیسه‌هایی در ابعاد ۴×۶ cm²، توسط دستگاه دوخت حرارتی آماده گردید و در هر کیسه سه گرم از سبزی خشک نعنای بسته بندی شد. بسته بندی های تهیه شده در دزهای فوق الذکر پرتودهی شدند. شرایط آزمون مهاجرت برای محصولاتی که در دمای محیط نگهداری می شوند نظیر سبزیجات خشک، مطابق با استاندارد اتحادیه اروپا (EEC) به مدت ۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد اجرا شد (Simoneau, 2009). علاوه بر این، ترکیبات آزاد شده از ماده بسته‌بندی پرتوندیده و همبندطور محصول بدون

نشان داد که پلیمرها با در معرض قرارگیری به اشعه کاملاً پایدار نمی‌مانند و تغییر غلظت‌های اولیه افزودنی‌ها می‌تواند رفتار مهاجرت را تحت تاثیر قرار دهد (Stoffers et al., 2004). Chytiri و همکاران در سال ۲۰۰۸ تاثیرات اشعه گاما (۵-۶۰ KGy) بر روی فیلم‌های چند لایه بسته بندی مواد غذایی شامل یک لایه میانی LDPE بازیافتی را در تماس با سیمولنت غذایی مورد بررسی قرار دادند، محصولات رادیولیز شامل هیدروکربن‌ها، الکل، ترکیبات کربونیل و کربوکسیلیک اسیدها شناسایی شدند که احتمالاً از لایه داخلی منشا گرفته بودند (Chytiri et al., 2008). Gyawali و همکاران ترکیبات فرار نمونه‌های کنترل و پرتودیده در نوعی پیاز خشک شده را شناسایی کردند، مقایسه مقادیر نسبی گروه‌های ترکیبات فرار تاثیر پرتودهی را به طور واضح نشان داد (Gyawali et al., 2006). Silva و همکاران در سال ۲۰۰۸ انتقال جرم سه مدل مهاجرت کننده را از فیلم LDPE به مواد غذایی برنج و آرد گندم بررسی و پارامترهای موثر بر کینتیک مهاجرت به مواد غذایی را مطالعه نمودند (Silva et al., 2008). Reinas و همکاران در سال ۲۰۱۲ کینتیک مهاجرت دو آنتی اکسیدان را به برنج و مشابه غذایی تینکس با هم مقایسه کردند، نتایج به دست آمده نشان داد که مهاجرت به تینکس در مقایسه با ماده غذایی بیشتر بوده است (Reinas et al., 2012). Mizani و همکاران در سال ۲۰۱۲ به بررسی ترکیبات فرار تولید شده ناشی از پرتودهی گاما (۸، ۱۰ و ۱۵ کیلوگری) در دو نوع فیلم پلیمری چند لایه انعطاف پذیر مورد استفاده در بسته‌بندی ادویه‌جات پرداختند و از کربن فعال به عنوان سیمولنت غذایی جامد استفاده شد، نتایج تحقیق نشان داد که ترکیبات سمی مهاجرت کرده از میان هر دو نوع فیلم می‌توانند ناشی از تجزیه افزودنی‌های فرموله شده در چسب بسته‌بندی و لایه‌های در تماس مستقیم با ماده غذایی باشند (Mizani et al., 2012).

هدف از این تحقیق بررسی نحوه تاثیر سه دز تشعشی مختلف و متداول پرتودهی سبزیجات خشک (نعناع) بسته‌بندی شده بر روی ترکیبات فرار طبیعی محصول و همچنین انواع ترکیباتی که از ماده پلیمری بسته‌بندی بدون بسته مهاجرت می‌کنند، می‌باشد.

¹ Biaxially oriented polypropylene/polyethylene terephthalate /cast polypropylene

² Gy/Sec

بسته‌بندی (درون پلیت‌های شیشه‌ای) پرتودیده و پرتودیده در سه دز تشعشعی تحت شرایط مشابه مورد آزمون قرار گرفتند (Mizani et al., 2012).

- استخراج ترکیبات فرار از سبزی خشک نعنای

ترکیبات فرار در نمونه‌های نعنای خشک به روش تقطیر آبی با استفاده از دستگاه کلونجر (حجمی/وزنی)^۱ در مدت ۴-۵ ساعت استخراج گردید و عصاره حاصله به روش گاز کروماتوگرافی آنالیز شد (Kizil et al., 2010).

- شرایط آزمون گاز کروماتوگرافی

جهت بررسی اجزاء اسانس نعنای از دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل Hewlett-Packard 6890 دارای سمپلر اتوماتیک AOC-20i همراه با آشکارساز یونیزاسیون توسط شعله (FID) استفاده شد. ستون مورد استفاده به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر با ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر، حاوی ۱۰۰٪ دی متیل پلی سیلوکسان می‌باشد که تحت اختلاف پتانسیل ۷۰ الکترون ولت قرار دارد. فاز متحرک آن گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد است که با سرعت ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه حرکت می‌کند و حجم تزریق ۰/۵ میکرولیتر می‌باشد. درجه حرارت تزریق کننده ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد است و حرارت منبع یونی ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. درجه حرارت آن از ۱۱۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش در دقیقه برنامه‌ریزی شده است، سپس با نسبت ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد، تا بعد از ۹ دقیقه به صورت ایزو ترم به ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد برسد. پیک‌های خروجی مواد بر اساس زمان بازداری استانداردها مورد شناسائی قرار گرفته‌اند (Adams, 2007).

- تجزیه و تحلیل آماری

در این تحقیق کلیه آزمون‌ها در سه تکرار انجام شد. به منظور تجزیه و تحلیل آماری نتایج به دست آمده، از نرم‌افزار MINITAB 16 استفاده گردید و تجزیه و تحلیل‌ها منطبق با طرح کاملاً تصادفی متعادل یک عامله صورت پذیرفت.

یافته‌ها

جدول ۱ نتایج به دست آمده از آنالیز کیفی ترکیبات فرار در نمونه‌های نعنای خشک شاهد و پرتودیده در سه دز تشعشعی ۸، ۱۰ و ۱۵ کیلوگری را نشان می‌دهد. ۵۹ ترکیب مختلف تحت تاثیر دزهای مختلف شناسایی شدند که در هر ردیف، میزان جذب نسبی این ترکیبات با توجه به زمان بازداری مربوطه با هم مقایسه گردیده است. علاوه بر این نمونه‌هایی از کروماتوگرام‌های به دست آمده از نعنای شاهد (بدون پرتودهی) درون بسته‌بندی سه لایه (a) و نعنای پرتودیده در دز ۸ کیلوگری درون بسته‌بندی سه لایه (b) نشان داده شده است (شکل ۱).

بحث

بطور کلی ترکیبات فرار طبیعی نعنای، عوامل موثره عطر و طعم همراه با خواص ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی می‌باشند و در واقع مهم‌ترین ویژگی سبزیجات خشک محسوب می‌شوند اما ملاحظه می‌گردد که با پرتودهی در سه دز مختلف بطور نسبی لطمه دیده و یا بطور کامل از بین می‌روند، به عنوان مثال از آنجایی که Eucalyptol نسبت به اشعه بسیار حساس بوده، تحت تاثیر سه دز تشعشعی به‌طور کامل تخریب شده است که این مساله لزوم انتخاب دز مناسب تشعشعی را حائز اهمیت می‌سازد. در این تحقیق از ۵۹ ترکیب شناسایی شده، ۳۷ نوع آن جز ترکیبات فرار طبیعی نعنای بودند که تحت تاثیر پرتودهی دچار تغییر شده‌اند. تاکنون ترکیبات معطره و فرار طبیعی موجود در گونه‌های مختلف نعنای بصورت تازه و یا خشک شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است (Kizil et al., 2010; Verma et al., 2010). بر اساس نتایج این تحقیقات، ترکیبات شناسایی شده در تحقیق حاضر را می‌توان در چهار گروه ذیل طبقه‌بندی و مورد بررسی قرار داد:

(۱) ترکیبات فرار طبیعی نعنای که تحت سه دز تشعشعی به‌طور کامل از بین رفتند، مانند Sabinene، β -Myrcene، γ -Terpinene، Carvacrol و β -Farnesene. این ترکیبات با خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی مقدارشان به ویژه در نعنای معمولی معمولاً بیشتر است (Kizil et al., 2010). طبق جدول ۱ ملاحظه

¹ (v/w)

جدول ۱- تاثیر فرآیند پرتودهی (۸، ۱۰، و ۱۵ کیلوگری) بر ترکیبات فرار طبیعی و آزاد شده از بسته بندی پلی پروپیلنی BOPP/PET/ CPP به داخل محصول نعنای خشک

نوع ترکیب	میزان دز تشعشعی (کیلوگری) ^۱				زمان بازداری (دقیقه)
	۱۰	۸	۶	۴	
3-ethylheptane	۴/۸۴ ^a	۳/۴۰ ^b	۲/۲۰ ^c	۰/۰۰ ^d	۸/۷۱
α - Thujene	۲/۵۴ ^a	۲/۵۴ ^a	۲/۵۰ ^a	۲/۵۴ ^a	۱۰/۵۸
Tetramethyl-heptane	۷/۸۰ ^a	۶/۰۰ ^b	۳/۳۰ ^c	۰/۰۰ ^d	۱۰/۷۰
Pinene	۲/۸۰ ^b	۳/۱۰ ^{ab}	۳/۸۰ ^a	۳/۳۰ ^{ab}	۱۰/۹۷
Camphene	۳/۱۰ ^c	۴/۰۰ ^{bc}	۴/۴۷ ^b	۶/۵۰ ^a	۱۱/۴۵
Sabinene	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۲/۶۰ ^a	۱۲/۳۹
Laevo-beta-pinene	۲/۰۰ ^b	۳/۰۰ ^a	۳/۳۰ ^a	۲/۲۰ ^b	۱۲/۵۱
1-Octen-3-ol	۰/۰۰ ^c	۲/۰۰ ^b	۲/۰۷ ^b	۲/۹۰ ^a	۱۲/۷۰
3-Hexenyl acetate	۷/۲۰ ^a	۵/۵۴ ^b	۳/۷۴ ^c	۰/۰۰ ^d	۱۲/۹۷
beta Myrcene	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۲/۵۰ ^a	۱۳/۳۱
Alfa Phellandrene	۳/۰۷ ^a	۴/۱۰ ^a	۴/۰۰ ^a	۳/۲۰ ^a	۱۳/۶۶
Methyloctyl ether	۶/۸۷ ^a	۶/۰۰ ^a	۳/۲۰ ^b	۰/۰۰ ^c	۱۳/۸۰
Tert-butylbenzene	۵/۸۰ ^a	۳/۲۰ ^b	۰/۰۰ ^c	۰/۰۰ ^c	۱۳/۹۷
p-Cymene	۲/۶۷ ^c	۳/۳۰ ^{bc}	۵/۷۰ ^a	۴/۱۰ ^b	۱۴/۴۹
Eucalyptol	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۹/۵۰ ^a	۱۴/۸۰
Limonene	۰/۰۰ ^c	۲/۵۴ ^b	۲/۵۷ ^b	۳/۵۰ ^a	۱۴/۹۹
Cineole	۲/۵۴ ^b	۳/۱۰ ^b	۳/۳۰ ^b	۵/۸۰ ^a	۱۵/۲۹
Octanal	۶/۹۰ ^a	۴/۹۰ ^b	۳/۶۰ ^c	۰/۰۰ ^d	۱۵/۵۰
4-isopropyl-1-methyl-cyclohexen-ol	۷/۸۰ ^a	۴/۵۰ ^b	۴/۷۰ ^b	۰/۰۰ ^c	۱۵/۷۵
γ - Terpinene	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۲/۲۰ ^a	۱۶/۲۶
Trans-Sabinene hydrate	۹/۹۰ ^a	۵/۵۰ ^b	۳/۶۰ ^c	۰/۰۰ ^d	۱۶/۴۸
Terpinolene	۲/۴۰ ^b	۳/۵۰ ^b	۳/۵۰ ^b	۵/۸۰ ^a	۱۷/۷۰
Linalool	۴/۰۰ ^a	۴/۰۰ ^a	۴/۳۰ ^a	۴/۵۰ ^a	۱۸/۰۸
p-menth-2-en-1-ol	۹/۸۴ ^a	۷/۱۰ ^b	۴/۸۰ ^c	۰/۰۰ ^d	۱۸/۸۰
Isopulegol	۶/۶۴ ^a	۳/۵۴ ^b	۲/۵۴ ^c	۰/۰۰ ^d	۱۹/۹۰
Menthone	۷/۰۰ ^b	۷/۶۰ ^b	۸/۸۰ ^b	۱۳/۴۴ ^a	۲۰/۱۵
Isomenthone	۰/۰۰ ^d	۳/۰۴ ^c	۵/۰۰ ^b	۶/۸۴ ^a	۲۰/۵۵
Unidentified	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۴/۰۰ ^a	۳/۹۷ ^a	۲۰/۸۱
Menthofuran	۲/۸۰ ^b	۴/۵۰ ^a	۴/۶۰ ^a	۵/۵۰ ^a	۲۰/۹۶
Neomenthol	۲/۰۰ ^c	۲/۹۰ ^{bc}	۳/۷۰ ^b	۵/۸۴ ^a	۲۱/۰۵
4-Terpinenol	۰/۰۰ ^b	۰/۰۰ ^b	۶/۵۴ ^a	۷/۷۴ ^a	۲۱/۱۴
Lavandulol	۳/۵۰ ^a	۳/۸۰ ^a	۴/۱۴ ^a	۳/۹۰ ^a	۲۱/۲۰
Menthol	۰/۰۰ ^d	۵/۴۰ ^c	۱۴/۱۰ ^b	۱۷/۸۰ ^a	۲۱/۳۰
Neoisomenthol	۲/۵۰ ^c	۲/۹۰ ^{bc}	۳/۶۷ ^b	۵/۸۰ ^a	۲۱/۴۱
Neiso(iso) pulegol	۰/۰۰ ^c	۲/۲۴ ^b	۲/۸۰ ^b	۳/۹۰ ^a	۲۱/۵۴
Octyl acetate	۸/۸۰ ^a	۷/۳۰ ^a	۳/۹۴ ^b	۰/۰۰ ^c	۲۱/۶۰
Myrtenal	۴/۰۰ ^b	۶/۰۰ ^a	۶/۹۰ ^a	۶/۱۴ ^a	۲۱/۷۹
α -Terpineol	۰/۰۰ ^c	۲/۱۰ ^b	۳/۰۰ ^a	۳/۲۷ ^a	۲۱/۹۲
p-Menth-8-en-2-ol	۲/۵۰ ^b	۳/۳۰ ^b	۵/۱۰ ^a	۵/۷۰ ^a	۲۲/۲۸
Unidentified	۹/۸۴ ^a	۶/۹۷ ^b	۳/۹۷ ^c	۰/۰۰ ^d	۲۲/۴۹
p-Mentha-6,8-dien-2-ol	۹/۸۴ ^a	۷/۱۰ ^b	۴/۰۰ ^c	۰/۰۰ ^d	۲۲/۹۵
1-Hydroxy-2-propanone	۶/۱۴ ^a	۲/۷۰ ^b	۰/۰۰ ^c	۰/۰۰ ^c	۲۳/۳۹
Pulegone	۰/۰۰ ^c	۰/۰۰ ^c	۴/۲۰ ^b	۶/۹۰ ^a	۲۳/۷۸

^۱ مقادیر میانگین Relative Abundance گزارش شده است و ارقام با حروف فوقانی متفاوت نشان دهنده اختلاف معنادار ($P < 0.05$) در نتایج هر ردیف می باشد.

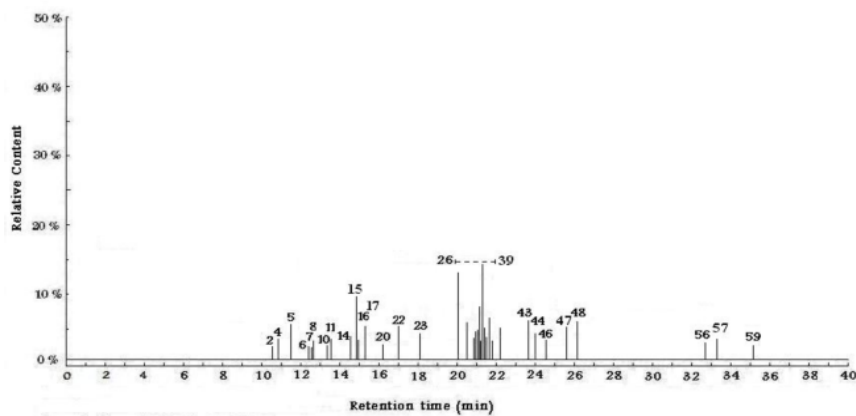
بررسی تاثیر پرتودهی روی ترکیبات فرار طبیعی نعنای خشک

ادامه جدول ۱- تاثیر فرآیند پرتودهی (۸، ۱۰، ۱۵ کیلوگرمی) بر ترکیبات فرار طبیعی و آزاد شده از بسته بندی پلی پروپیلنی BOPP/PET/CPP به داخل محصول نعنای خشک

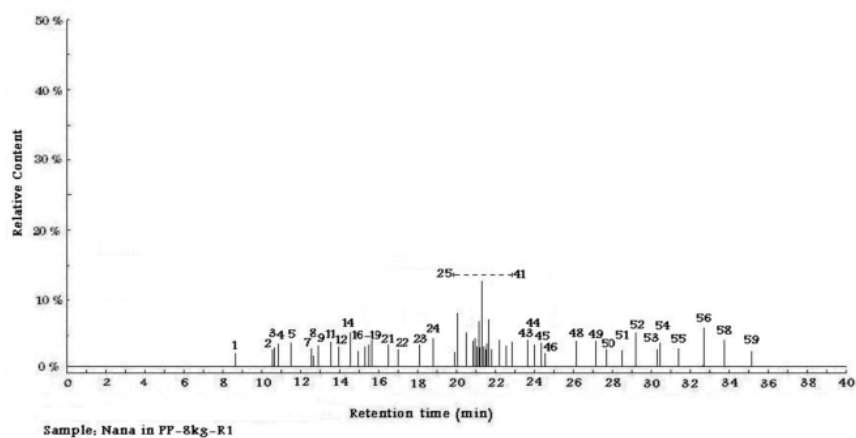
نوع ترکیب	میزان دز تشعشعی (کیلوگرمی) ^۱				زمان بازداری (دقیقه)
	۱۵	۱۰	۸	۰	
Carvone	۲/۲۴ ^c	۳/۰ ^{bc}	۳/۸ ^{ab}	۴/۵ ^a	۲۴/۰۵
Decanol	۷/۰۴ ^a	۵/۲۷ ^b	۴/۰۴ ^c	۰/۰ ^d	۲۴/۲۸
Borneol	۲/۰ ^b	۲/۲۷ ^b	۲/۸ ^b	۳/۶۷ ^a	۲۴/۶۶
Carvacrol	۰/۰ ^b	۰/۰ ^b	۰/۰ ^b	۵/۵ ^a	۲۵/۶۴
Unidentified	۲/۵ ^b	۳/۱ ^b	۵/۱ ^a	۵/۷ ^a	۲۶/۱۹
Carveol acetate	۷/۰۴ ^a	۶/۹۷ ^a	۴/۲ ^b	۰/۰ ^c	۲۷/۱۵
beta Bourbonene	۲/۵ ^a	۲/۷ ^a	۲/۶۷ ^a	۲/۶۴ ^a	۲۷/۷۸
2,2-Dimethyl propanoic acid	۶/۷۷ ^a	۵/۴۷ ^b	۲/۸ ^c	۰/۰ ^d	۲۸/۴۱
Cis-Jasmone	۷/۹ ^a	۷/۱ ^a	۴/۸۴ ^b	۰/۰ ^c	۲۹/۱۷
Caryophyllen oxide	۶/۷۴ ^a	۳/۵۴ ^b	۲/۴۷ ^c	۰/۰ ^d	۳۰/۲۶
n-Hexadecane	۷/۳۳ ^a	۵/۶ ^b	۳/۷۴ ^c	۰/۰ ^d	۳۰/۴۷
4-OH-4-meth-2-pentanone	۸/۰ ^a	۵/۸ ^b	۳/۱ ^c	۰/۰ ^d	۳۱/۳۲
β- Caryophyllene	۲/۵۷ ^a	۳/۵۴ ^a	۴/۶۷ ^a	۴/۳ ^a	۳۲/۷۵
β-Farnesene	۰/۰ ^b	۰/۰ ^b	۰/۰ ^b	۴/۰۴ ^a	۳۳/۳۸
β-Cubebene	۷/۱۷ ^a	۶/۱۷ ^a	۴/۱۴ ^b	۰/۰ ^c	۳۳/۸۸
Spathulenol	۰/۰ ^b	۰/۰ ^b	۲/۵۷ ^a	۲/۳۷ ^a	۳۵/۱۵

مقادیر میانگین Relative Abundance گزارش شده است و ارقام با حروف فوقانی متفاوت نشان دهنده اختلاف معنادار ($P < 0.05$) در نتایج هر ردیف می باشد.

(a)



(b)



شکل ۱- کروماتوگرام های به دست آمده از (a) نعنای شاهد (بدون پرتودهی) درون بسته بندی سه لایه و (b) نعنای پرتودیده در دز ۸ کیلوگرمی درون بسته بندی سه لایه

می‌گردد که پرتودهی در سه دز تشعشعی با کاهش معنادار این ترکیبات در مقایسه با نمونه شاهد همراه بوده است.

۲) ترکیبات فرار طبیعی نعنای که میزان جذب نسبی آن‌ها با افزایش دز تشعشعی به مراتب افزایش یافت، مانند β -Cis jasmone، Trans-sabinene hydrate، cubebene این ترکیبات موجود در دو گونه نعنای (Cis jasmone و β -cubebene عموماً در نعنای معمولی و Trans-sabinene hydrate از ترکیبات فرار طبیعی نعنای صحرایی) نیز دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی می‌باشند (Kizil *et al.*, 2010). مطابق با جدول ۱ برای ترکیبات Cis jasmone، β -cubebene و Carveol acetate افزایش معناداری با پرتودهی در سه دز تشعشعی در مقایسه با نمونه شاهد مشاهده می‌شود و در نمونه‌های پرتودیده، بین دز ۸ کیلوگری با دزهای ۱۰ و ۱۵ کیلوگری اختلاف معنادار است در صورتی که پرتودهی در دزهای بالاتر از ۸ کیلوگری اختلاف معنادار بین نمونه‌ها ایجاد نکرده است. همچنین در مورد سایر ترکیبات این گروه تفاوت‌ها بین نمونه‌های شاهد و پرتودیده معنادار مشاهده می‌شود.

۳) ترکیباتی در دزهای پائین تشعشعی باقی ماندند اما در دز بالای ۱۵ کیلوگری از بین رفتند، مانند 1-Octen-3-ol، Limonene، Isomenthone و Menthol. طبق جدول ۱ ملاحظه می‌گردد که در مورد ترکیبات 1-Octen-3-ol و Limonene (iso) pulegol تفاوت‌ها بین نمونه‌های پرتودیده در دز ۸ و ۱۰ کیلوگری اختلاف غیرمعنادار مشاهده می‌شود. برای ترکیب α -Terpineol به جز نمونه شاهد با پرتودیده در دز ۸ کیلوگری، در سایر موارد تفاوت معنادار بوده است. همچنین مقدار غلظت ترکیبات Isomenthone و Menthol با پرتودهی در سه دز تشعشعی در مقایسه با نمونه شاهد به میزان معناداری کاهش یافته است.

نتایج نشان داد که ترکیبات طبیعی نعنای معمولی نسبت به نعنای صحرایی به پرتودهی حساس‌تر بودند. مهم‌ترین ترکیبات ضد میکروبی این گونه مانند Carveol و Limonene به ترتیب تا ۵۰ و ۱۰۰٪ در دز ۱۵ کیلوگری از بین رفتند. Isomenthone و Menthol از ترکیبات فرار نعنای صحرایی با فعالیت آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی به ویژه در دزهای بالا تخریب شدند (Kizil *et al.*, 2010).

در بین سایر ترکیبات جدول ۱، برای ترکیبات α -Lavandulol، Alfa Phellandrene، Tujene و β -Bourbonene و β -Caryophyllene تفاوت‌ها غیرمعنادار مشاهده می‌شود. در مورد ترکیب Laevo-beta-pinene پرتودهی در دزهای ۸ و ۱۰ کیلوگری در مقایسه با نمونه شاهد اختلاف معنادار را سبب شده است. برای Camphene پرتودهی در سه دز تشعشعی در مقایسه با نمونه شاهد با کاهش معنادار همراه بوده است. دز ۱۰ کیلوگری با نمونه شاهد و پرتودیده در ۱۵ کیلوگری در ترکیب p-Cymene اختلاف غیرمعنادار دارند. ترکیبات Cineole، Terpinolene، Menthone و Borneol با افزایش در دز تشعشعی بطور غیرمعناداری کاهش یافته‌اند. در Linalool تفاوت‌ها غیرمعنادار مشاهده می‌شود. در ترکیب Menthofuran تنها دز ۱۵ کیلوگری با کاهش معنادار رو به رو بوده است. در بین دزهای مختلف تشعشعی، دز ۸ و ۱۵ کیلوگری در ترکیب Pinene، Neomenthol و Neoisomenthol با هم اختلاف معنادار دارند. برای ترکیبات 4-Terpinenol، p-Menth-8-en-2-ol، Carvone و Spathulenol نمونه شاهد با دز ۸ و دزهای ۱۰ با ۱۵ کیلوگری تفاوت غیرمعنادار را نشان می‌دهند. در مورد Myrtenal، تنها دز ۱۵ کیلوگری با شاهد تفاوت معنادار دارد. در ترکیب Pulegone نیز به جز دزهای ۱۰ با ۱۵ کیلوگری، تفاوت‌ها معنادار مشاهده می‌شود.

۴) ترکیبات متعلق به گروه‌های مختلف شیمیایی از جمله هیدروکربن‌های خطی، هیدروکربن‌های اشباع و غیر اشباع، آلدئید، کتون، الکل، استر، ترکیبات آروماتیک و اسیدهای آلی که از ماده پلیمری بسته بندی آزاد شده، به درون بسته مهاجرت کرده و در محصول جذب شده است. مطابق با جدول ۱ ملاحظه می‌شود که میزان جذب نسبی ترکیبات این گروه با افزایش در دز تشعشعی، افزایش یافته است. در مورد ترکیبات 3-ethylheptane، Tetramethyl-heptane 3-hexenyl acetate، Decanol، Octanal، 2,2-dimethylpropanoic acid، Caryophyllen oxide، n-Hexadecane و 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone بین کلیه نمونه‌های شاهد و پرتودیده اختلاف معنادار وجود دارد. برای ترکیبات Tert-butylbenzene و 1-Hydroxy-2-

ترکیبات شیمیایی از راه‌های مختلف استنشاق بخار ترکیب، خوردن ماده، تماس پوستی و چشمی امکان‌پذیر است که می‌تواند تحریک چشم‌ها، پوست، دستگاه تنفسی و بروز علائم ویژه را به دنبال داشته باشد و یا به لحاظ تاثیرات ماده بر روی رشد و باروری، جهش‌زایی، سرطان‌زایی و سایر زمینه‌ها مد نظر قرار گیرند (ATSDR, 1999).

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق نشان داد که کاربرد دزهای مختلف تشعشعی بر نوع و میزان ترکیبات مهاجرت‌کننده تاثیرگذار است. بنابراین به منظور حفظ کیفیت عملگرایی و نیز ایمنی نعنای خشک از پیش بسته‌بندی شده پرتودیده، دز فرآوری نباید از ۸ کیلوگری تجاوز کند. همچنین با توجه به گسترش مصرف این جنس از بسته‌بندی‌ها و حضور ترکیبات شیمیایی خارجی، هوشیاری مصرف‌کنندگان و تولیدکنندگان به لحاظ سمیت زایی این ترکیبات باید مد نظر قرار گیرد و بسته‌بندی گونه‌های مقاوم تر نعنای مانند نعنای صحرائی در بسته بندی پلیمری با حساسیت کمتر به پرتودهی نظیر پلی اتیلن ترفتالات صورت پذیرد.

سپاسگزاری

در پایان از سازمان انرژی اتمی ایران به سبب همکاری در زمینه پرتودهی نمونه‌ها و همین‌طور شرکت تولیدی پلاستیک ماشین الوان جهت تهیه جنس بسته‌بندی مورد استفاده در این تحقیق تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

- بی نام. (۱۳۹۰). سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشکده کاربرد پرتوها، آزمایشگاه مواد غذایی.
- Adams, R. P. (2007). Identification of essential oil components by Gas Allured publishing Corporation. IL, USA., ISBN-10: 1932633219.
- Antal, T., Figiel, A., Kerekes, B. & Sikolya, L. (2011). Effect of drying methods on the quality of the essential oil of spearmint leaves (*Mentha spicata* L.). *Drying Technology*, 29, 1836-1844.

propanone پرتودهی در دزهای بالاتر از ۸ کیلوگری با افزایش معنادار رو به رو بوده است. برای ترکیب 4-isopropyl-1-methyl-cyclohexen-ol به‌جز دزهای ۸ با ۱۰ کیلوگری، در سایر موارد اختلاف‌ها معنادار مشاهده می‌شود. همچنین در مورد ترکیبات Methyl octyl ether و Octyl acetate بین نمونه شاهد با نمونه‌های پرتودیده اختلاف معنادار است، اگرچه در دزهای ۱۰ با ۱۵ کیلوگری تفاوت‌ها غیرمعنادار می‌باشد. نمونه‌هایی از این ترکیبات مانند 1-Hydroxy-2-Propanone, 3-ethylheptane, Octanal, 2,2-dimethylpropanoic acid, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone و... در مطالعات پیشین نیز شناسایی شده‌اند (Buchalla et al., 2000; Riganakos et al., 1999). تحقیقات گذشته نشان داده است که مهاجرت این گروه‌های شیمیایی تحت تاثیر پرتودهی و واکنش‌های رادیولیز، می‌توانند خصوصیات ارگانولپتیک ماده غذایی از پیش بسته‌بندی شده را تغییر دهند و/یا به دلیل سمیت، ایمنی مصرف‌کننده را به خطر بیندازند. بنابراین به منظور کاهش این تغییرات نامطلوب، استفاده از مواد بسته بندی که حداقل ترکیبات فرار ناشی از رادیولیز را آزاد کنند، ضروری به نظر می‌رسد (Makhzumi, 1994; Riganakos et al., 1999; Buchalla et al., 2000; Chytiri et al., 2008). منشاء این ترکیبات ممکن است افزودنی‌های مورد استفاده در فرمولاسیون ماده پلیمری (پلاستیسایزرها، پایدارکننده‌ها، آنتی اکسیدان‌ها و...) باشند. به عنوان مثال Tert-butylbenzene یک آلکیل بنزن است که مهاجرت این ترکیب آروماتیک ممکن است ناشی از جوهرهای چاپ در فیلم بسته‌بندی باشد (Buchalla et al., 2000). بنزن و برخی مشتقات آن به‌عنوان محصولات حاصل از تجزیه افزودنی‌ها در فرمولاسیون پلاستیک سمی و یا سرطانزا هستند که حضور آنها در ماده غذایی می‌تواند ایمنی محصول را به خطر اندازد (Buchalla et al., 1999; Chytiri et al., 2010). مقایسه مقادیر جذب نسبی این ترکیبات در دزهای مختلف نشان می‌دهد که افزایش در دز تشعشعی منجر به افزایش آزاد سازی این ترکیبات شده است. بدین ترتیب می‌توان چنین اظهار داشت که پرتودهی در دزهای بالاتر، احتمال ابتلا به خطرات ناشی از این ترکیبات سمی را در ماده غذایی افزایش دهد. سمیت

ASTM. (2004). Standard guide for irradiation of dried spices, herbs and vegetable seasoning to control pathogens and other microorganisms. ASTM F 1885-04. West Conshohocken, PA 19428-2969, United States.

ATSDR. (1999). Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). U.S. Department of Health and Services; Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Atlanta, GA.

Bradley, E., Simoneau, C. & Raffael, B. (2002). Chemical migration into dry foodstuffs. *Food Cosmetics and Drug Packaging*, 25, 55-59.

BSI. (2004). Materials and articles in contact with foodstuffs-plastics substances subject to limitations. Part 1; BS EN 13130-1.

Buchalla, R., Boess, C. & Bogl, K. W. (1999). Characterization of volatile radiolysis products in radiation-sterilized plastics by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: screening of six medical polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 56, 353-367.

Buchalla, R., Boess, C. & Bogl, K. W. (2000). Analysis of volatile radiolysis products in gamma-irradiated LDPE and polypropylene films by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 251-269.

Chytiri, S., Goulas, A. E., Badeka, A., Riganakos, K. A., Petridis, D. & Kontominas, M. G. (2008). Determination of radiolysis products in gamma irradiated multilayer barrier food packaging films containing a middle layer of recycled LDPE. *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 1039-1045.

Chytiri, S. D., Badeka, A. V., Riganakos, K. A. & Kontominas, M. G. (2010). Radiolysis products and sensory properties of electron-beam-irradiated high-barrier food-packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene. *Food Additives and Contaminants*, 27 (4), 546-556.

Figge, K. (1980). Migration of components from plastics-packaging materials into packed goods- test methods and diffusion models. *Progress in Polymer Science*, 6, 187-252.

George, J., Kumar, R., Sajeevkumar, V. A., Sabapathy, S. N., Vajjapurkar, S. G., Kumar, D., Kchawahha, A. & Bawa, A. S. (2007). Effect of gamma-irradiation on commercial polypropylene based mono and multi-layered retortable food packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1205-1212.

Gyawali, R., Seo, H. Y., Lee, H. J., Song, H. P., Kim, D. H., Byun, M. W. & Kim, K. S. (2006). Effect of gamma-irradiation on volatile compounds of dried welsh onion (*Allium fistulosum* L.). *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 322-328.

Kisil, S., Hasimi, N., Tolan, V., Kilinc, E. & Yuksel, U. (2010). Mineral content essential oil components and biological activity of two mentha species (*M. piperita* L., *M. spicata* L.). *Turkish Journal of Field Crops*, 15(2), 148-153.

Kume, T., Futura, M., Todoriki, S., Uenoyama, N. & Kobayashi, Y. (2009). Status of food irradiation in the world. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 222-226.

Makhzoumi, Z. E. L. (1994). Effect of irradiation of polymeric packaging material on the formation of volatile compounds. In: "Food packaging and Preservation" (Ed.): Mathlouthi, M.; Chapman & Hall, 5, 88-99.

Mizani, M., Sheikh, N. & Yousefi, M. (2012). Studies on the volatile compounds generated on irradiation of flexible films for spice packaging. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 14, 1311-1319.

Reinas, I., Oliveira, J., Pereira, J., Machado, F. & Pocas, M. F. (2012). Migration of two antioxidants from packaging into a solid food and into Tenax. *Food Control*, 28, 333-337.

Riganakos, K. A., Koller, W. D., Ehlermann, D. A. E., Bauer, B & Kontominas, M. G. (1999). Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 527-540.

Schwoppe, A. D. & Reid, R. C. (1998). Migration to dry foods. *Food Additives and Contaminants*, 5, 445-454.

Silva, A. S., Freire, J. M. C., Franz, R. & Losada, P. P. (2008). Mass transport studies of model migrants within dry foodstuffs. *Journal of Cereal Science*, 48, 662-669.

Simoneau, C. (2009). Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs. EUR 23814 EN European Commission Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection.

Stoffers, N. H., Linssen, J. P. H., Franz, R. & Welle, F. (2004). Migration and sensory evaluation of irradiated polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 71, 203-206.

Verma, R. S., Rahman, L., Verma, R. K., Chauhan, A., Yadav, A. K. & Singh, A. (2010). Essential oil composition of Menthol

Mint (*Mentha arvensis*) and Peppermint (*Mentha piperita*) cultivars at different stages of plant growth from Kumaon Region of

Western Himalaya. Journal of Medicinal and Aromatic Plants, 1(1), 13-18.