التداخل بين حامض الاسكوربيك والمحتوى المائي للأكسدة الذاتية لزيت بذور عباد الشمس في اغذية النمذجة

صالح حمادي سلطان
قسم علوم الاغذية والتقانات الحياتية - كلية الزراعة والغابات – جامعة الموصل – العراق

الخلاصة

درس تاثير حامض الاسكوربك كمادة مضادة للأكسده بتراكيز مختلفة ٠.١ و ٠.٢ و ٠.٣ و ٠.٤% من وزن زيت عباد الشمس في نظام غذائي يتكون من بروتين فول الصويا المنزوع الدهن كليا وبمحتوى مائي ٥ و ١٠ و ٢٠ و ٣٠ % من نسبة البروتين. حفظت العينات في اكياس بلاستيكية شفافة مغلقة بإحكام لتحديد كمية الاوكسجين المعرضة للضوء الاعتيادي في درجة حرارة الغرفة من بداية شهر اذار الى نهاية شهر حزيران, قدر رقم البيروكسيد كدليل على تقدم الاكسدة الذاتية خلال مدة الخزن , اظهرت النتائج ان العينات المنخفضة الرطوبة (5%) قد تحددت فيها الاكسدة للاسبوعين الاولى من مدة الخزن, في حين قصرت مدة الحضانة للعينات المرتفعة الرطوبة وبتراكيز حامض الاسكوربيك ٠.٢ و ٠.٣ و ٠.٤% وبعد شهر من الخزن اظهرت جميع العينات فقدان تاثير الحامض وبجميع نسبه كمانع للاكسدة وبالمحتوى المائي المستخدم .

المقدمة

تعد قابلية الاغذية الدهنية للخزن محدودة لمدة زمنية تطول وتقصر تبعا لظروف الخزن , لعدم مقاومتها للاكسدة بواسطة الاوكسجين الجوي وبما ان معظم الاغذية الطبيعية حاوية على الماء فان جسيمات تحاط بغلاف من البروتينات او الكاربوهيدرات المدمصة مما يجعلها في حماية من مهاجمة الاوكسجين لها وفي الاغذية الجافة عموما يسهل على الاوكسجين دخول الطور الدهني مما يقلل من ثباتية الدهن في الاغذية الحاوية عليه , ويجعلها اقل ثباتية من تلك الحاوية على نسبة مرتفعة من الرطوبة , مما يحتم ان تدعم الاغذية الدهنية الجافة بمضادات الاكسدة خصوصا ان اغلب الاغذية الدهنية المصنعة تتعرض للخزن لمدة طويلة بدأ من الإنتاج وحتى الاستهلاك . ان تأخير حصول اكسدة في الدهون هي احد عوامل اطالة مدة صلاحية المادة الغذائية. وهنالك توجه في السنوات الاخيرة نحو استعمال المواد الطبيعية بدلا من مضادات الاكسدة الصناعية, (Abramovic و Abram , ٢٠٠٦) , اذ ان بعض هذه المواد هي من مكونات الغذاء نفسه ومنها حامض الاسكوربيك , فأن تاثير حامض الاسكوربيك كمانع للأكسدة معروف ومثبت وذلك لتفاعله مع الاوكسجين الجوي مما يقلل من جاهزيته وكذلك يعد كاسحا للمعادن المساعدة على الاكسدة وقد استخدمه العديد من الباحثين كمضاد للاكسدة في اغذية السيطرة (Ueda واخرون , ١٩٨٦ و Carelliواخرون , ٢٠٠٥) في زيت عباد الشمس والكاميلينا (Abram , ٢٠٠٦) , يعد حامض الاسكوربيك من مضادات الاكسدة الثانوية وتتمثل فعاليته كمانع للاكسدة في منح ذرة الهيدروجين مما يعيد تجديد مانعات الاكسدة الاخرى كالتوكوفيرولات وتثبيط الجذور الحرة خاصة جذر البيروكسي Roo˙ وتحويله الى هايدروبيروكسيدات اكثر استقرارا. كما ان له دور في تقليل تأثير المعادن وتقليل دورها كمادة منشطة لبدء التفاعل (Frankel, ١٩٩٦), مقابل ذلك يمكن ان يكون مادة بادئة للاكسدة عن طريق قابليته لاختزال ايونات المعادن مثل الحديد , النحاس , الكبريت وتحويلها الى الشكل المختزل يجعل هذه الايونات فعالة في المساعدة على تحلل الهايدروبيروكسيدات او تفاعلها مع جذر Alkoxy والذي يسبب استمرار سلسلة تفاعلات الاكسدة او يخضع الحامض نفسه للاكسدة الذاتية(Kanner واخرون , ١٩٧٧) ولغرض التعرف عن دور حامض الاسكوربيك بنسب وزنية مختلفة وتداخل ذلك مع محتوى مائي مختلف في اغذية النمذجة تم إجراء هذه الدراسة .

مواد البحث وطرائقه

المواد: -

١.استخدم حامض الاسكوربيك الصورة المختزلة (L) بنسب ٠.١و ٠.٢و ٠.٣و ٠.٤% من وزن الزيت .
٢ـ زيت عباد الشمس تم الحصول عليه من السوق المحلية تركية المنشأ وحديثة التصنيع بناءً على مامثبت

تاريخ تسلم البحث ٢٠٠٨/١٢/٣٠ وقبوله ٢٠٠٩/٦/٤

على عبواتها. وتم اختيار النوعية حديثة الانتاج وخالية من آي اضافات او مانعات الاكسدة استخدم بنسبة

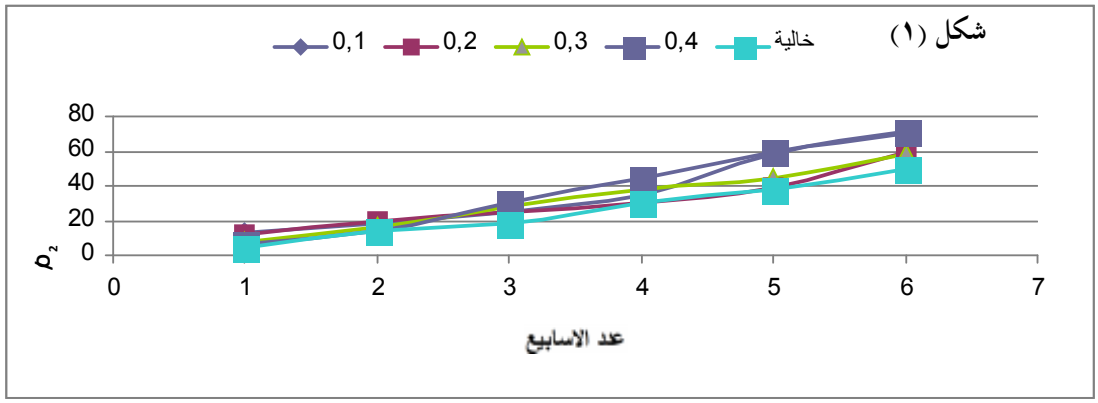
٣٠% من وزن الغذاء المحظر كنموذجة.
٣- استخدم بروتين فول الصويا المنزوع الدهن كمادة شبيه ممثلة للغذاء تم تجفيفه من الرطوبة الحرة تحت التفريغ وعلى حرارة ٧٠°م وضغط ٥ ملم زئبق لمدة ٥ ساعات ولحين ثبات الوزن , كما تم تحضير ٤ نماذج خالية من الحامض(الإسكوربيك) لأربعة مستويات من الرطوبة ٥ , ١٠ , ٢٠ , ٣٠% عوملت بالظروف نفسها .
النظام المائي الدهني: حسبت نسبة الرطوبة بنسبة ٥ و ١٠ و ٢٠ و٣٠% من وزن النموذج ككل كمحاكاة الاغذية الجافة والمتوسطة الرطوبة والرطبة.
اضيف مسحوق حامض الاسكوربك المذاب في الهكسان بنسبة ١:١ من وزن الزيت ثم خلط النموذج بشكل كامل والتخلص من المذيب عن طريق السماح له بالتبخير تحت التفريغ على حرارة ٤٥°م لمدة ساعة وضغط ٥ ملم زئبق وفق ماذكره Stephen و Kejian (1991) في براءة الاختراع الامريكية الرقم ٥٢٣٠٩١٦ .
الخزن: تم خزن العينات في اكياس بلاستيكية شفافة مغلقة بإحكام لمنع تسرب الرطوبة أو امتصاص الاوكسجين من المحيط الخارجي خزنت العينات في جو المختبر معرضة للضوء الاعتيادي من شهر اذار الى شهر حزيران في مدى من ٢٠- ٢٥° م وبعد انتهاء الخزن تم استخلاص الزيت على البارد بمذيب الهكسان والتجفيف تحت التفريغ وإجراء التحاليل أسبوعياً.
تقدير الثباتية : تم تقدير رقم البيروكسيد Pv اسبوعياً وفق الـ AOCS (١٩٩٣) كما قدر في البداية للزيت قبل الخزن .

النتائج والمناقشة

من الشكلين (١ و٢) يلاحظ أن دور حامض الاسكوربيك كان قليلا في منع الاكسدة وكان استمرار انتاج الجذور الحرة (البيروكسيدات) منخفضا نسبيا ففي النماذج القليلة الرطوبة كان رقم البيروكسيد منخفضا نسبيا وخاصة في العينات المرتفعة التركيز من حامض الاسكوربيك لكنه بعد خمسة اسابيع من الخزن ارتفع رقم البيروكسيد الى ٧٠ مليكافيء اوكسجين / كغم من الدهن باستثناء التركيز ٠.٢ % ورطوبة ١٠%. ان غياب العلاقة الخطية بين زيادة تركيز الحامض وثباتية زيت عباد الشمس أثبتت ان الحامض يستهلك ليس فقط في تفاعلات منع الاكسدة بل في تفاعلات جانبية تسبب تناقصا في فعاليته لمنع الاكسدة او يتأكسد الحامض ذاتياً ولكون الحامض من مضادات الاكسدة الثانوية والتي يقوم عملها على ربط المعادن وكسح الاوكسجين من بيئة التفاعل او منح الجذور الحرة ذرة هيدروجين كتراكيب الهايدروبيروكسيدات (Makinen ، ٢٠٠٢) . ان تحويلها الى تراكيب اكثر استقرارا او حتى تحلل الهايدروبيروكسيدات الى تراكيب ومنتجات غير جذرية (Frankel , ١٩٩٦), كما ان هنالك من الدلائل ان حامض الاسكوربيك نفسه يخضع للأكسدة الذاتية, حيث ان رقم البيروكسيد عند تركيز ٠.٤% لا يختلف عن التركيز ٠.١ % بالرغم من مضاعفة التركيز ٤ مرات وضمن مدى رطوبي واحد ٥% كذلك الشكل (٢) عند رطوبة ١٠% ليس هنالك فرق كبير في رقم البيروكسيد النهائي بل كان الارتفاع في رقم البيروكسيد عند التركيز ٠.٤% ورطوبة ١٠% اكثر منه عند ٠.١ % ورطوبة ١٠% , وكان تأثير الحامض واضحا في النموذج الذي تركيزه ٠.٢ ورطوبة ١٠% ويعد افضل تركيز ضمن هذه المدى من الرطوبة في السيطرة على تطور رقم البيروكسيد اذ وصل بعد ٦ اسابيع من الخزن الى ٣٥ مليمكافيء أوكسجين/ كغم كما ان للخزين تحت الاضاءه ودرجات حرارة تتراوح بين ٢٢ - ٢٥°م كأن له تأثير في زيادة وتطوير الاكسدة حيث أشار Abramovic (٢٠٠٦) أن تأثير حامض الاسكوربيك كمضاد للأكسدة كان واضحا في العنيات المخزنة في الظلام اكثر منه في العينات المخزنة في الضوء الاعتيادي. ففي النماذج المرتفعة الرطوبة والتركيز الشكلين (٣,٤) قلت فعالية الحامض كمانع للأكسدة وبما أن ذوبان حامض الاسكوربيك قليل في الطور الدهني وعالي في الطور المائي اذ ان ارتفاع الرطوبة ربما ساعد في حركة الجذور الحرة أو انتقال الأوكسجين الجزيئي مما قلل من فعالية الحامض كمانع للأكسدة وذكر الباحثون Ueda وآخرون (١٩٨٦) أن تأثير الحامض وإنتاج الجذور الحرة قد اختلف باختلاف الرطوبة في اغذية السيطرة وعند رطوبة ٤% و ١٧% وعزى ذلك الى تحلل الجذور الحرة في المحيط المرتفع الرطوبة وقبل قياسها كذلك لاحظ Frankel وآخرون (١٩٩٤) أن الجذور الحرة المقيدة من قبل الحامض

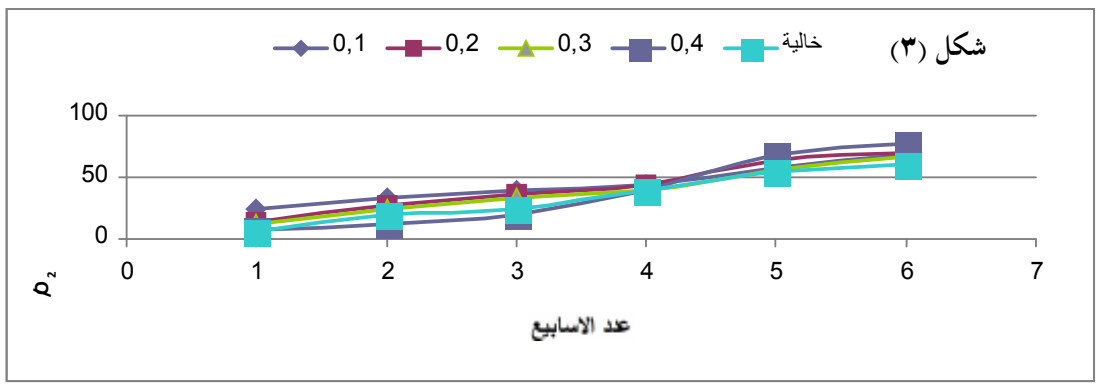
تطور الأكسدة عند رطوبة ٥, ١٠, ٢٠, ٣٠% في الاشكال (١,٣,٢,٤) على التوالي

شكل (١)

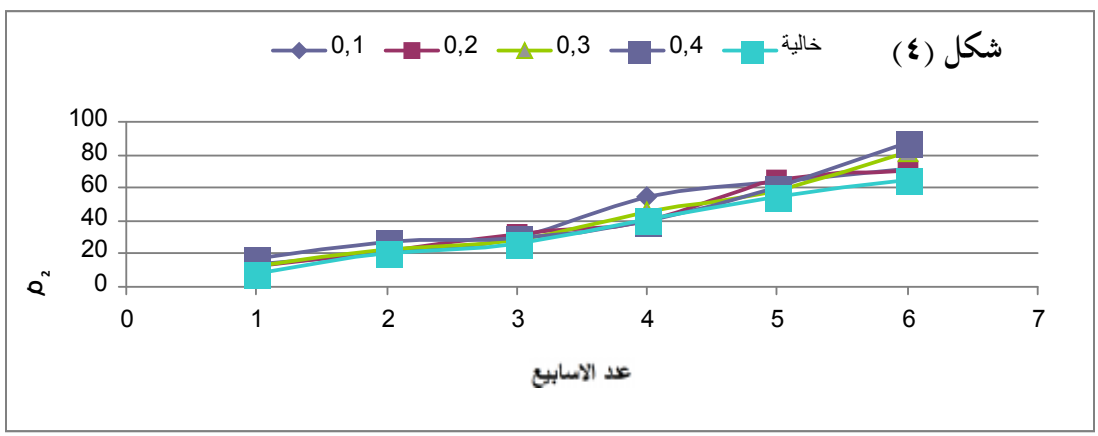


شكل (٢)

شكل (٣)

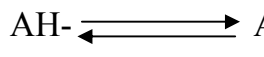


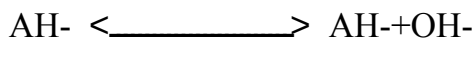
شكل (٤)

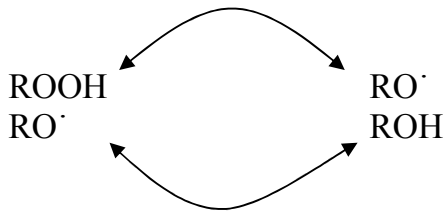


تتناقص مع زيادة التركيز وهذا يعزى الى حقيقة ان حامض الاسكوربيك ليس عامل تقييد وتثبيط للجذور الحرة فقط بل يخضع هو نفسه للأكسدة الذاتية مما يفسر سبب ارتفاع رقم البيروكسيد في العينات المرتفعة النسبة من الحامض مما زاد رقم البيروكسد عن عينات السيطرة وقد اقترح الباحثون Ueda وآخرون (١٩٨٦) توضيحاً بالشكل التالي لتفاعلات الحامض في حالة الظلم الجاف والرطب :

في حالة الظلم الرطب

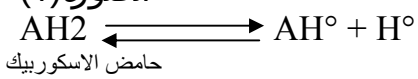


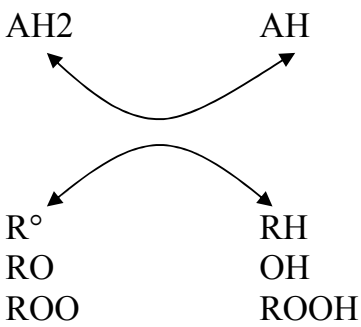




في حالة الظلم الجاف

الصورة(١)





من الصورة (١) يتضح أن حامض الاسكوربيك في رطوبة منخفض (النظام الجاف) يكون على AH2 أي كأي مضاد أكسدة يستطيع منح ذرة هيدروجين للجذور الحرة مما يعرقل من تفاعلات الاكسدة في حين أن الحامض في النظام الرطب يكون على الصورة المتأينة -AH مما يجعل منه منتجا للجذور الحرة RO˙ من بيروكسيدات الاحماض الدهنية فاذا كان تركيز -AH عالٍ فأن RO المنتجة سوف يتحطم قسم كبير منها مما يوقف الاكسدة وأذا كان تركيز -AH قليلاً فأن كميات من RO˙ تبقى في محيط التفاعل وتعمل كبادئات للأكسدة مرة أخرى .

كما ان للمادة غير الدهنية وهي هنا بروتين فول الصويا دور مهم جداً وهذا يعود لتركيبها الفيزيائي وخواصها الكيميائية المؤثرة في تفاعلات الاكسدة وقد يحصل تفاعل لبيروكسيد الدهون مع مجموعة الامين او مجاميع الكبريتات للبروتين وكان هذا واضحاً عند استخدام الباحثون Ueda وآخرون (١٩٨٦) السليلوز الخامل والكازين والالبومين كغذاء نمذجة حيث اختلف التأثير الخافض للأكسدة بأختلاف تركيبة السيطرة, وتتفق النتائج في هذه الدراسة مع ماذكره Hras وأخرون (٢٠٠٠), أن استخدام حامض الاسكوربيك كمانع للأكسدة في زيت عباد الشمس الخالي من التوكوفيرول والمحضن على ٦٠° م كان دوره قليلا وقد استخدم الباحث رقم البيروكسيد Pv كدليل الاكسدة مما تقدم يمكن الاستنتاج انه لم يكن للحامض دور في منع الاكسدة خاصة في العينات المرتفعة الاكسدة اذ بعد٦ اسابيع من الخزن قد ارتفع رقم البيروكسيد بما يزيد عن عينات السيطرة مما يعني ان الحامض فقد تأثيره المانع للاكسدة وما هو معروفاً ان حامض الاسكوربيك مركب معقد التأثير والوظائف وأن تأثيره كمانع للأكسدة في الزيوت وذلك بعمل معاملة إنعاش أو إعادة نشاط (reactivation) لبقية مضادات الاكسدة كالتوكوفيرولات اذ يقوم بتجديد هذه المضادات عن طريق وهبه للهايدروجين (Frankel,١٩٩٦), وبما ان الزيت المستخدم في هذه الدراسة من الزيوت المنقاة كيميائياً مما اثر على محتواها من مضادات الاكسدة الطبيعية. لذا من الممكن ان يكون الدور لهذه المضادات قد انخفض اذ تقاربت معظم العينات المضاف لها الحامض مع عينات السيطرة لذا فأن دراسة تأثير الحامض في زيوت طبيعية حاوية على مضادات الاكسدة الطبيعية من الممكن ان يلقي الضوء على تأثيره كمانع للأكسدة .

INTERFERENCE OF ASCORBIC ACID AND WATER CONTENT ON

AUTOXIDATION OF SUNFLOWER SEED OIL IN MODEL FOOD SYSTEM

Salih Hommady Sultan
Dept. of Food Sci. and Biotech. College of Agric. and Forestry. Mosul Univ., Iraq

ABSTRACT

In this study different concentration of ascorbic acid was used as antioxidant(0.1, 0.2, 0.3 and 0.4%) from the oil weight percentage in food model system. Water content 5,10,20,30% from the dry base. Sample were kept in transparent plastic bags exposed to normal light in room temperature from march till June. The bags were completely sealed in order to restrict oxygen absorbing .Pv value was used as a criteria for autoxidation progress at storage period . Results showed that the oxidation was suppressed in the system low moisture (5%) at beginning weeks. The process was enhanced in system with high water content and ascorbic acid concentration (0.2, 0.3, and 0.4%).After one month of storage all samples unaffected in all percentage used.

المصادر

Abramovic Helena and Veronica Abram(2006).Effect of added rosemary extract on autoxidation stability of *Camelina sative* oil.Acta agriculture Slovenica 87-2(September).

AOCS (1993). (Official method of American oil chemists society) 4th Champaign IL.

Carelli. A.A. ,.Indira.C. Franco and G. H. Grapste(2005). ffective ness of Added natural antioxidants in sunflower oil.Grassas Aceites56(4):303-310.

Frankel E. N., S. W. Huang, Kanner J. and G. B. German (1994). Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidant Bulk Oil VS emultion. J. Agri. Food. Chem. 42:1024-105.

Frankel .E.N. (1996).Antioxidant in lipid foods and their Impact on food quality. Food Chemistry 57:51-55.

Hars. A. R., Hadolin M. Knez, and D. Bauman(2000). Comparison of antioxidant and synergistic effects of rosemary extract with tocopherol, ascorpyl palmitate and citric acid .Food Chemistry 71:229-233

Kanner. J., H. Mendel and Budowski (1997). Prooxidant and antioxidant effecs ascorbic acid and metal salts in Carotene Linoleat model system. J. Food Sci.42:60-64.

Stephen Chang and Wu. Kejian (1991). Us patent 5230916 Ascorbic acid complex having antioxidant function and improved solubility in Lipid matrials. http://www.freepatentsonline.com

Makinene Marjukka (2002) Lipid hydroperoxides: Effect of tocopherols and ascorbic acid on their formation and decomposition. Msc. Thesis Dept. of Applied Chemistry and Microbiology. University of Helsinki. Helsinki. Finland.

Ueda Shinji., Tateki Hayashi and Mitsu Namiki (1986).Effect of ascorbic acid on Lipid autoxidation in model food system.Agri.Biol.chem.50 (1):1-7