مجلة الزراعة العراقية مجلد15 عدد1 ص124-129 شباط/2010

استعمال المستخلص المائي للجرجير *Eruca sativa* كمضاد اكسدة في زيت زهرة الشمس

نضال محمد الجنابي مازن جميل هندي حسن رحيم الشريفي

الملخص

اضيف المستخلص المائي لاوراق نبات الجرجير (WE) بمقدار 0.04% (وزن:وزن) الى زيت زهرة الشمس الطازج. جرى تقويم اداء هذا المستخلص النباتي كمضاد اكسدة بتقدير قيمة البيروكسيد (POV) وقيمة حامض الثايوباربتيوريك Thiobarbituric acid (TBA) بعد وضع الزيت في فرن بدرجة حرارة 65°م لمدة 12 يوماً، فضلاً عن دراسة التغير في محتوى الاحماض الدهنية بأستعمال تقنية كروموتوكراف الغاز السائل لنموذج الزيت مع المستخلص (WE) ومتابعة ذلك لمدة 45 يوماً من الخزن في درجة حرارة 65°م. كما أجريت مقارنة مع نماذج زيت مضاف اليها مضادات أكسدة صناعية شملت بيوتليتد هيدروكسي تولوين (BHT) وبروبيل جاليت (PG) ورباعي بيوتيل هيدروكينون (TBHQ) بمقدار 0.02% (وزن:وزن)، فاظهر مستخلص الجرجير المائي فعالية مضادة للاكسدة كما اظهر تاثيراً تعاونياً مع مضادات الاكسدة الصناعية المستعملة.

المقدمة

يشكل تزنخ الدهون احدى اهم المشاكل التقنية في تصنيع الاغذية، اذ تتعرض الاغذية الخام والمصنعة على حد سواء الى تدهور سريع في نوعيتها ثم فسادها لاحقاً بسبب حدوث تفاعلات الاكسدة التزنخية لدهونها التي تؤدي الى انتاج مركبات كيميائية عديدة اهمها الكيتونات والالديهايدات والمالون الديهايد والمسؤولة بدرجة عالية عن النكهة والرائحة غير المرغوبتين في الغذاء المتزنخ (6) فضلا عن احداثها آثاراً مرضية عديدة (5، 7).

استعملت مضادات الاكسدة الصناعية مثل بيوتيليتد هيدروكسي أنيسول (BHA)، بيوتليتد هيدروكسي تولوين (BHT)، رباعي بيوتيل هيدروكينون (TBHQ) و بروبيل جاليت (PG) بدرجة كبيرة في زيادة ثبات الدهون وتحسين استقرار الاغذية واطالة عمرها الخزني وهي تضاف بحدود 100-400 جزء بالمليون (10). لكن اظهر استعمال مضادات الاكسدة الصناعية في الغذاء تأثيراً غير مرغوب باحتمالية كون BHA و BHT عوامل مسرطنة carcinogenic agents (6). وتماشياً مع التطور الكبير والتقنيات الحديثة في التصنيع الغذائي في الابتعاد عن المضافات الصناعية واستعمال المضافات الغذائية الطبيعية، فقد توجهت الانظار نحو الطبيعة للاستفادة من مصادرها الثمينة المتمثلة في العوائل النباتية المختلفة التي تحتوي على مركبات كيميائية عديدة اثبتت فعاليتها كمضادات للاحياء المجهرية ومضادات للاكسدة حيث تحتوي المركبات ذات المجموعة الفينولية مثل الكومارين والفلافونيدات والتوكوفيرولات والكاتيكن، كما ان الاحماض العضوية والكاروتينويدات والمتحللات البروتينية والتانينات تملك فعالية مضادة للاكسدة او فعالية معاونة عند احتوائها على مركبات فينولية (3).

هدفت الدراسة الحالية تقويم كفاءة المستخلص المائي (WE) للجرجير كمضاد اكسدة طبيعي في زيت زهرة الشمس فضلا عن دراسة تأثيرها التعاوني مع مضادات الاكسدة الصناعية المستعملة في حفظ نوعية الاغذية.

كلية الزراعة – جامعة بغداد – بغداد، العراق.
تاريخ استلام البحث: نيسان/2006
تاريخ قبول البحث:تموز/2008

المواد وطرائق البحث

تم الحصول على زيت زهرة الشمس الخام من الشركة العامة للزيوت – معمل الرشيد – بغداد. جرى تحضير المستخلص المائي لاوراق الجرجير المجففة شمسياً لاستعماله كمضاد اكسدة طبيعي وفقاً لطريقة **Pit-Der and Gow-Chin (8)**. كما استعملت مضادات اكسدة صناعية وهي **BHT** و **PG** و **TBHQ**، اذ تمت اذابة كل منها على حدة في الكحول الاثيلي المطلق ثم اضافة كل منها الى زيت زهرة الشمس على درجة حرارة **65**°م بحيث يصبح التركيز النهائي لكل من مضادات الاكسدة الصناعية **0.02%** **(9)**، وحضرت بالطريقة نفسها عينة الاختبار المحتوية على **0.04%** مستخلص جرجير مائي **(WE)** وقد اعتمد هذا التركيز بعد اجراء تجارب مبدئية لاختيار اقل تركيز اظهر فعالة مضادة للاكسدة. كما وضح نموذج اخر من الزيت الخالي من مضادات الاكسدة وعد نموذج (مقارنة). وتمت متابعة كفاءة مضادات الاكسدة من خلال تقدير الدلائل الكميائية الاتية:

قيمة البيروكسيد:

تم تقدير قيمة البيروكسيد في الزيت قبل وفي اثناء الخزن على درجة **65**°م وفقاً لطريقة **AOAC (2)**.

حسبت النتائج على اساس عدد ملي مكافئ لكل **1000**غم زيت كالآتي:

$$\text{قيمة البيروكسيد (ملي مكافئ / كغم زيت)} = \frac{1000 \times N \times S}{g}$$

S= مل من ثايوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$

N= عيارات ثايوسلفات الصوديوم

g= عدد غرامات الزيت

قيمة حامض الثايوباربتيوريك (TBA):

قدرت قيمة **TBA** قبل وفي اثناء الخزن تبعاً لطريقة **Egan** وجماعته **(4)** ثم قراءة الامتصاص الضوئي للنماذج على طول موجي مقداره **538** ناتوميتر وحسبت التركيز من العلاقة الرياضية الاتية:

تركيز المالون الديهايد (ملغم/كغم)= الامتصاص الضوئي **x 7.8**

يمثل **7.8** معامل الامتصاص المولاري للمالون الديهايد.

مستوى حامض اللينوليك:

تمت متابعة تركيز حامض اللينوليك لنماذج زيت زهرة الشمس قبل وفي اثناء الخزن على درجة**65**°م خلال **45** يوماً بأستخدام كروماتوكراف الغاز السائل **(GLC)**، وبأتباع الطريقة المذكورة من قبل **Egan** وجماعته **(4)**.

النتائج والمناقشة

يظهر جدول **(1)** تطور قيم البيروكسيد في نماذج زيت زهرة الشمس المضاف له مضادات اكسدة صناعية والمستخلص المائي للجرجير **WE** ، اذ كانت القيمة الابتدائية للبيروكسيد **0.6** ملي مكافئ/كغم وهذه تتفق مع المواصفة القياسية العراقية **(1)** والتي تنعى على ان لاتزيد قيمة البيروكسيد على **15** ملي مكافئ/كغم. كما يلاحظ حدوث زيادة مستمرة في قيم البيروكسيد بتقدم مدة الخزن الى ان تصل أقصاها والبالغة **80.80** ملي مكافئ/كغم لمعاملة المقارنة بعد **6** أيام ، **72.72** ، **66.21** ، **63.45** ملي مكافئ لمعاملات **WE** ، **PG** ، **BHT** على التوالي بعد **8** أيام ، **76.74** ملي مكافئ / كغم لمعاملة **TBHQ** بعد **15** أيام. ثم حدث انخفاض سريع لهذه القيم نتيجة لتحطم البيروكسيدات (7)،

كما يتضح من الجدول اعلاه بان معاملة **TBHQ** هي الافضل من بين المعاملات اذ استغرقت اطول مدة للوصول الى اقصى قيمة للبيروكسيد.

اما مستخلص الجرجير المائي (**WE**) فقد حد من تطور قيمة البيروكسيد للمدة نفسها التي استغرقها مضادا الاكسدة **BHT** و **PG** وكانت القيم اقل بكثير من معاملة المقارنة التي كانت اسرع وصولاً لاقصى قيمة للبيروكسيد. كما تشير النتائج الى وجود تأثير تعاوني **Synergistic effect** بين مستخلص الجرجير (**WE**) ومضادات الاكسدة الصناعية المختبرة اذ كانت معاملة **TBHQ+WE** هي الافضل في المحافظة على رقم بيروكسيد منخفض لمدة اطول.

ان الزيادة في كمية المالون الديهايد هي انعكاس طبيعي لتحطم البيروكسيدات، فهو يعد من النواتج الثانوية **Secondary products** لعملية الاكسدة وتحطم البيروكسيدات (**3**). اذ اظهر الزيت الخالي من مضادات الاكسدة المضافة (معاملة المقارنة) زيادة سريعة ومستمرة في قيمة حامض الثايوباربيوترك التي بلغت **35.80** ملغم مالون الديهايد/كغم في اليوم الثاني عشر (جدول **2**)، في حين كانت معاملة **TBHQ** الاكثر تثبيطاً لتكوين المالون الديهايد اذ بلغت **17.609** ملغم/كغم لليوم نفسه بينما تدرجت بقية المعاملات في نسب التثبيط بين معاملة **TBHQ** ومعاملة المقارنة فيمكن ترتيب فعالية تثبيط تكوين المالون الديهايد لكل المعاملات بما فيها خلائط مستخلص الجرجير المائي مع مضادات الاكسدة كالآتي:

WE<PG<BHT<PG+WE<BHT+WE<TBHQ+WE<TBHQ > مقارنة.

أظهرت النتائج التي حصل عليها في جدولي (**1** ، **2**) وجود توافق في تطور كل في قيمتي البيروكسيد و**tba** خلال خزن زيت زهرة الشمس لمدة **12** يوماً في **65**°م حدث انخفاض في قيمة الحامض الدهني **Linoleic acid** بجميع المعاملات (جدول **3**) حيث كان مستوى الحامض الابتدائي **42.65**% من المجموع الكلي للاحماض الدهنية للزيت الخالي من مضادات الاكسدة المضافة (معاملة المقارنة) قبل الخزن وبلغ **28.94**% بعد مرور **45** يوماً على الخزن، يتضح ان مضادات الاكسدة الصناعية ومستخلص الجرجير المائي (**WE**) قد اثرت في التقليل من نسبة هذا الحامض بشكل واضح طول مدة الخزن، ويلاحظ حدوث زيادة واضحة في قيمة حامض الاوليك **Oleic acid** اذ ارتفعت من **46.74**% عند وقت الصفر لمعاملة المقارنة الى**55.41**% بعد **45** يوماً، بينما حدثت زيادات طفيفة في بقية الحوامض **Myristic acid**، **Palmitic acid** و **Stearic acid**. ان هذه التجربة تثبت امكانية استخدام مستخلص الجرجير المائي لوحده او خليطاً مع مضادات الاكسدة الصناعية كعامل حفظ جيد لمنع اكسدة الزيوت او الاغذية ذات المحتوى الدهني العالي ومن ثم اطالة عمرها الخزني.

يظهر جدول (**3**) ايضاً ان قيم حامض المرستيك البدائية لكل من معاملتي **BHT** و **PG+WE** كانت **0.527**، **0.519**% على التوالي. وهاتان القيمتان اعلى من مثيلاتها في المعاملات الاخرى. ان تفسير ذلك يمكن ان يعود الى ان مضادات الاكسدة قيد المناقشة (**BHT**، **PG+WE**) قد تكون ساعدت على توفير وسط مختزل نتيجة لاستنفادها الاوكسجين الامر الذي ادى تحويل بعض جزيئات اللينولنيك (**18:2**) الى حوامض دهنية اكثر تشبعاً فضلاً عن احتمال حدوث تجزء في هذا الحامض مما ادى الى زيادة نسبة الحوامض الاخرى الاصغر وزناً جزيئياً في اثناء الخزن بما فيها حامض المرستيك. كما ان زيادة الحامض مرستيك في اثناء الخزن قد تكون حدثت تحصيل حاصل لتناقص نسبة حامض اللينولنيك وهذا قد يكون شأن الحوامض الاخرى في جدول (**3**).

خلصت الدراسة الى امكانية استعمال مستخلص الجرجير المائي مضاداً للاكسدة في حفظ نوعية زيت زهرة الشمس، كما اظهر تأثيراً تعاونياً مع مضادات الاكسدة الصناعية في المحافظة على نوعية زيت زهرة الشمس المخزن.

جدول **1**: قيمة البيروكسيد (ملي مكافئ/كغم) لزيت زهرة الشمس المضاف اليه مضادات الاكسدة الصناعية ومستخلص

اوراق الجرجير قبل وفي اثناء الخزن على درجة 65°م لمدة 12 يوماً

المعاملة	الزمن (يوم)						
	0	2	4	6	8	10	12
WE	0.6	7.4	24.06	31.20	72.27	40.24	35.05
BHT	0.6	6.8	19.56	52.35	63.45	30.87	21.31
PG	0.6	7.2	22.58	30.47	66.21	32.22	22.82
TBHQ	0.6	6.0	16.86	21.62	32.29	67.74	33.15
PG+M	0.6	7.13	22.11	29.03	67.20	33.8	27.1
TBHQ+M	0.6	6.82	20.87	26.62	33.4	69.52	34.91
BHT+M	0.6	6.93	21.29	2710	65.5	32.8	24.2
المقارنة	0.6	16.14	38.42	80.80	48.46	38.2	14.47

M يمثل المستخلص المائي لاوراق الجرجير (WE).

جدول 2: قيم حامض الثايوباربتيوريك (ملغم مالون ألديهايد/كغم) لزيت زهرة الشمس المضاف اليه مضادات الاكسدة الصناعية ومستخلص اوراق الجرجير قبل وفي اثناء الخزن على درجة 65°م

المعاملة	الزمن (يوم)						
	0	2	4	6	8	10	12
WE	0.468	3.042	6.864	13.447	16.536	21.216	23.138
BHT	0.468	2.059	5.46	12.214	15.912	20.964	22.776
PG	0.468	3.073	6.396	12.495	16.068	21.06	23.025
TBHQ	0.468	1.887	4.009	10.608	13.899	17.692	17.609
PG+M	0.468	2.511	6.24	12.339	15.256	19.656	21.372
TBHQ+M	0.468	3.12	6.552	12.916	15.319	20.968	22.152
BHT+M	0.468	2.808	4.914	11.388	14.880	19.188	21.134
المقارنة	0.468	4.836	9.172	15.381	27.612	32.16	35.802

M يمثل المستخلص المائي لاوراق الجرجير (WE).

جدول 3: التغير في تركيب الاحماض الدهنية لزيت زهرة الشمس المضاف اليه مضادات الاكسدة الصناعية ومستخلص

الجرجير المائي خلال الخزن 45 يوماً بدرجة حرارة 65°م بأستعمال تقنية كروماتوكراف الغاز السائل (GLC)

المعاملة	مدة الخزن (يوم)	محتوى الاحماض الدهنية (%)				
		C:14	C:16	C:18	C18:1	C18: 2
WE	0	0.1645	8.432	2.413	46.07	42.88
	7	0.184	8.361	2.690	46.17	42.596
	14	0.199	8.802	2.588	47.26	41.226
	45	0.2058	9.872	2.992	47.76	39.170
BHT	0	0.527	8.134	2.597	46.14	42.45
	7	0.550	8.261	2.69	46.17	42.385
	14	0.574	8.80	2.782	46.21	41.65
	45	0.579	9.093	2.862	46.32	41.29
PG	0	0.117	8.585	2.055	46.89	42.33
	7	0.122	8.61	2.48	46.64	42.144
	14	0.136	8.72	2.93	46.47	41.758
	45	0.147	9.701	3.266	47.33	39.57
TBHQ	0	0.105	8.419	1.788	46.64	42.989
	7	0.108	8.433	1.812	46.66	42.987
	14	0.1105	8.671	1.937	46.69	42.595
	45	0.1183	8.749	2.918	46.80	41.41
PG+WE	0	0.519	8.238	2.08	46.131	42.94
	7	0.731	8.503	2.391	46.192	42.013
	14	0.742	8.664	2.367	46.285	41.912
	45	0.777	8.95	2.891	46.98	41.03
TBHQ+WE	0	0.105	8.541	2.054	45.98	43.22
	7	0.110	8.646	2.124	46.01	43.11
	14	0.112	8.675	2.477	46.24	42.55
	45	0.119	8.701	2.756	46.63	41.90
BHT+WE	0	0.114	8.493	2.561	46.042	42.79
	7	0.150	8.518	2.735	46.307	42.29
	14	0.162	8.553	2.876	46.414	42.07
	45	0.174	8.592	3.008	46.73	41.55
المقارنة	0	0.114	8.523	2.023	46.74	42.652
	7	0.135	8.725	2.314	47.46	41.379
	14	0.279	9.524	2.706	48.87	38.665
	45	0.2499	11.49	3.907	55.41	28.943

المصادر

1- هيئة المواصفات والمقاييس العراقية (1974). المواصفات القياسية 451 للزيوت والدهون المعدة للطعام.

2- A.O.A.C. (1980). Official Methods of Analysis of the Association Official Analytical Chemisis, Washington, U.S.A.

3- Dapkevicius, A; R. Venskutonis; T. A. Van Beek and J. P. H. Linssen (1998). Antioxidant activity of extracts obtained by different isolation procedures from some aromatic herbs grown in Lithuania. J. Sci. Food

4- Egan, H; R. S. Kirk and R. Sawyer (1981). Pearson's Chemical Analysis of Food. Bulter and Tanner Ltd. Britain.

5- Esterbauer, H. (1993). Cytotoxicity and genotoxicity of lipidoxdation products. Am. J. Mutr.Res., 57:779-786 (s).

6- Fennema, R. (1996). Food Chemistry. Printed in the United States of

America, by Marcel Dekker, Inc.

7- Kanazawa, K. (1993). Tissue injury induced by dietary products of lipid peroxidation. In: Free radical and antioxidants in Nutrition. Corongiu, F; Banni, S; Dess, M. A. and Rice, E. C. (Eds.). The Richelieu Press. London, 383-399.

8- Pin-Der, D. and Y. Gow Chin (1997). Antioxidative activity of three herbal water extracts. Food Chemistry, 60(4):639-645.

9- Scott, G. (1965). Atmospheric oxidation and antioxidant. Elsevier Publishing. New York.

10- Thyrion, F.C. (1999). The production of natural antioxidants (other than vitamin E). In: Lipid synthesis and manufacture, Gunstane, F.D (ed.) CRC press. Boca Raton. p268-278.

UTILIZATION OF SALAD ROCKET, (*Eruca sativa)* AQUEOUS EXTRACT AS NATURAL ANTIOXIDANT IN SUNFLOWER OIL

N. M. Al-Janabi M. J. Hindi H. R. Al-Sharifi

ABATRACT

The aqueous extract (WE) of *Eruca sativa* was utilized as natural antioxidant in raw sunflower oil. Both Peroxide value (POV) and Thiobarbatyric acid value (TBA) were assessed for sunflower oil stored at 65˚C for 12 days.

The changes in fatty acid contents for oil included WE extract was also evaluated by GLC for samples stored at 65˚C for 45 days.

Commercial antioxidants, namely, BHT, PG and TBHQ were also employed separately with oil at a rate of 0.02%, the WE revealed activity, as well as, synergistic effect with commercial antioxidant used.

College of Agric.- Baghdad Univ.- Baghdad, Iraq.