Journal

J. Biol. Chem. Environ. Sci., 2011, Vol. 6 (1):487-503 www.acepsag.org

EFFECT OF ADDED ANTIOXIDANT EXTRACT FROM POMEGRANATE PEET ON STATIONARY PERIOD SUNFLOWER OIL

Eman Hsan Ahmed El-karne

Faculty of education Home economic – Eltaaef univ.

ABSTRACT

Wastes of plant foods contain high percentage components as natural antioxidants which added to oils or foods containing fats instead of synthetic antioxidants because side effects of synthetic antioxidants may be cause bad effects in human health. Among these wastes Pomegranate peel extract contained 112.72 mg Anthocyanin / 100g extract . Oxidative stability for sunflower oil without addition antioxidant as stationary period was 3.32 hours , while oil added to pomegranate peels extract increase of stationary period by increased of extract concentration of which added to oil ,the percentage antioxidant activity was 53.91% at 400 ppm concentration .Oil which added to synthetic antioxidant (TBHQ) , the antioxidant activity was increased by increasing concentration to 200 ppm 157,23% from sunflower oil . Refractive index in sunflower oil without antioxidants was increased to 1.4725 at the end of storage period . the increment of refractive index was high compared with oils which added to another concentrations . Was observed the increment of absorption at 232 nm because diene compounds were formed which produced on the increment of absorbed oxygen by oil without addition to antioxidant . While , the addition of pomegranate peels as natural antioxidant and TBHQ as synthetic antioxidant, cause the decrement of oxidation followed by the increment of expiry dates from oils . The same trend ,triene compounds (absorption at 268 nm) , the utilization of antioxidants under study cause as decrement of triene compounds . The Peroxide value in corn oil and sunflower oil without additive and storage 8 months at room temperature (25-30°C) was increase , while oils which added to extracts of pomegranate peels ,the peroxide value

was recommended limit until storage 6 months . Malonaldehyde was highly decrease in corn oil and sunflower oil which added to extracts pomegranate peels with oils without addition to antioxidants . the effect of addition TBHQ at 150 ,200 ppm to stable of acidity at standard (recommended) limits at the end of preservation period (8 months) . The addition of pomegranate peels extract, it cause the stability of taste and odor of oil at preservation period ,especially at 400 ppm . .In the parallel, oils without antioxidant were unaccepted to taste and odor at the end of storage (8 months) at room temperature (25-30°C).

المقدمة

تعتبر أكسدة الدهون سبباً من الأسباب الشائعة لتدهور جودة الزيوت والدهون ؛ حيث إنها تسبّب التغيرات الكيميائية ؛ التي تؤثر على الصفات الحسية ، وجودة وسلامة الزيت والدهن ، والأغذية المحتوية على الزيوت والدهون . وهذه التغيرات يمكن أن تقلّل من درجة تقبُّل الزيوت من قِبَل المستهلكين ، كما إنها تؤدي – في الغالب - إلى إحداث فَقْدٍ اقتصادي في هذه الصناعة . وتتأكسُد الزيوت من خلال الأكسدة الذاتية ، أو تحفز أكسدة الزيوت بواسطة إنزيم الليبوكسيجينز ، أو الأكسدة الناتجة عن التخليق الضوئي . (Haffmann,1986) .وقد تستخدم مضادّات الأكسدة لحماية الزيوت والدهون والأغذية والمحتوية عليها من التزنخ ؛ عن طريق سلسة من تفاعلات الأكسدة الذاتية . وتقوم مضادّات الأكسدة بدورها بأساليب مختلفة . وهناك نظرياتٌ عديدة لمختلف الباحثين ؛ لعمل مضادّات الأكسدة ضد الشقوق الحرة . كمضادّات الأكسدة التي قد تهاجم الشقوق الحرة ، أو تكتسحها ، أو تعطي الهيدروجين . أو مضادّات تكتسح الشحنات ، ومضادّات لها القدرة على خلب المعادن ، وكذلك مقدرتها على تغير نشاط الإنزيمات (Huang et al., 1992). وقد ذكر Hui (1996) أن مضادّات الأكسدة تعمل على إبطاء معدل تأكسد الزيوت والدهون ، وأن كلاً من مضادّات الأكسدة الطبيعية والصناعية تضاف ؛ لتأخير الأكسدة ، والحد من هدم النكهة ، واللون ، والقوام . فمنذ سنوات عديدة ظهرت العديد من الدراسات الخاصة باستخدام مضادّات الأكسدة الطبيعية ؛ وذلك نظراً لزيادة حَذَر المستهلكين من جهةِ درجة ، وأمان ، وسلامة استخدام المضافات الصناعية في المنتجات الغذائية بسبب تأثيراتها الضارة على صحة الانسان . (Madhavi et al.,1996) .ويعتبر الانثوسيانين المستخلص من الرمان و قشوره أحد مضادات الاكسدة الطبيعية التي لها تاثير فعَال ضد عمليات الاكسدة . ويرجع النشاط المضاد للاكسدة في قشور الرمان الى وجود مركّبات gallo prodel phinidins ، catechin (Plumb et al., 2002) . وقد قام Gil et al.,(2000) بتقييم النشاط المضادّ للأكسدة لعصير الرمان ، ومقارنته بالنبيذ الأحمر ، ومشروب الشاي الأخضر ؛ فوجد أنّ لعصير الرمان نشاطاً مضادّاً للأكسدة ثلاثة أضعاف النشاط المضادّ للأكسدة في النبيذ ، والشاي الأخضر . والنشاط المضادّ للأكسدة المتحصل عليه من الرمان كله أكبر من النشاط المضادّ للأكسدة المتحصل عليه من حبات الرمان فقط . وفي دراسة Singh et al., (2002) للنشاط المضادّ للأكسدة في مستخلص قشور وبذور الرمان ؛ اتضح أنها تتميّز

بغناها من المركّبات المضادّة للأكسدة لذلك يمكن استخدام مستخلص قشور وبذور الرمان كتطبيق في حفظ المنتجات الغذائية ضد الأكسدة ، وداعمٍ للمحافظة على صحة الإنسان. ومماسبق نجد ان البحث يهدف الى الحدّ من تأكسُد الزيوت خلال فترة صلاحيتها باستخدام مضادّات الأكسدة الطبيعية بديلاً عن مضادّات الأكسدة الصناعية ، وذلك للمحافظة على الزيوت الغذائية خلال فترة صلاحيتها وتداولها وتسويقها .

المواد والطرق

❖ **تجهيزعينة البحث :**

تمّ الحصول علي زيت دوّار الشّمس المكرر من خطوط انتاج الشركة السعودية للزيوت و السمن النباتي (صافولا) ، جدة – المملكة العربية السعودية . بينما قشور الرمان ، الرمان (Punica Granatum) فقد تمّ الحصول عليهما من السوق المحلي ، بعد استخلاص العصير ، والحصول على القشور .

❖ **الطرق :**

تم إستخلاص الأنثوسيانين من قشور الرمان طبقاً للطريقة التي وصفها Cacho et al(1992). بينما تم تقدير الأنثوسيانين لونياً حسب الطريقة الموصوفة بواسطة (1972) Less and Francis .

❖ **إضافة مضادّات الأكسدة للزيوت:**

تم وزن 12 عينه من الزيت تحت الاختبار كل منها 250 جم في زجاجات بنية اللون ؛ وتم تقسيم العينات إلى 3 مجموعات : المجموعة الأولى : بدون إضافة مضادات أكسدة ؛ المجموعة الثانية : إضافة مضادات الأكسدة الطبيعية (الانثوسيانين) بتركيز100 ، 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون ؛ المجموعة الثالثة : إضافة مضاد الأكسدة الصناعي (TBHQ) بتركيز 50، 100، 150 ،200 جزء / مليون ؛ وتخزينها على درجة حرارة الغرفة (25-30 مْ) لمدة 8 شهور ، واستخدم التقسيم لمقارنة المجموعات مع بعضها ؛ بعد ذلك تم إجراء التحليلات الكيميائية كل شهر .

❖ **التحليلات الكيميائية :**

تم تقدير وتصنيف الأحماض الدهنية ، وتقدير : الثبات التأكسُدي– رقم البيروكسيد - اختبار الثيوباربيتيورك (TBA) – معامل الانكسار – رقم الحموضة – تقدير الـ- Diens Triens-الرقم اليودي – رقم التَصَبُّن ، حسب الطرق الموصوفة في (AOAC , 2000)

❖ **التقييم الحسي :**

تم تقدير جودة الزيوت المخزنة لمدة 8 شهور على درجة حرارة الغرفة و المضاف لها مستخلص (قشور الرمان) كمضاد أكسدة ، و TBHQ كمضاد أكسدة صناعي من خلال التقييم الحسي كل شهرين تخزين ؛ وأجري التقييم بواسطة 5 محكمين من شركة صافولا لزيوت الطعام ؛ حسب الطريقة التي وصفها (Warner,1985) . والصفات الحسية هي : (الطعم – الرائحة).

❖ **التحليل الإحصائي :**

قُدِّر المتوسط الحسابي ، وأقل فرق معنوي LSD ؛ حسب الطرق التي وصفها (الكحلوت ، 2003).

النتائج والمناقشة

1- الصفات الفيزيائية والكيميائية لزيت دوّار الشّمس المكرّر:

قُدّرت الصفات الفيزيائية والكيميائية لزيت دوّار الشّمس المكرر ؛ حيث قدر معامل الانكسار (RI) على25مْ – رقم الحموضة (AV) – رقم البيروكسيد (PV) – الرقم اليودي (IV) – رقم حمض الثيوباربيتيورك (TBA) – رقم التَصبُّن – البيتا كاروتين ؛ وذلك لإظهار أي هدم تأكسُدي في الزيت المستخدم في الدراسة . والنتائج معروضة في الجدول رقم (1) . يلاحظ من الجدول أن معامل الانكسار 1.4677 ، ورقم الحموضة 0.05 ، لزيت دوّار الشّمس المكرر. يلاحظ أيضاً أن رقم البيروكسيد منخفض ؛ حيث كان 0.02 ملليمكافيء بيروكسيد /كجم زيت. كما يلاحظ أن الرقم اليودي 132 ؛ وهو يدل على درجة عدم التشبع للزيت . وكان رقم التَصبُّن 191 ورقم الـ TBA 1.06 ملليجم / كجم زيت . ومن جهة أخرى كان المحتوى من البيتا كاروتين في زيت دوّار الشّمس لمكرر 0.240 جزء/ مليون ؛ ويتوافق ذلك مع نتائج (1989)Warner et al.,؛ حيث وجد أن المحتوى من البيتا كاروتين في زيت دوار الشمس المكرر كان242, جزء / مليون .وتتوافق هذه النتائج مع المواصفات القياسية السعودية دوّار الشّمس (مواصفة رقم 546 / 2002م) ، كما تتوافق أيضاً مع نتائج (Arafat,2000) ؛ حيث وجد أن معامل الإنكسار لزيت دوار الشمس 1,4724؛ علاوة على أن العدد اليودي كان 132 ملليجم / 100 جم زيت ؛ بالإضافة إلى أن رقم الحموضة ِ(AV) كان 07, (كحمض أوليك) ؛ وكان مستوى رقم البيروكسيد منخفض للزيت حيث كان 01, ملليمكافيء / كجم زيت . وكان رقم التصبن 191 ملليجم KOH/ جم زيت .

جدول (1): الصفات الفيزيائية والكيميائية لزيت دوار الشمس المكرر

الصفات	زيت دوار الشمس المكرر
معامل الانكسار على 25°م	1.4677
رقم الحموضة	0.05
رقم البيروكسيد (PV) ملليمكافئ بيروكسيد/كجم زيت	0.02
الرقم اليودى (I .V)	132
رقم حمض الثيوباربيتيورك (T.B.A)	1.06
رقم التصبن	191
البيتاكاروتين (جزء/مليون)	0.240

2- تركيب وتصنيف الأحماض الدهنية في زيت دوّار الشّمس المكرّر :

يلاحظ من جدول(2) أن نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة عالية ؛ مقارنةً بالأحماض الدهنية المشبعة ، وأن حمض اللينوليك (18 :2) هو الحمض السائد في زيت دوّار الشّمس المكرر . ويتوافق هذا مع المواصفات القياسية السعودية رقم (2002/564م) لزيت دوّار الشّمس .

جدول (2) تركيب وتصنيف الأحماض الدهنية في زيت دوّار الشّمس المكرّر :

الأحماض الدهنية	ك صفر: صفر	النسبة المئوية للأحماض الدهنية ٪ زيت دوار الشمس المكرر
بالمتيك	(16:صفر)	7.6
استياريك	(18:صفر)	2.2
أوليك	(1:18)	25.1
لينوليك	(2:18)	64.1
لينولينك	(3:18)	—
أراكيدونيك	(4:20)	0.4
بيهنك	(22: صفر)	0.5
الأحماض الغير مشبعة		89.2
الأحماض المشبعة		10.7
النسبة بين الأحماض الغير المشبعة/المشبعة		8.3

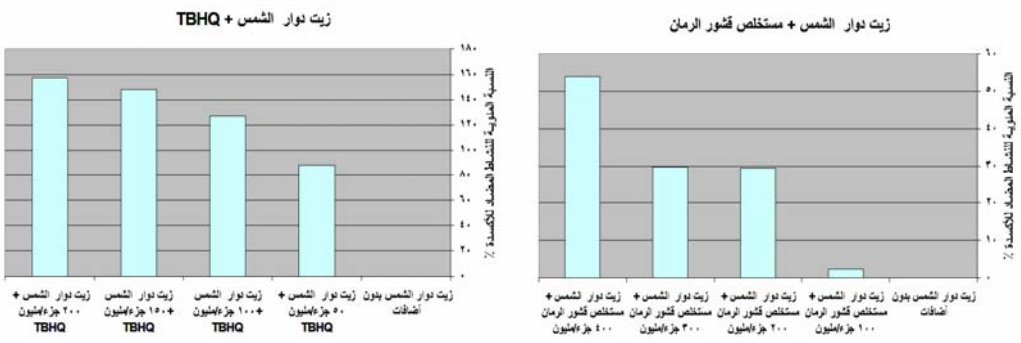
3- مضادات الاكسدة المستخلصة من قشور الرمان (الانثوسيانينات):

عند استخلاص الانثوسيانين من قشور الرمان ، لُوحظ أن مستخلص قشور الرمان يحتوي على كمية عالية من الأنثوسيانينات ؛ تقدّر بـ 112.72 مللجم / 100 جم . وهناك مخلّفات غذائية نباتية أخرى تحتوي على الأنثوسيانينات بكمية كبيرة ؛ مثل : العنب الأحمر ؛ فقد ذكر(1990) ,.Boulton et al في تقريره أن قشر ولبّ العنب الأحمر يحتوي على كمية من الأنثوسيانينات تتراوح من 94 إلى 113.9 مللجم / 100 جم . وأيضاً في دراسة Abber (2004) استخلصت كمية من الأنثوسيانينات من العنب الأحمر ؛ تقدّر بـ 115.59 مللجم / 100 جم .

4- الثبات التأكسُدي :

قُدّر الثبات التأكسُدي لزيت دوّار الشّمس المكرر بتقدير الفترة التمهيدية الآمنة للزيت (Induction period) قبل حدوث التزنُّخ التأكسُدي للزيت ؛ باستخدام طريقة الرانسمات على درجة حرارة 100مْ ±2, مْ . ويبين شكل (1) أن الفترة التمهيدية لزيت دوّار الشّمس المكرر بدون إضافة مضادّات أكسدة ؛ كانت 32, 3 ساعة على 100 مْ ± 2, مْ . في حين أنه عند إضافة مستخلص قشور الرمان (مصدر للانثوسيانين) لزيت دوّار الشّمس المكرر

بتركيزات 100 ،200 ،300 ،400 جزء/ مليون زادت الفترة التمهيدية لتصل إلى 3,4 ، 4,3 ، 4,31 ، 5 ,11 ساعة ؛ بنسبة نشاط مضادّ للأكسدة 2,41٪ ، 29,52 ٪ ، 29,81 ٪ ، 53,91 ٪ على التوالي . وعند إضافة مضادّ الأكسدة الصناعي (TBHQ) ازدادت النسبة المئوية للنشاط المضادّ للأكسدة بازدياد تركيز(TBHQ) لتصل إلى 157,23 ٪ عند إضافة 200 جزء / مليون (TBHQ) إلى زيت دوّار الشّمس .



شكل (1) : تأثير النشاط المضاد للأكسدة لمستخلص قشور الرمان وTBHQ على زيت دوار الشمس المكرر

نستخلص من النتائج ، ومن مقارنة بالزيت (بدون إضافات) أنّ :

لمستخلص قشور الرمان (مصدر للانثوسيانين) نشاطاً مضاداً للأكسدة عند إضافته لزيت دوّار الشّمس المكرر ، ويزداد النشاط المضادّ للأكسدة بزيادة تركيز المستخلص المضاف . وعلى الرغم من أن مستخلص الانثوسيانين تم الحصول عليه من مصادر طبيعية الا ان إضافته إلى الزيت أظهر نشاطاً مضادّ للأكسدة أقل من النشاط المضادّ للأكسدة للـTBHQ كمضادّ أكسدة صناعي ؛ إلاّ أنّ أهميتها تكمُنُ في أنها من مصادر طبيعية ؛ حتى لو استخدمت بتركيزات مرتفعة . وفي المقابل : فإن أقصى مستوى مسموح به من مضادّات الأكسدة الصناعية قد يتسبب ببعض العوامل السُّمّية ؛ مما يدعو إلى تطبيق استخدام المواد الطبيعية كمضادّ أكسدة تضاف إلى الزيت .وهذه النتائج التي تم التوصل إليها تتفق مع نتائج كلٌّ مِن : ; Shahidi and Wanasundara (1992);Mazza and Miniatti (1993) . Kanner et al.,(1994);Palozza et al.,(1997);Sanhueza et al.,(2000)

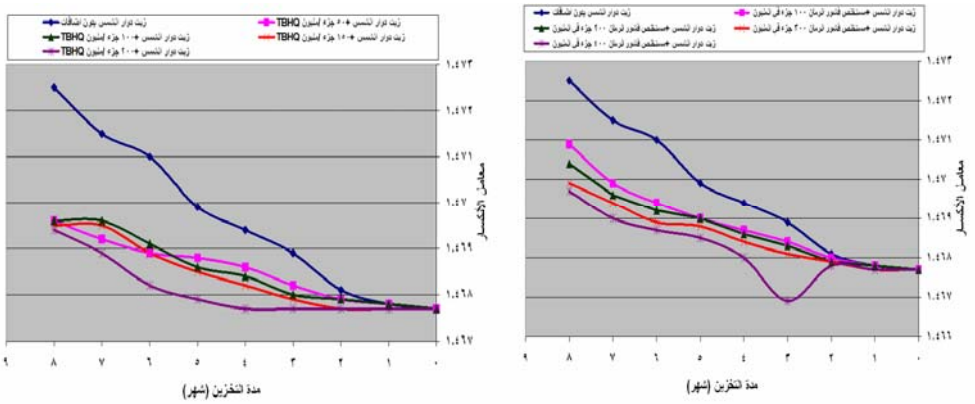
5- اختبارات فترة الصلاحية :

هناك العديد من القياسات التي يمكن من خلالها تقدير فترة صلاحية الزيت ، وتقييم مدى فعالية مضادّات الأكسدة . ومن هذه التحليلات : الصفات الطبيعية : (معامل الانكسار – الإمتصاص الضوئي في المنطقة الفوق البنفسجية (الدايين والترايين) ، والصفات الكيميائية : (رقم البيروكسيد – رقم الـTBA – رقم الحموضة) ، الصفات الحسية (الطعم – الرائحة) .

1-5 الصفات الطبيعية :

1-1-5معامل الانكسار :

يوضح شكل (2) اضافة مستخلص قشور الرمان و بيوتيلد هيدروكسي كينون الثلاثي (TBHQ) إلى زيت دوّار الشّمس وتخزينه على درجة حرارة (25 – 30ْم) لمدة 8 شهور ؛ حيث لوحظ أيضاً انخفاض الزيادة في معامل الانكسار في الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان ؛ مقارنة بالزيت بدون إضافات ؛ وذلك بزيادة تركيز مستخلص قشور الرمان . فكان معامل الانكسار1,4677 (صفر تخزين) ، ووصل إلى 1,4709 ، 1,4704 ، 1,4699 1,4697 للزيت المضاف له 100 ،200 ، 300 ، 400 جزء / مليون مستخلص قشور الرمان على التوالي . وفي المقابل كانت هناك زيادة كبيرة في معامل الانكسار للزيت بدون إضافة مضادّات الأكسدة ؛ حيث وصل معامل الانكسار إلى 1,4725 بنهاية مدة الحفظ (8 شهور) . وربما يرجع ذلك إلى حدوث أكسدة للزيت بدون إضافة مضادّات أكسدة ، مع زيادة فترة التخزين ؛ مما يؤدي إلى زيادة معامل الانكسار .في حين أن الزيت المضاف له بيوتيلد هيدروكسي كينون الثلاثي (TBHQ) كمضادّ أكسدة صناعي خفّض الزيادة في معامل الانكسار إلى نهاية مدة التخزين . وذلك في الزيت المضاف له 50 ،100 ،150 ،200جزء/ مليون ؛ مقارنة بالزيت بدون إضافات (العينة الكنترول) .وتتفق هذه النتائج مع ما ذكرته Abeer (2004) في دراستها من أنّ معامل الانكسار يزداد بزيادة فترة التخزين ، وأن أعلى قيم لمعامل الانكسار كانت في عينات دوّار الشّمس بدون إضافة مضادّات أكسدة ، وفي العينات المضاف لها 500 جزء / مليون ، وأكبر من β - كاروتين ؛ حيث وصل معامل الانكسار باستخدام 500 جزء / مليون إلى 1,4723 بنهاية مدة التخزين (8 شهور) .



شكل (2): تأثير إضافة مستخلص قشور الرمان وTBHQ على معامل الانكسار لزيت دوار الشمس المخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

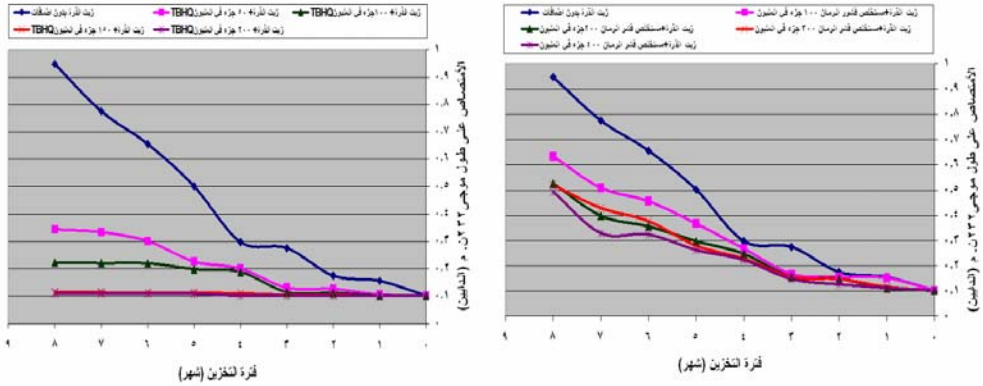
نستخلص من هذه النتائج أنّ :

- الزيادة في معامل الانكسار تحدثُ نتيجة أكسدة في الزيت ؛ بزيادة مدة التخزين لزيت دوّار الشّمس ؛ بدون إضافات .

2-1-5 الامتصاص في منطقة الأشعّة فوق البنفسجية :

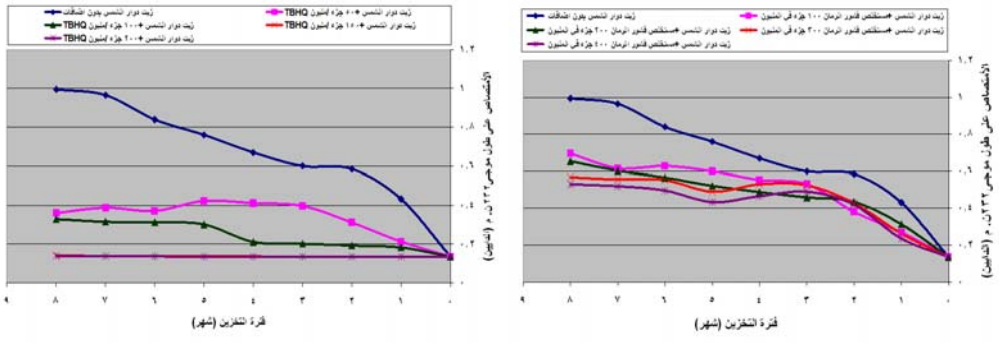
1-2-1-5 مركّبات الدايين :

عند قياس مركّبات الدايين على 232 نانوميتر لزيت دوّار الشّمس كما يوضح في شكل (3) ، لوحَظ أن الزيادة في الامتصاص كانت كبيرة في زيت دوّار الشّمس بدون إضافة (الكنترول) ؛ فكانت 135, في بداية التخزين (صفر تخزين) ، ووصلت إلى 995, في نهاية مدة التخزين (8 شهور) . بينما انخفضت زيادة الامتصاص على 232 نانوميتر في الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان ؛ بزيادة تركيز المستخلص ، ومقارنة بالعينة الكنترول ؛ فكان 696, 654, 586 , 530, للزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 100 ، 200 ، 300 ، 400 جزء/ مليون على التوالي ؛ مقابل 995, للعينة الكنترول بنهاية مدة التخزين (8 شهور) .



شكل (3): تأثير إضافة مستخلص قشور الرمان وTBHQ كمضادات أكسدة على الامتصاص الموجى على 232 ن.م (الدايين) لزيت دوار الشمس المخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

أما زيت دوّار الشّمس المضاف له TBHQ بتركيزات 50 ،100 ،150 ،200 جزء / مليون فكانت الزيادة في الامتصاص على 232 نانوميتر أقل من الامتصاص للعينة الكنترول ، أو العينة المضاف لها مستخلصات الرمان تحت الظروف نفسها . وكان أقل زيادة في الامتصاص على 232 نانوميتر للزيت المضاف له 200 جزء/ مليون TBHQ (0,139) ؛ بنهاية مدة الحفظ (8 شهور) .ويوضح ذلك شكل (4) .



شكل (4): تأثير إضافة مستخلص قشور الرمان وTBHQ كمضادات أكسدة على الامتصاص الموجى على 232 ن.م (الدايين) لزيت دوار الشمس المخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

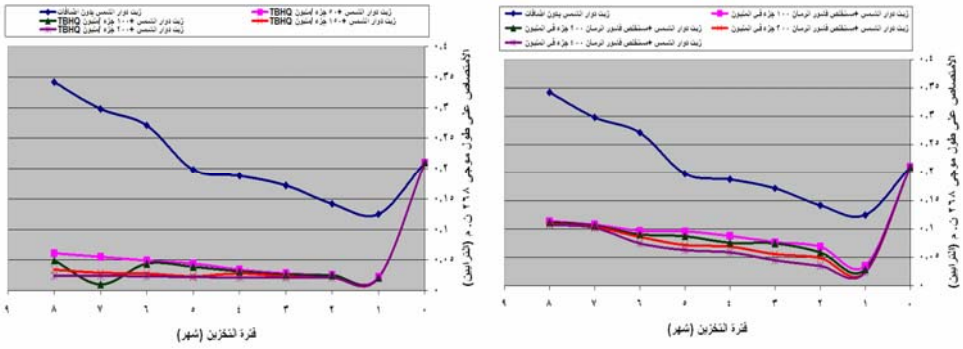
نستخلص من النتائج أن :

- الزيادة في الامتصاص على 232 نانوميتر ترجع إلى تكوّن مركّبات الدايين الناتجة من زيادة الأوكسجين المُمْتَصّ بواسطة الزيت ، بدون إضافة مضادّات أكسدة ؛ وذلك يؤدي إلى زيادة مركّبات البيروكسيد والألدهيدات .

- إضافة مستخلص قشور الرمان كمضاد أكسدة طبيعي ، وإضافة TBHQ كمضادّ أكسدة صناعي ؛ كل ذلك يعمل على خفض الأكسدة ؛ ومِنْ ثَمّ زيادة فترة صلاحية الزيت . وتتفق هذه النتائج مع ما أقره كلٌّ مِن : White,(1991);Abdel-Nabey,(2000) ؛ حيث وجدا أنه عند قياس المونوهيدروبيروكسيدات المتكونة من أكسدة الميثيل لينوليات باستخدام (P.V) ؛ فإنها كانت تحتوي على 78 ٪ مشابهات Conjugated . وكذلك في دراسة أخرى لـ Rossel,(1989) حولَ الأكسدة الذاتية لزبدة الفول السوداني ؛ من خلال قياس الامتصاص على 232 نانوميتر ، فقد أمكن استخدام هذا القياس كدليل على تأكسُد زبده الفول السوداني . وهو قياس أسرع من قياس رقم البيروكسيد ، وTBA .

2-2-1-5 مركّبات الترايين :

يُلاحَظ من الشكل (5) أنّ مركّبات الترايين في زيت دوار الشمس بدون إضافة مضادّات أكسدة (العينة الكنترول) قد زادت بزيادة مدة الحفظ ؛ بينما كانت زيادة الامتصاص على 268 نانوميتر منخفضة في زيت دوار الشمس المضاف له مستخلص قشور الرمان ؛ كلما زاد تركيز المستخلص المضاف ، مقارنة بالعينة الكنترول . أما عند استخدام TBHQ كمضادّ أكسدة صناعي فكانت الزيادة في الامتصاص على 268 نانوميتر أقلّ من الزيادة في الامتصاص ؛ باستخدام مستخلصات قشور الرمان بتركيز 100 ، 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون ، وأقل كذلك من العينة الكنترول ؛ ماعدا الزيت المضاف له 50 جزء/ مليون TBHQ فكان يتساوى في الامتصاص مع الزيت المضاف له 400 جزء / مليون مستخلص قشور الرمان

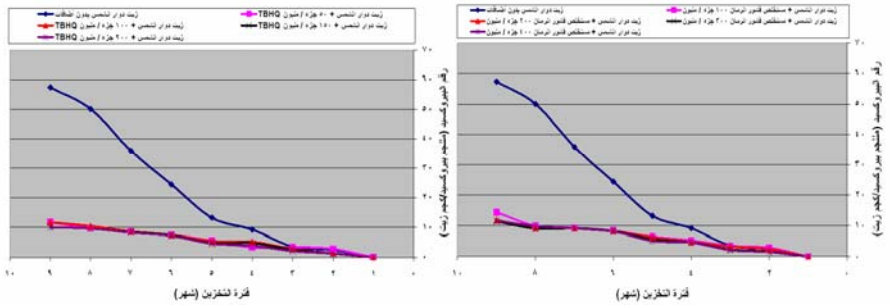


شكل (5): تأثير إضافة مستخلص قشور الرمان وTBHQ كمضادات أكسدة على معامل الامتصاص الموجى على 268 ن.م (التراپين) لزيت دوار الشمس المخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

2-5 الصفات الكيميائية :

1-2-5 رقم البيروكسيد (PV) :

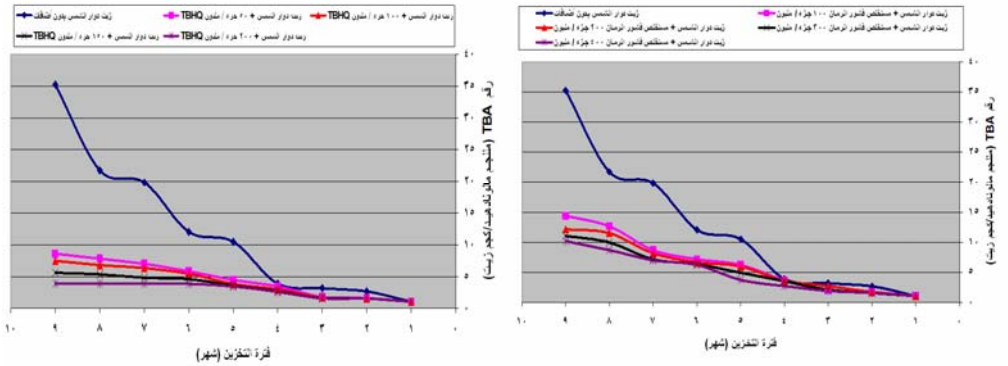
يلاحَظ أن الزيادة في رقم (PV) كما يوضح ذلك شكل رقم (6) لزيت دوّار الشّمس المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 100، 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون منخفضة ؛ مقارنة بالعينة الكنترول ، ومتقاربة عند التركيزات المستخدمة من مستخلص قشور الرمان للحد المسموح به إلى 7 شهور تخزين ، ثم الارتفاع عن الحد المسموح به في الشهر الثامن من التخزين لكل عينات الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان . بينما ظل(PV) في الحدود المسموح بها إلى نهاية مدة التخزين في الزيت المضاف له (TBHQ) بتركيز 200 جزء / مليون ؛ علماً بأن الحد المسموح به : أن لا يزيد مستوى البيروكسيد في زيت ودهون الطعام عن 10 ملليمكافيء بيروكسيد/ كجم زيت . وذلك ما تؤكده WHO FAO/ (2001) .



شكل (6): تأثير مستخلص قشور الرمان و TBHQ كمضادات أكسدة على رقم البيروكسيد (ملليجم بيروكسيد/كجم زيت) لزيت دوار الشمس المكرر والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

2-2-5 رقم الثيوباربيتيورك (TBA) :

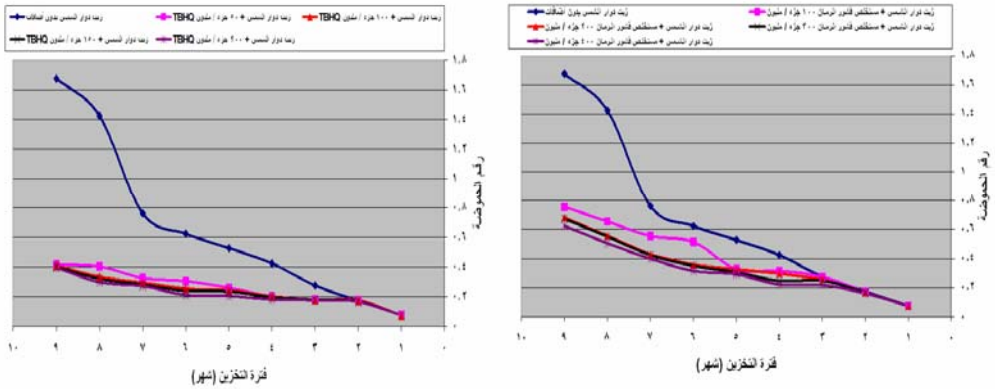
يُلاحَظ في الشكل رقم (7) أن هناك زيادةً كبيرةً في رقم الـTBA لزيت دوّار الشّمس بدون إضافات ؛ بزيادة مدة التخزين ؛ إذْ كان 1.073 ، ووصل إلى 35.24 (ملليجم مالونالدهيد / كجم زيت) بنهاية مدة التخزين (8 شهور) . بينما انخفضت الزيادة في رقم الـTBA في الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 100 ، 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون بزيادة تركيز المستخلص ؛ مقارنة بالعينة الكنترول ؛ حيث وصل الى 14,37 ، 12,16 ، 11,03 ، 10,18 (ملليجم مالونالدهيد / كجم زيت) على التوالي . ويرجع انخفاض رقم الـ TBA للزيت المضاف له مضادات أكسدة طبيعية أو صناعية إلى أنها خفّضت من معدل الأكسدة الذاتية للزيت ، مع احتفاظ الزيت بفترة صلاحية أكبر مقارنةً ؛ بالزيت بدون إضافة مضادّات أكسدة . ويتفق هذا مع تقرير كل من Asakawa and Matsushita(1980) Robards et al.,(1988) ؛ حيث ذكروا أن المالونالدهيد يتحرر بسرعة في المرحلة الأخيرة من الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية في الزيوت ، والأغذية المحتوية على الدهون ، والنظم البيولوجية.



شكل (7): تأثير اضافة مستخلص قشور الرمان و TBHQ كمضادات أكسدة على رقم TBA (ملليجم مالونالدهيد/كجم زيت) لزيت دوار الشمس المكرر والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور.

3-2-5 رقم الحموضة (AV) :

يوضح الشكل رقم (8) ؛ أن الحموضة زيت دوّار الشّمس بدون إضافات (الكنترول) قد زادت عن الحد المسموح به من الشهر السادس من التخزين ، لتصل إلى أعلى نسبة 1.677 بنهاية مدة الحفظ (8 شهور) . بينما ظلت الحموضة في الحدود المسموح بها في الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 100 جزء / مليون ؛ للشهر الخامس من التخزين . وكانت الحموضة في الحدود المسموح بها في الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون ؛ للشهر السابع من التخزين .

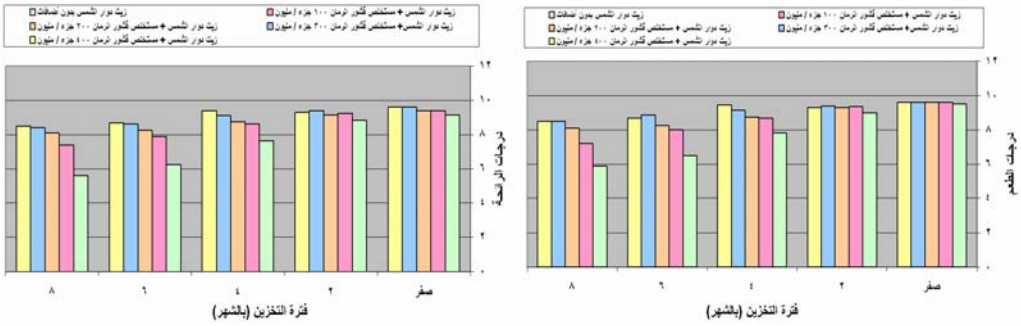


شكل (8): تأثير إضافة مستخلص قشور الرمان و TBHQ كمضادات أكسدة على رقم الحموضة لزيت دوار الشمس المكرر والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30 م) لمدة 8 شهور

6- التقييم الحسي :

6-1 التقييم الحسي لزيت دوّار الشّمس المضاف له مستخلص قشور الرّمان

يوضح الشكلان : (9) (10) أن زيت دوّار الشّمس بدون إضافات والمضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 100 ، 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون ؛ قد حصل على درجات تقييم ممتازة لمدة شهرين تخزين . وانخفضت درجات تقييم الزيت بزيادة مدة الحفظ إلى جيد بنهاية مدة الحفظ ؛ وذلك في الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 100 جزء / مليون . مع احتفاظ الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون بدرجات تقييم جيدة جدّاً للطعم والرائحة إلى نهاية مدة الحفظ ؛ من قِبَل المحكمين . وفي المقابل حدث انخفاض في درجات تقييم الطعم والرائحة بعد شهرين من التخزين لزيت دوّار الشّمس بدون إضافات ؛ ليصل إلى درجة تقييم مرفوضة للطعم والرائحة بنهاية مدة الحفظ .



شكل (10): التقييم الحسي لصفة الرائحة لعينات زيت دوار الشمس المكرر المضاف لها مستخلص قشور الرمان والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

شكل (9): التقييم الحسي لصفة الطعم لعينات زيت دوار الشمس المكرر المضاف لها مستخلص قشور الرمان والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

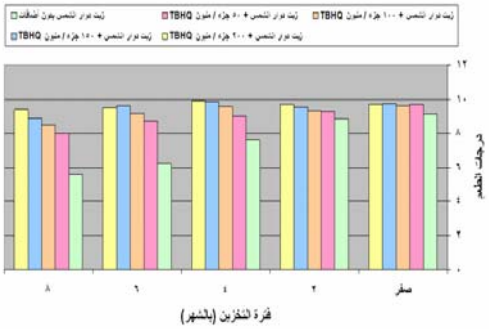
ومن التحليل الإحصائي للنتائج يتبين أنه :

- لا توجد فروق معنوية عند مستوى دلالة أقل من 0.05 لصفة الطعم والرائحة بين زيت دوّار الشّمس بدون إضافات ، وبين الزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان ؛ بالتركيزات المستخدمة في الدراسة في بداية مدة الحفظ . ولا توجد فروق معنوية لصفة الطعم للزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 100 ، 200 ، 300 ، 400 جزء / مليون . وصفة الرائحة للزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيزات 100 ، 200 جزء / مليون . وتوجد فروق معنوية لصفة الرائحة للزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بتركيز 300 ، 400 جزء / مليون بعد شهرين تخزين .

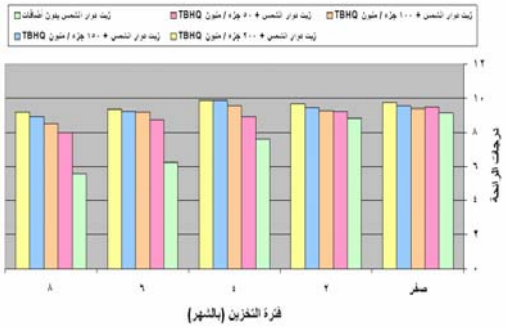
- توجد فروق معنوية لصفة الطعم والرائحة للزيت المضاف له مستخلص قشور الرمان بالتركيزات المستخدمة في الدراسة ؛ من 4 شهور تخزين ، إلى نهاية مدة التخزين (8 شهور)

2-6 التقييم الحسي للطعم والرائحة لزيت دوّار الشّمس المضاف له TBHQ

في الشكلان : رقم (11) ،(12) يتضح لنا أن زيت دوار الشمس المضاف له TBHQ بتركيز 50 ، 100 ، 150 جزء / مليون قد احتفظ بطعم ورائحة ممتازَيْن إلى : شهرين ، 4 شهور ، 6 شهور من التخزين على التوالي ، ثم انخفض التقييم إلى جيد جداً لكلٍّ مِن الطعم والرائحة بنهاية مدة التخزين (8 شهور) . بينما احتفظ الزيت المضاف له TBHQ بتركيز 200 جزء / مليون بتقييم للطعم والرائحة ممتازة إلى نهاية مدة التخزين .



شكل (11): التقييم الحسي لصفة الطعم لعينات زيت دوار الشمس المكرر المضاف لها TBHQ والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور



شكل (12): التقييم الحسي لصفة الرائحة لعينات زيت دوار الشمس المكرر المضاف لها TBHQ والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25 - 30° م) لمدة 8 شهور

نستخلص من ذلك أن :

- إضافة TBHQ كمضادّ أكسدة صناعي لزيت دوّار الشّمس أدّى إلى حماية الزيت من التأكسُد خلال مدة التخزين ؛ ومِنْ ثَمّ المحافظة على طعم ورائحة ممتازَيْن للزيت بنهاية مدة الحفظ (8 شهور) وبخاصة عند استخدام تركيز 200 جزء / مليون من TBHQ .

ومن التحليل الإحصائي للنتائج يتبين أنه :

- توجد فروق معنوية عند مستوى دلالة أقل من 0.05 لصفة الطعم والرائحة بين زيت دوّار الشّمس بدون إضافات ، وبين زيت دوّار الشّمس المضاف له TBHQ بالتركيزات المستخدمة في الدراسة ؛ ما عدا صفة الرائحة للزيت المضاف له 200 جزء / مليون في بداية الحفظ . ولا توجد فروق معنوية لصفة الطعم للزيت المضاف له TBHQ بتركيز 50 ، 100 جزء / مليون. وتوجد فروق معنوية للزيت المضاف له TBHQ بتركيز 150 ،200 جزء / مليون ، ولا توجد فروق معنوية لصفة الرائحة عند التركيزات المستخدمة في الدراسة من TBHQ بعد شهرين تخزين . و توجد فروق معنوية لصفة الطعم والرائحة للزيت المضاف له TBHQ بالتركيزات المستخدمة في الدراسة ومدة التخزين من 4 شهور إلى نهاية مدة التخزين (8 شهور) .

المراجع العربية

الكحلوت ، جمال رشيد . (2003 م) . مبادئ في الإحصاء و الاحتمالات - الطبعة الثانية . مكتبة الملك فهد الوطنية - مكة المكرمة- المملكة العربية السعودية .

الهيئة العربية السعودية للمواصفات والمقاييس . (2002 م) . زيت دوار الشمس المعد للطعام

REFERENCE

A . O. A. C. (2000).Official Methods of the Association of Official 16th ed., Association of Official Analytical Chemists International , Arligton , Virginia ,USA .

Abber , M.N.H.(2004).Effect of natural antioxidants in grapes and carrots on cholesterol level .Ph .D .Food .Sci. and Technol., Cairo Univ.

Abdel-Naby ,A.A.(2000) . Antioxidants .Symposium on food additives , Alex-Egypt.

Arafat, S.H. (2000).Chemical and technological studies on some seeds of plants cucurbitaceae family. Msc . Fac .Of Agric. Al-Azhar univ.

Asakawa, T. and Matsushita,S. (1980). Lipids, 15:137.

Cacho, J., Fernandez, P., Ferreira V. and Castell, J.E. (1992). Evolution of Five anthocyanidin-3-glucosidase in the skin of Tempranillo, Moristel, and Gurnacha grape varietes and influence of climatological variable. Am .J. Enol. Vitic, 43 : 244-248.

Gil, M.I; Tomas-Barberan, F.A. Hess-Pierce, B; Holcroft, D.M, Kader, A.A. (2000). Antioxidant activity of Pomegranate juice and its

relation ship with phenolic composition and processing . J. Agric Food Chem., 48 (10): 4581-4589.

Haffmann,G.(1986).Edible oils and Fats. In "Quality control in the food industry "Herschoe refry .S.M(Ed) Academic press . pp:420 –Halliwell, B.(1996).Oxidative stress, nutrition and health: experimental strategies of optimization of nutritional antioxidant intake in human .Free Rad.Res.,25:57-74.

Huang, M.T.; Ho, T.C. and Lee, Y.C. (1992). Phenolic compounds in food and their effects on health. II Antioxidants and cancer preventation. American Chemical Society Syposium Series , Washington , DC. ISSN 0097-6156;507.

Hui, Y.H. (1996). Baileys's industrial oil and fat products. A Wiley-Interscience Publication, New York. Fifth edition, pp 300-425.

Kanner, J., Frankel, E., Granit, R., German, B. and Kinsella, J.E. (1994).Natural antioxidants in grapes and wines. J. Agric. Food Chem., 42 : 64 – 69.

Less, D.H, and Francis, F.J. (1972).Analysis of anthocyanins . Hort . Sci., 7 : 83 – 84.

Madhavi, D.L., Deshpande, S.S and Salunkhe, D.K. (1996). Technological ,Toxicological, and Health perspectives. Copyright by Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong pp 1 – 37.

Matsushita, S. and Terao , (1980).Singlet oxygen-initiated photo oxidation of unsaturated fatty acid esters and inhibitory effects of tocopherols and β-carotene, in autoxidation food and biological systems, ed., by Simic M. G. and Krarel M. Plenum Press, New York 1980, pp 27 – 44.

Mazza, G. and Miniatti, E. (1993).Anthocyanins in fruits, vegetables and grains .CRC Press: Boca Raton, F.L.

Palozza, P., Luberto, C., Calviello, G., Ricci, P. and Bartoli, G.M. (1997).Antioxidant and prooxidant role of β-carotene in murine normal and tumor thymocytes: Effects of oxygen partial pressure .Free Radical Biol .Med 22:1065-1073.

Plumb, G. W; de Pascual-Teresa, S; Santos-Buelga, C; Rivas-Gonzalo, J.O. Williamson, G. (2002). Antioxidant properties of gallocatechin and prodelphinidinin pomegranate peel

photochemicals Team, Nutrition and consumer Sciences Division Institute of Food Research, Norwich, UK. Redox Rep; 7(1): 41-46.

Robards, K., Kerry, A.and patsalides, E.(1988). Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods. A Review Analyst, 113:213-224.

Sanhueza, J., Nieto, S. and Valenzuela, A. (2000).Thermal stability of some commercial synthetic antioxidants. J. Am. Oil. Chem. Soc.,77: 933-936.

Shahidi ,F.and Wanasundara, P.K. (1992). Phenolic antioxidants . Critical Revew in Food Science and Nutr., 31 : 67 – 103.

Singh, R.P; Chidambara-Murthy, K. N; Jayapraksha, G.K. (2002).Studies on the antioxidant activity of pomegranate (Punica granatum) peel and seed extracts using in vitro models .J . Agric. Food Chem.,50(1):81-86.

Warner, K., Frankel. E.N. and Mounts, T.L. (1989).Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and lowerucic acid rapeseed oils .J. Am. Oil. Chem. Soc., 66 : 558 – 564.

Warner ,K.(1985) .Sensory evaluation of flavor quality of oil .In flavor chemistry fat and oils. Eds .Am .Chem ,Soc., Champgin , IL. p. 207 .

White, P. (1991). Methodes for measuring changes in deep-fat frying oil. J. Food Technol, 45: 75 (1991

تأثير اضافة مضادات الاكسدة المستخلصة من قشور الرمان على فترة صلاحية زيت دوار الشمس المكرر

أ/ ايمان حسن احمد القرني
كلية التربية للاقتصاد المنزلي بجامعة الطائف

تحتوي مخلفات الأغذية النباتية على مواد تعمل كمضادات أكسدة طبيعية يمكن استخدامها بدلاً من مضادات الأكسدة الصناعية التى قد تكون ضارة بصحة الإنسان. ومن ضمن هذه المخلفات مستخلص قشور الرمان الذي يحتوى على 112.72 ملليجم أنثوسيانين / 100 جم مستخلص. ثبت أن زيت دوار الشمس المضاف له مستخلص قشور الرمان تصل النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة فيه إلى 53.91٪ عند تركيز 400 جزء/مليون. بينما الثبات التأكسدي لزيت دوار الشمس بدون إضافة مضاد اكسدة كفترة تمهيدية كان 3.32 ساعة (على درجة حرارة100 ْم) .وقد زاد النشاط المضاد للأكسدة للزيت المضاف له مضاد اكسدة صناعي (TBHQ) بزيادة التركيز المضاف له 200 جزء / مليون ليصل إلى 157.23 ٪ لزيت دوار الشمس. كما كانت الزيادة كبيرة في معامل الانكسار لزيت دوار الشمس بدون إضافة مضادات أكسدة حيث بلغ 1.4725 بنهاية مدة التخزين ، مع انخفاض الزيادة في معامل الانكسار للزيوت المضاف لها مستخلص قشور الرمان ، حيث كانت الزيادة كبيرة مقارنة بالزيوت المضاف لها التركيزات الأخرى تحت الدراسة .كما حدثت زيادة في الامتصاص على 232 ن.م للزيوت بدون إضافة مضادات اكسدة ،كما أن إضافة مستخلص قشور الرمان كمضاد اكسدة طبيعي وTBHQ كمضاد اكسدة صناعي أدى إلى خفض الامتصاص على 232 ن.م وبالتالي زيادة فترة صلاحية الزيوت .وبالنسبة للصفات الكيميائية فقد حدث ارتفاع في رقم البيروكسيد في عينات الزيت بدون إضافات والمخزن على درجة حرارة الغرفة (25-30 ْم) لمدة 8 شهور ، بينما الزيوت المضاف لها مستخلص قشور الرمان كان رقم البيروكسيد في الحد المسموح به حتى الشهر السادس من التخزين. كما لوحظ انخفاض كبير في كمية المالونالدهيد في زيت دوار الشمس المضاف له مستخلص قشور الرمان مقارنة بالزيوت بدون إضافة مضادات الأكسدة. ووجد أن إضافة TBHQ بتركيز 150 ، 200 جزء / مليون قد حافظ على الحموضة للحد المسموح به حتى 8 شهور. وبالنسبة للصفات الحسية ،فقد أدت إضافة مستخلص قشور الرمان إلى المحافظة على طعم ورائحة الزيت أثناء مدة الحفظ و خاصة عند إضافتها بتركيز 400 جزء / مليون مقابل أن الزيت بدون إضافة مضادات اكسدة كان مرفوض من حيث الطعم و الرائحة بعد 8 شهور من التخزين على درجة حرارة الغرفة (25-30 ْ م).