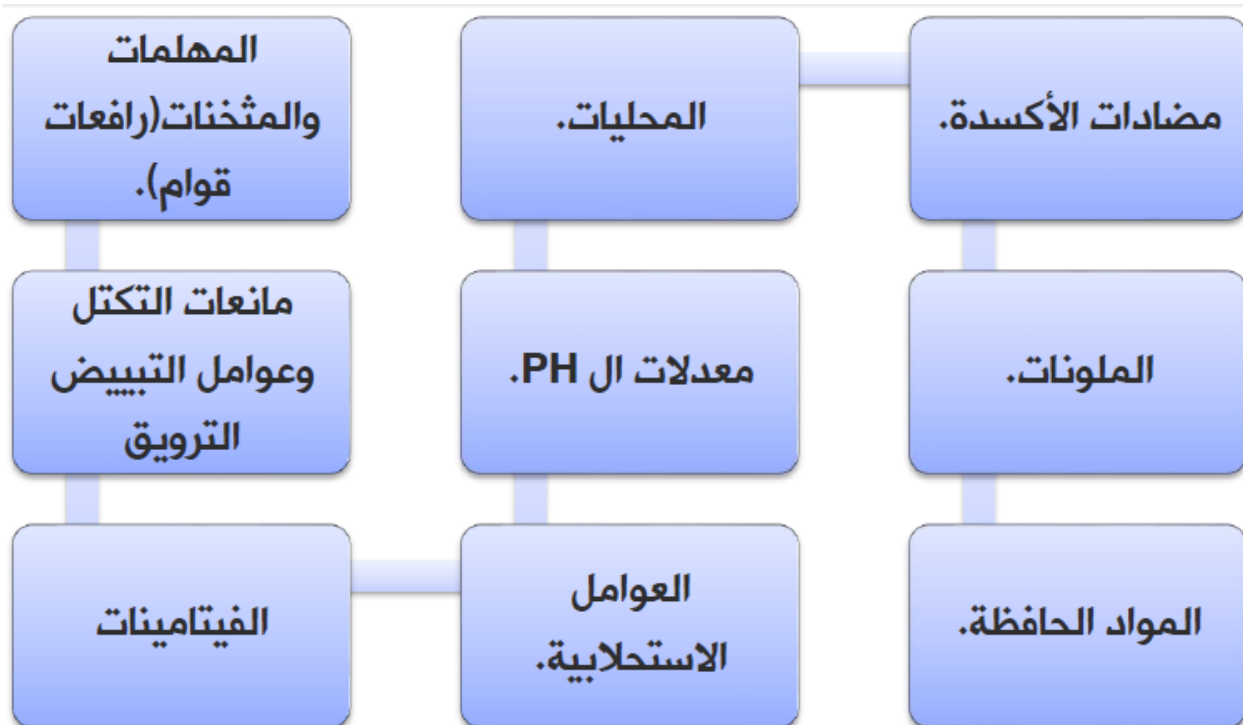


المحاضرة التاسعة

المضافات الغذائية

مقدمة

تعرف المضافات الغذائية بأنها مواد تضاف إلى الغذاء أو المشروبات أو هي جميع المواد التي ليست من المكونات الطبيعية للأغذية وتضاف إليها قصداً في أي مرحلة من إنتاجها إلى استهلاكها، وتضاف بغرض تحسين الحفظ أو الصفات الحسية أو الطبيعية أو الحد من تعريض المستهلك للتسمم وغيره من الأضرار الصحية نتيجة الحفظ غير الجيد للغذاء تقسم إلى مجموعات كما يلي:



تصنيف المضافات الغذائية

نرمز للمضافات الغذائية بالرمز E و الأرقام بعده تدل على نوع المضاف الغذائي حيث أن لكل مضاف رقم خاص يعرف به، ولكل نوع من المضافات مجال من الأرقام كما يلي:

- 100 - 181 ترمز للملونات. Colourings

- 200 - 285 المواد الحافظة. Preservatives
- 300 - 340 مضادات الأكسدة. Antioxidants
- 400 - 499 محسنات قوام و مواد استحلاب. Thickeners / Emulsifiers
- 550 - 572 عناصر مقاومة للتكتل. Anti -caking Agent
- 600 - 650 محسنات النكهة. Flavour Enhancers
- 900 - 910 عناصر ملمعة. Glazing Agents
- 950 - 970 محليات Sweeteners ومواد أخرى

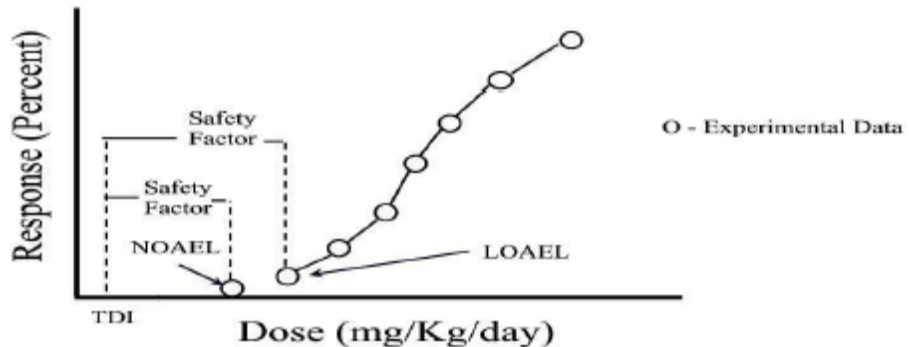
لا ينبغي إضافة المضاف الغذائي كيفما اتفق، بل يجب أن تكون الإضافة ضمن شروط محددة مسبقاً، تعرف باسم المأخوذ اليومي المقبول.

المأخوذ اليومي المقبول (ADI) Acceptable daily intake

عملت على هذا المفهوم اللجنة المشتركة لخبرات المضافات الغذائية Joint expert committee on food additives (JECFA)، ووضعت معايير بناء على التجارب على الحيوانات.

يتم إعطاء المضاف الغذائي لحيوانات التجربة بتركيز متدرجة، ثم تتم ملاحظة الآثار الناجمة عن ذلك، فمثلاً يعطى الحيوان المقدار 0.1 g من المضاف، ثم 0.2 g ، وهكذا مع ملاحظة الآثار الناجمة عن كل إعطاء، حتى الوصول إلى المقدار الذي يلاحظ معه ظهور تأثيرات جانبية، ثم تتم متابعة زيادة المقدار لملاحظة تفاقم الآثار الجانبية أو بالعكس يعطى 1 g فرضاً و يتم تسجيل الآثار الجانبية ثم يقلل تدريجياً حتى اختفاء جميع الآثار الجانبية.

يدعى التركيز من المضاف الغذائي الذي بدأت الأعراض الجانبية عنده بالظهور بمستوى التأثير الملاحظ الأقل Lowest observed effect level ، أو اختصاراً LOEL ، وهو تركيز غير مرغوب لأنه تسبب بالتأثيرات الجانبية، ولذلك يؤخذ التركيز الأدنى منه مباشرة، ويدعى المستوى الذي لا تأثير ملاحظاً عنده No observed effect level ، أو اختصاراً NOEL



يدعى NOEL التركيز اليومي المتحمل (Tolerable daily intake (TDI) ، ولكنه غير مقبول أيضاً فالتجارب التي أجريت، أجريت على الحيوان لا على الإنسان، لذلك، ولزيادة المأمونية، يتم تقسيم TDI على 10 ، ثم يتم تقسيمه على 10 مرة أخرى وذلك لأن ثمة فروقاً بين إنسان وآخر، فيوجد إنسان يتحسس لهذه المادة ويوجد إنسان ليس كذلك.

وعليه فإن المأخوذ اليومي المقبول ADI يساوي

$$IDA = \frac{NOEL}{100}$$

ولكن يبقى السؤال هل يلتزم المصنعون ب ADI أو هل يضيفون مواد مسموحة أصلاً؟؟ فمثلاً إذا كان ADI لمادة ما لا يعطي التأثير المضاد للأكسدة المطلوب فمن غير المسموح إضافة هذه المادة لأنها تلزم تراكيز عالية منها لتحقيق الفعالية المطلوبة.

وحتى عند الالتزام ب ADI نجد أن بعض المواد تعطي آثار سمية عند التعرض الدائم لها.

1. مضادات الأكسدة

A. تعريف عملية الأكسدة

هي عملية كيميائية تحدث عند تماس المادة الدسمة (الزيوت والدهون) مع الأوكسجين الموجود في الهواء مسبباً تغيرات كيميائية في المنتج تقلل من درجة جودته (الطعم-الرائحة-القيمة الغذائية).

B. تأثيرات الأكسدة على المادة الدسمة:

1. تغير الخصائص الحسية:

• ظهور الرائحة زنخة Rancid أو النكهة غير المستحبة. off flavor

• تغير اللون والقوام.

• عدم تقبل المستهلك.

• الخسارة الاقتصادية.

2. فقدان الجودة التغذوية:

• خسارة الحموض الدسمة الأساسية 3ω و 6ω

• خسارة الفيتامينات.

3. المخاطر الصحية:

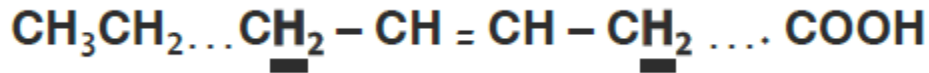
- بعض نواتج الأكسدة مضرّة بالصحة (أدهيدات-كيتونات-هيدروكربونات).
- قد تسبب تأخر النمو.
- و أمراض القلب والأوعية

أكثر الأغذية تعرّضاً للأكسدة هي الدسم والأغذية التي تحتوي روابط مضاعفة، فكلّما ازداد عدد الروابط المضاعفة كانت قابلية أكسدة المادة أكبر، $\omega 3$ و $\omega 6$ يحويان روابط مضاعفة وبالتالي هما عرضة للتأكسد و الخرب ولذلك يكون حفظ الزيوت أصعب من حفظ الدهون، لأن الزيوت غنيّة بالروابط غير المشبعة، المسؤولة أصلاً عن وجودها في شكل السائل.

C. مراحل عملية الأكسدة

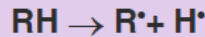
1. المرحلة الأولى – مرحلة البدء Initiation :

لنفرض حمضاً دسماً يمتلك رابطاً مضاعفاً، فتكون صيغته على النحو الآتي:



تتضمن مرحلة البدء عملية اقتلاع لإحدى ذرات الهيدروجين، لا يجري اقتلاع هذا الهيدروجين من الرابط المضاعف إنما من أحد الكربونين المجاورين للرابط المضاعف مما يؤدي إلى تشكل جذر حر، وتجنباً لإعادة كتابة الصيغة الطويلة السابقة في كل معادلة، نستخدم الرمز RH، حيث R هي الحمض الدسم، و H هي الهيدروجين المقتلع.

عند اقتلاع الهيدروجين يتشكل من الحمض الدسم جذر حر free radical و ينفصل عنه H :

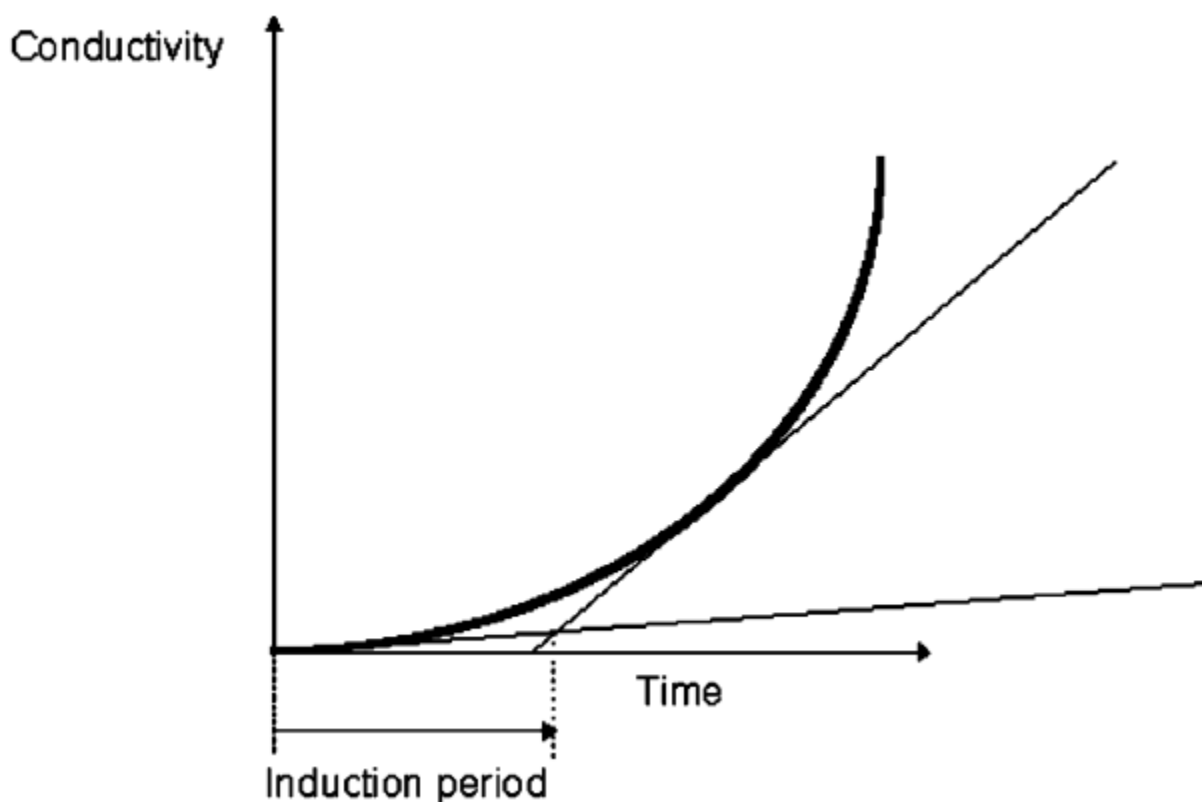


ولكن ما العوامل التي تحفز اقتلاع الهيدروجين من الحمض الدسم؟

- الضوء، وهو العامل الأهم.
- الأنزيمات.
- الحرارة.
- الأوكسجين.
- المعادن.

مرحلة البدء بطيئة في حدوثها، ولا نشعر فيها بالتغيرات التي تطرأ على المادة الغذائية، حيث يتم اقتلاع الهيدروجين من حمض إثر حمض وتشكل جذر حر تلو جذر حر وتراكمهم، ولا تنتقل الأكسدة إلى المرحلة الثانية (مرحلة الانتشار) إلا عقب تشكل عتبة كافية من الجذور الحرة.

تدعى الفترة اللازمة للوصول إلى عتبة مرحلة الانتشار فترة التحريض أو فترة الحث لا تظهر علامات حسية تدل على المرحلة الأولى من الأكسدة (طعم- رائحة كريهة)

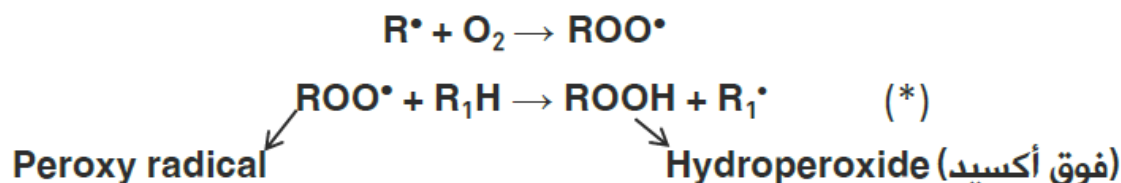


2. المرحلة الثانية – مرحلة الانتشار: Propagation

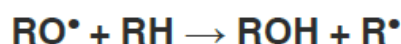
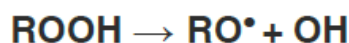
في هذه المرحلة تبدأ الجذور الحرة المتشكلة في المرحلة السابقة بالتفاعل مع أوكسجين الجو، فيتشكل جذر بيروكسي Peroxy radical $\text{ROO}^\cdot$ وبما أن $\text{ROO}^\cdot$ هو أصلاً جذر حر فإنه يكون فعالاً كذلك، فيقوم بدوره باقتلاع هيدروجين من حمض دسم آخر نرسم له H1R من أجل أن يعود إلى حالة استقراره مشكلاً هيدروبيروكسيداً (Hydroperoxide) (ROOH) ، الأمر الذي ينشأ عنه جذر حر آخر جديد $\cdot\text{1R}$ والذي بدوره يعود يتفاعل مع حمض دسم جديد وهكذا.

(فوق أكسيد)

لاحظ التفاعلات:

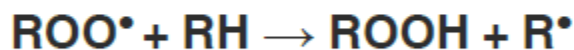


كما أن ROOH ممكن أن يتفكك بطريقتين إما:



RO[•] فعال

أو



ROO[•] فعال

وهكذا...

سُميت هذه المرحلة مرحلة الانتشار لأن كل جذر حر فيها يقوم بسلسلة من التفاعلات، وهي مرحلة سريعة.

يمكن اعتبار التفاعل (*) مرحلة بدء ثانوية، إذ إنها بدأت أيضاً بجذر حر متفاعل مع حمض دسم جديد، ولذلك فإن هذه التفاعلات متداخلة فيما بينها ولا يمكن فصلها تماماً تنتهي هذه المرحلة عند نفاذ الحموض الدسمة

3. المرحلة الثالثة – مرحلة الإنهاء: Termination

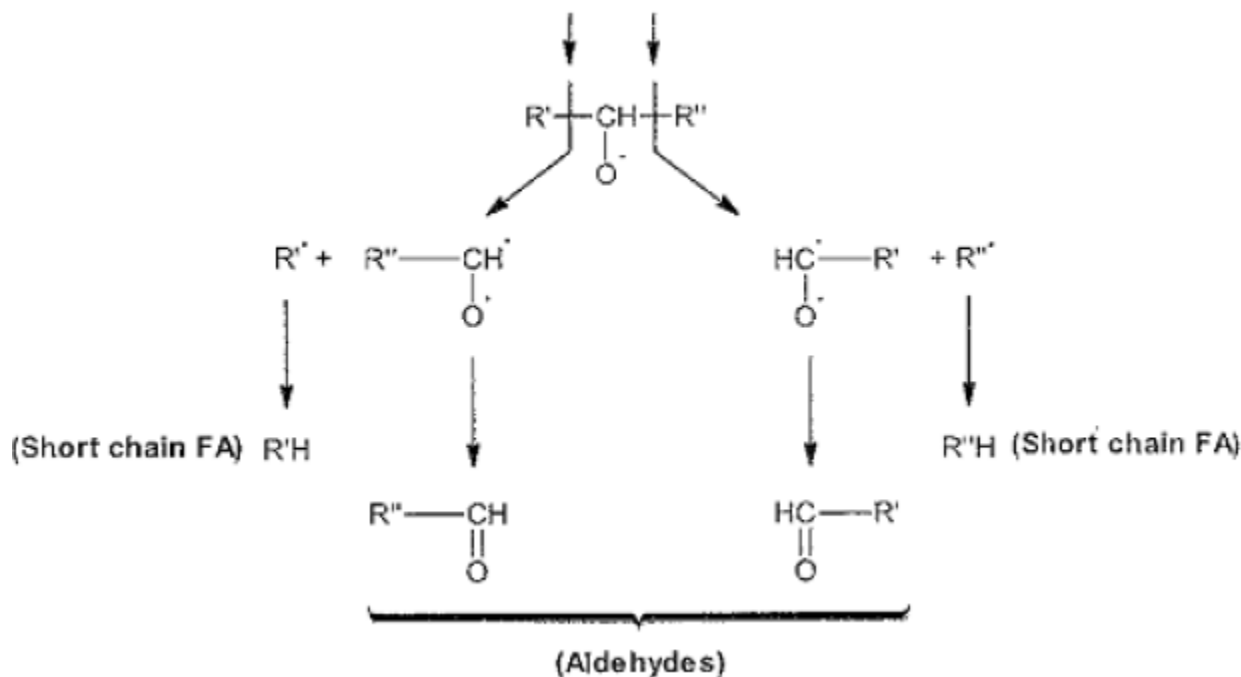
يتشكل في هذه المرحلة مركبات ثابتة حيث تنفذ مصادر بدء التفاعلات السابقة (الحموض الدسمة)، تتفكك في هذه المرحلة الهيدروبيروكسيدات المتشكلة في مرحلة الانتشار لتعطي أحد ثلاثة أشكال:



أي أنه عند نفاذ الحموض الدسمة تتوقف الأكسدة بالتفكك عند أحد طرفي الحمض الدسم على جانبي الجذر الحرّ، لتعطي مركّبين هما الجذر الحر للحمض الدسم $R''^{\cdot}$ ، $R'^{\cdot}$

+ ما تبقى من المركّب مع الأوكسجين.

يتّحد كل من $R''^{\cdot}$ ، $R'^{\cdot}$ مع هيدروجين ليشكّلا الهيدروكربون الموافق، بينما يتحوّل ما تبقى إلى ألدهيدات، وفق ما يلي:



أو تقوم هذه الجذور الحرة بالتفاعل مع بعضها لتعطي مركبات ثابتة:

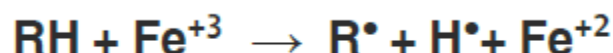


المركبات النهائية السابقة تدعى مركّبات الزّنج Rancidity compounds ، وتكون ألدهيدات أو كيتونات أو هيدروكربونات، وهنا تظهر الرائحة غير المستحبة للمادة الغذائية.

تنتهي عملية الأكسدة لكننا نفقد الحمض الدسم في المادة الغذائية و تتغير الصفات الحسية الخاصة بها.

تأثير المعادن على تفكك فوق الأكاسيد

للمعادن تأثير كبير في قدح (بدء) تفاعلات الأكسدة أو في سيرها، يقدح الحديد مثلاً تفاعلات بدء الأكسدة على النحو الآتي، إذ يتفاعل الحديد الثلاثي مع الحمض الدسم معطياً الحديد الثنائي والجنور الحرة، هذه المعادلة نادراً ما تحدث:



لكن في هذه المرحلة في الذات يكون تأثير المعدن في قدح تفاعلات بدء الأكسدة صغيراً، ويكون دوره الأكبر حينما تتشكل الهيدروبيروكسيدات.

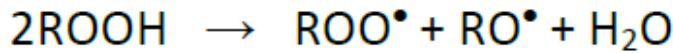
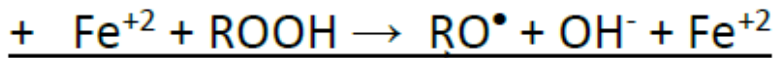
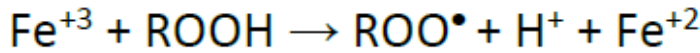
يتفاعل الحديد الثلاثي مثلاً مع الهيدروبيروكسيدات كما يلي، مشكلاً جذراً حراً:



كما أن الحديد الثنائي فعال أكثر من الحديد الثلاثي في التفاعل معها) دائماً ما يكون شكل المعدن ذو رقم الأكسدة الأقل فعالاً أكثر ب 10 مرات من المعدن ذو التكافؤ الأعلى مع الهيدروبيروكسيدات (فوق الأكاسيد)، فنجد:



إذا قمنا بجمع المعادلتين:



نلاحظ أن: الحديد لعب دور وسيط، حيث دخل التفاعل وخرج منه دون أن يتأثر لكنه أدى إلى تشكّل جذرين حريّين.

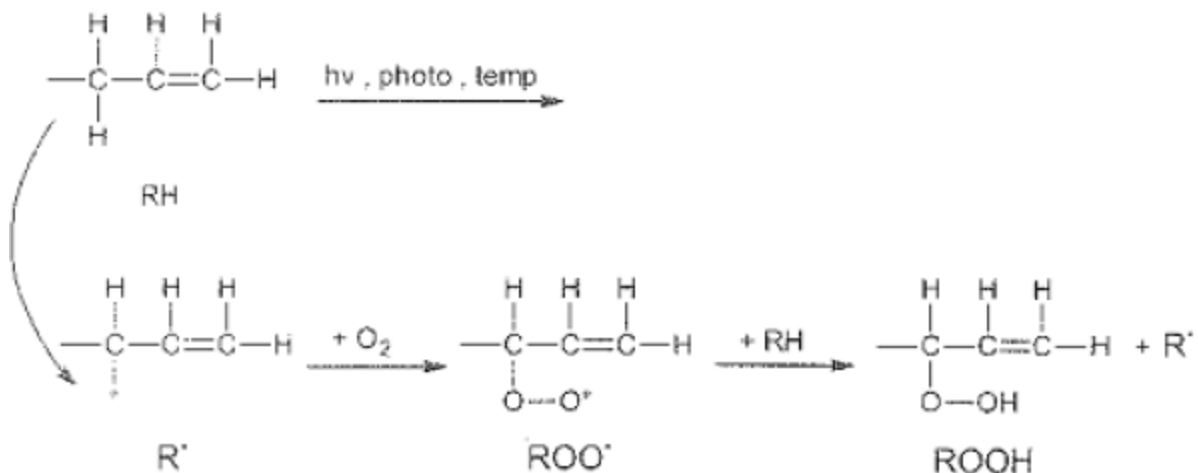
الخلاصة: إن دور المعدن في تفكيك الهيدروبيروكسيدات أكبر بكثير من دوره في قدح تفاعل الأكسدة أي أنه يساهم في مرحلة البدء الثانوية فبعد تشكّل فوق الأكاسيد يقوم بتفكيكها وتشكيل جذور حرة من جديد و التي تقوم بدورها بتفاعلات الأكسدة.

من أين تأتي المعادن إلى الغذاء؟

- إما نتيجة تفكك عناصر في الغذاء تحوي المعادن، كأن تتفكك إنزيمات تحوي الحديد فيتحرر الحديد أو فرم اللحم الحامية على الميوغلوبين الحاوي حديد.
- أو تكون شوائب أتت إليه أثناء عملية التصنيع والتعبئة (كحوايات التعبئة).

ليس للمعادن الشائبة القادمة من عملية التصنيع أية فائدة غذائية، بل هي كما وجدنا تحرّض تفاعلات الأكسدة.

تتأكسد الحموض الدسمة وفق الآلية الآتية



العوامل الداخلية المؤثرة بعملية الأكسدة

ونقصد بها العوامل المتعلقة بالمادة الدسمة المتأكسدة بحد ذاتها

1. عدد الروابط المضاعفة

فكلما ازداد عدد الروابط المضاعفة في الحمض الدسم كانت سرعة الأكسدة أكبر، تم الاصطلاح على أن سرعة أكسدة حمض السيتاريك 18:0C تساوي 1 ، وعليه فقد تم قياس سرعة أكسدة الحموض الدسمة الأخرى، فمثلاً تبلغ سرعة أكسدة حمض الزيت 100 (C18:1) ، أي أنه يتأكسد أسرع بمئة مرة من حمض السيتاريك. -يبين الجدول سرعات أكسدة بعض الحموض الدسمة:

الحمض الدسم	سرعة تفاعل الأكسدة
C18:0	1
C:18:1, Δ ⁹	100
C18:2, Δ ^{9,12}	1200
C18:3Δ ^{9, 12, 15}	2500

لاحظ أن مجرد وجود رابط مضاعف واحد فقط □ أدى إلى تضاعف سرعة التفاعل 100 مرة، وأن وجود اثنين فقط أدى إلى تضاعفها 1200 مرة، فلك أن تتخيل سرعة أكسدة الحموض C20:5 أو C22:6 أو غيرها.

زيت الكتان غير مستحب في الطهي لأنه يتأكسد بسرعة نتيجة لكثرة الروابط المضاعفة فيه. ولكن هل تتأكسد الحموض الدسمة المشبعة؟

نعم، ولكنها تحتاج زمن أطول (الزمن اللازم تقريباً لكي تنتهي الحموض الدسمة غير المشبعة أكسدتها عندها تبدأ المشبعة بالأكسدة)، ودرجة حرارة 60 على الأقل بينما الغير المشبعة تتأكسد بحرارة الغرفة.

2. وجود الحموض الدسمة الحرّة:

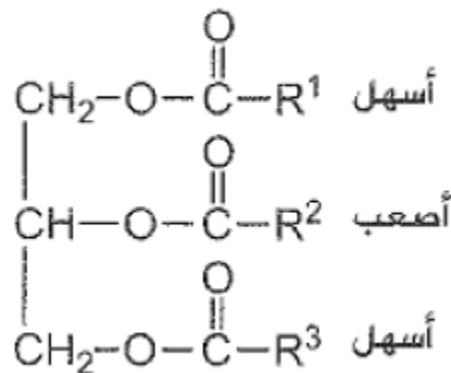
نعلم أن المادة الدسمة غالباً ما توجد بشكل ثلاثيات غليسريد (إسترات). حينما تكون المادة الدسمة بشكل حموض دسمة حرّة فإن أكسدتها تكون أسهل من كونها بشكل ثلاثيات غليسريد.

-وبالتالي فإن زيادة الحموض الدسمة تزيد من الأكسدة، وعليه فإن عمليات التخزين السيئ وتنشيط أنزيم الليباز (الذي يفكك الدسم إلى حموض دسمة حرّة) كلها عوامل تزيد من وطأة عملية الأكسدة.

-نستنتج أن أكسدة الزيت القديم أسهل من أكسدة الزيت الجديد، لارتفاع نسبة حموضته.

3. موضع الحمض الدسم في ثلاثي الغليسريد:

وجدنا أن الغليسول قادر على أسترة ثلاثة حموض دسمة مع مجموعاته OH الثلاثة، و تكون أكسدة الحمضين الدسمين المؤسّرين مع مجموعتي الهيدروكسيل الأولى والثالثة أسهل من أكسدة الحمض الدسم المؤسّتر مع مجموعة الهيدروكسيل الثانية وذلك بسبب الإعاقة الفراغية:



4. مساحة سطح التماس:

كلما ازدادت مساحة سطح التماس ازدادت الأكسدة وذلك بسبب زيادة التعرض للأوكسجين. على سبيل المثال: تكون سرعة أكسدة قطعة لحم أبطأ بشكل معتبر من سرعة أكسدة القطعة نفسها لو كانت مفرومة.

في مثال اللحم المفروم على وجه الخصوص نضيف عاملاً آخر يساعد على تسريع الأكسدة وهو أن الفرم يؤدي إلى تحرر الحديد من الميوغلوبين (الذي يعطي اللون الأحمر للحم). وندكر أن الحديد يلعب دور الوسيط في تفاعلات الأكسدة.

5. نوع الطعام (المادة الدسمة):

يحتوي لحم الأسماك مقداراً كبيراً من الفوسفوليبيدات وهي سريعة التأكسد، ولذلك يكون حفظ لحم الأسماك أصعب من حفظ اللحوم العادية، وهو ما نشاهده في الأسواق، حيث يضع الباعة طبقة من الثلج تعلقو السمك، فتفيد الطبقة في تخفيف التماس مع الأوكسجين كما تفيد في خفض الحرارة مما يؤدي إلى إبطاء الأكسدة.

6. وجود مضادات أكسدة طبيعية ضمن المادة الغذائية نفسها:

فعشب الربيع يكون غنياً بالتوكوفيرول، فإذا رعت الأغنام منه كان حليبها غنياً بالتوكوفيرول، وهو مضاد طبيعي للأكسدة، مما يقلل من أكسدة الحليب.

أما في الخريف فتتغذى المواشي على العلف، الذي يكون مفتقراً إلى التوكوفيرول فيكون حليبها فقيراً بالتوكوفيرول، مما يؤدي إلى فقد هذه القدرة المضادة للأكسدة فيكون حليب الخريف معرّضاً للأكسدة أكثر من الربيع.

7. تناوب الروابط المضاعفة:

إذا كان لدينا حمضان دسمان، متساويان في عدد الفحوم الهيدروجينية وفي عدد الروابط المضاعفة، ولكن أحدهما تكون فيه الروابط المضاعفة متناوبة (أي رابطة مضاعفة، ثم مشبعة، ثم مضاعفة، ثم مشبعة، وهكذا)، والآخر تكون فيه غير متناوبة، فإن الحمض ذا الروابط المتناوبة يكون أسرع أكسدة.

8. نمط التصاوغ:

وجد أن الحموض الدسمة من النمط المقرون cis تكون أكثر عرضة للأكسدة من الحموض الدسمة من النمط المفروق. trans تذكر: الأحماض الدسمة الموجودة بالأغذية هي غالباً.

أيهما يتأكسد بشكل أسهل زيت الذرة أم قطع اللحم؟؟

زيت الذرة ، هو الأسهل لأنه مادة دسمة صرفة أما قطعة اللحم فالدسم موجود بمعقد أو ضمن نسيج ما.

العوامل الخارجية المؤثرة بعملية الأكسدة

ونقصد بها العوامل الغير متعلقة بطبيعة المادة الدسمة المتأكسدة.

1. الضوء و الأكسدة الضوئية Photo oxidation

الضوء هو أكثر العوامل قدحاً لتفاعلات الأكسدة، فهو بحد ذاته غير قادح لتفاعلات الأكسدة، إنما يؤثر على المحسسات الضوئية photosensitizers ، وهي مركبات موجودة في الطبيعة والمواد الغذائية، تتحسس حينما تتعرض للضوء

من أهم المحسسات الضوئية الكلوروفيل Chlorophyl ، الريبوفلافين Riboflavie (الفيتامين B2) الإريثروسين Erythrosine وهو ملون يستخدم في الصناعة)، والفيوفيتين Pheophytin، يرمز للمحسسات الضوئية ب. sens

Photosensitizers alone → No Effect

Light alone → No Effect

Photosensitizers + Light → Change in organism

حينما تتعرض المحسسات الضوئية للضوء فإنها تنتقل من الحالة القاعدية (الأرضية) Ground state إلى الحالة المثارة (Excited state) ولا بد للحالة المثارة أن تعود إلى الحالة القاعدية ولتحقيق ذلك تكون أمام أحد احتمالين:

- Type 1: إما أن تؤثر على الحمض الدسم مباشرة، فتقتلع منه الهيدروجين وتحوله إلى جذر حر، وهذا هو الاحتمال الأقل.
- Type 2: وإما أن تؤثر على الأوكسجين فتحوله من أوكسجين عادي (ويدعى الأوكسجين الثلاثي Triple oxygen ، أو O_2^3 إلى أوكسجين مثار) (ويدعى الأوكسجين الواحد Single oxygen أو O_2^1 الذي يتفاعل مع الحمض الدسم ويشكل الجذور الحرة.

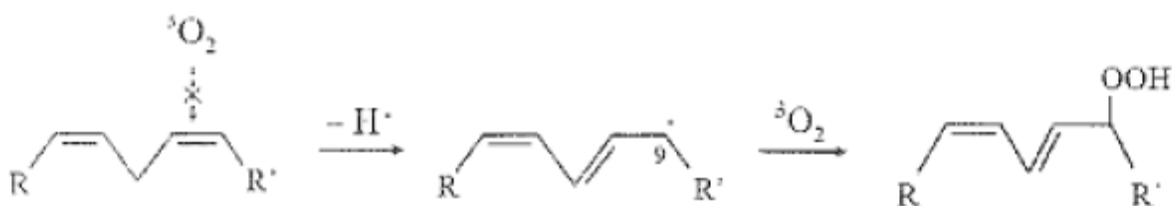
عند تهيج المحسس الضوئي يتحول

الأوكسجين من الحالة المستقرة العادية إلى الحالة المثارة الغير طبيعية فيسعى هذا الأوكسجين إلى العودة لحالته الطبيعية عبر اقتلاع من الحمض الدسم. H

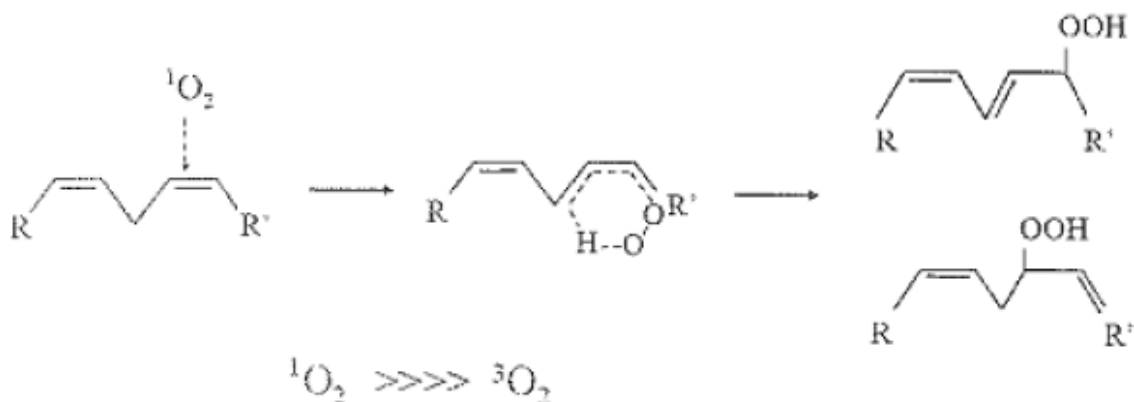
يملك الأوكسجين المثار القدرة على قدح تفاعلات الأكسدة بسرعة أكبر بعدة مرات من الأوكسجين العادي، وبهذه الطريقة تؤثر المحسسات الضوئية على أكسدة المادة الغذائية Photo oxidation بفعل الضوء.

مثال: إذا كان لدينا حمض دسم و ليكن حمض اللينولييك فإن:

الأوكسجين الطبيعي(الثلاثي) لا يستطيع الدخول إلى الرابط المضاعف دون وجود عوامل أخرى كالحرارة أو الأنزيمات التي تحول الحمض إلى شكل قابل للأكسدة (بنزع H) كي يهاجمه الأوكسجين ويشكل الهيدروبيروكسيد:



أما الأوكسجين المثار فهو محبّ للإلكترونات ويستطيع مهاجمة الروابط المضاعفة بسهولة ليأخذ الإلكترونات ويستقر، مسبباً الأكسدة



لا يؤثر الأوكسجين المثار على الحموض الدسمة وحسب، بل يؤثر أيضاً على الحمض الأميني الميثيونين مشكلاً جذوراً حرة انطلاقاً منه، ومؤدياً إلى تشكل مركب دي ميتيل دي

سلفيد dimethyl disulfide المسؤول عن ظهور رائحة غير مستحبة off flavor في الحليب (رائحة زنخ) كما يعد الحليب غنياً بالريبوفلافين (Vit B12) وهو كما ذكرنا من المحسسات الضوئية.

2. الأنزيمات:

أهم الأنزيمات التي تقدح عملية الأكسدة هو الليبوكسيجيناز الموجود ضمن المادة الغذائية والذي يحرض تفاعلات أكسدة المادة الدسمة وتشكيل الهيدروبيروكسيدات.

ويبقى هذا الأنزيم فعالاً بدرجة حرارة منخفضة.

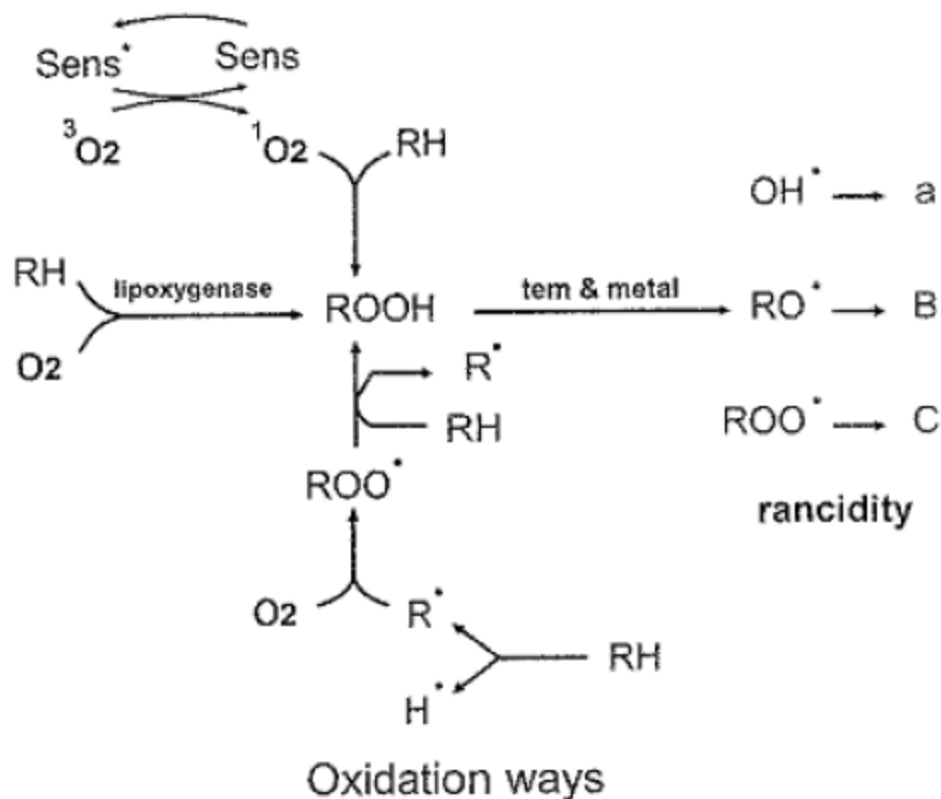
3. الحرارة:

تقوم بتحريض نزع H من الحمض الدسم وتشكيل الجذر الحر.

4. المعادن:

وننتذكر أن تفكيك الهيدروبيروكسيدات هو أهم دور للمعادن في عملية الأكسدة لإعطاء الجذور الحرة، كما أن لها دوراً صغيراً في قدح تفاعلات الأكسدة.

يلخص الشكل الآتي الطرق الأربعة السابقة



5. فاعلية الماء: Activity of water

- حينما يقدر الضوء أو الحرارة تفاعلات الأكسدة فلا علاقة حينها لفاعلية الماء بهذه العملية، ولذلك نجد أن الحليب المجفف يمكن أن يتزنخ بعد مرور فترات طويلة مع أن فاعلية الماء فيه منخفضة جداً، والسبب في ذلك يعود إما إلى الضوء أو إلى الحرارة، أما فاعلية الماء فهي ليست ذات علاقة.

يمكن أن تبدأ الأكسدة عند أية قيمة لفاعلية الماء حتى لو كانت صفراً

- أما إذا كان الوسيط في تفاعل الأكسدة هو المعدن فتزداد سرعة تفاعل الأكسدة بزيادة فاعلية الماء.
- أما إذا كان محرض الأكسدة هو إنزيم الليبوكسيجيناز فلا تبدأ الأكسدة إلا عند فاعلية ماء 0.6 ثم تزداد بازديادها، أما إذا كانت فاعلية الماء أقل من 0.6 فلا يستطيع الإنزيم البدء بتفاعل الأكسدة.

6. طرق المعالجة: Used methods

وهي تضم تفاعلات التحضير، كطحن المواد الغذائية مما يؤدي إلى زيادة سطح التماس وزياد معدل الأكسدة.

من الأمثلة الأخرى، الفول السوداني (peanut) ويدعى الأراشيد بسبب حمض الأراشيديك

$(CH_3CH_2)_{18}COOH$ ، فالفول السوداني المحمص عرضة للأكسدة أكثر من الفول السوداني في قشرته (فستق العبيد) لأن طريقة التحضير (التحميص) تنطوي على تعريضه للحرارة التي تقدر الأكسدة بوجود الأكسجين.

طرق كبح تفاعلات الأكسدة:

- الحفاظ في الظلام بعيداً عن الضوء.
- التخلص من فعل المحسسات الضوئية *Elimination of photo sensitizers* وذلك بالحفظ في حاويات عاتمة للضوء أو سميكة لا تمرر الضوء (كالتنك الذي يعبأ به الزيت).
- الحفاظ في درجة حرارة منخفضة بعيد عن الضوء.
- *Denaturation* الليبوكسيجيناز بالحرارة، وهو تمسيخ جيد.

ومن أمثلة ذلك توفير *blanching* البازلاء قبل تخزينها، حيث تكفل هذه العملية تمسيخ الليبوكسيجيناز (الذي يبقى فعالاً حتى في درجات الحرارة المنخفضة في التجميد) مما يحفظ البازلاء من الأكسدة.

لا تستعمل في المعامل طريقة التوفير فوراً، بل يستخدم ما يسمى التدرج الحجمي أولاً، حيث يتم فصل الحبات الصغيرة للبازلاء عن الحبات الكبيرة، وذلك لأن معاملة الحبات الصغيرة بنفس درجة الحرارة الكافية لتوفير الحبات الكبيرة ستؤدي إلى تهرؤ الحبات الصغيرة، وعلى العكس فإن درجة الحرارة الكافية لتوفير الحبات الصغيرة غير كافية لتوفير الحبات الكبيرة.

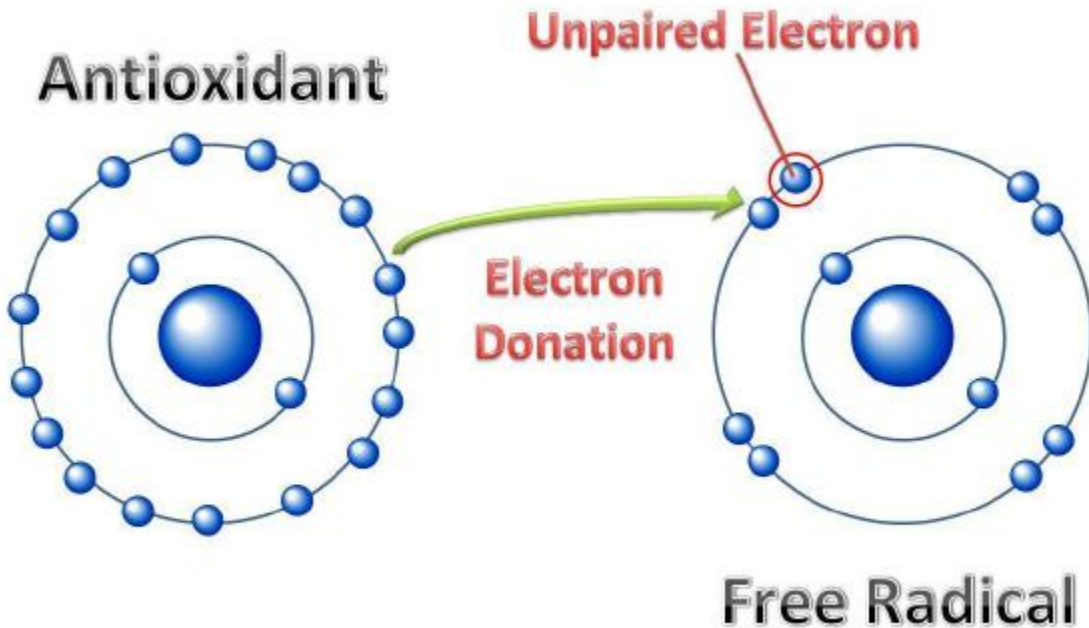
- عدم تجزئة الطعام إن لم نكن نرغب في تناوله في وقت قريب (فرم اللحوم).
- فمثلاً إذا كانت لدينا تنكة زيت فعند استعمالها يقل حجم الزيت في التنكة ويصبح الزيت عرضة للأكسدة لذلك يفضل دائماً نقل الزيت إلى عبوات أخرى صغيرة واستعمالها بشكل مستمر وسريع.
- إضافة خالبات المعادن
- التخلص من الأوكسجين بتمرير غاز خامل كالأزوت فيحل محل الأكسجين، أو بالتعبئة بالتخلية . *vacuum packaging*

- إضافة مضادات الأكسدة، وهي تندرج تحت مسمى المضافات الغذائية food additives

مضادات الأكسدة – آلية العمل

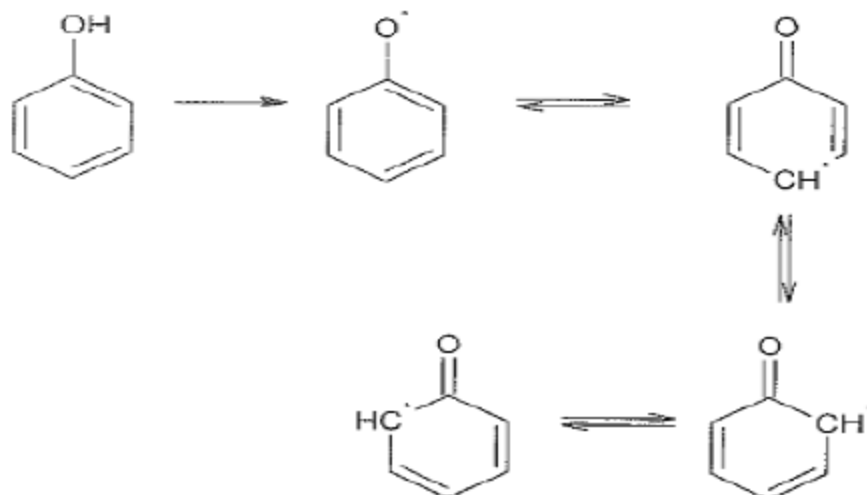
✓ عندما نريد التخلص من الجذور الحرة (R^* , RO^* , ROO^*) فنحن نعلم إلى تثبيتها وذلك عن طريق إعطاءها هيدروجين أو e وبالتالي لا تأخذ الهيدروجين من الحمض الدسم بالتالي لا تؤكسده وتسمى المادة التي تعطيها الهيدروجين :

✓ **مضاد الأكسدة** وهو عامل مرجع يرمز له AH (Antioxidant) قادر على إعطاء H يعمل من خلال إعطاء هيدروجين خاص به إلى الجذر الحر معيداً إياه إلى حمض دسم مجدداً ويتحول بدوره إلى جذر حر A^* .



لكن ألم ينتج عن فعل مضاد الأكسدة للجذور الحرة جذر حر مجدداً؟

ينتج عن فعل مضاد الأكسدة جذر حر حقاً، ولكنه لا يمتلك فعلاً مؤكسداً لأنه يكون مشغولاً بنفسه من خلال عملية الطنين، حيث ينتقل الجذر الحر (الالكترون) من ذرة إلى أخرى في المركب نفسه، فلا يبدي تأثيراً مؤكسداً، ولذا يطلق عليه أنه **Stable by resonance** ثابت بالطنين.



أنماط مضادات الأكسدة

- معطية للهيدروجين. Hydrogen donating compounds
- مملخبات للمعادن. Metal chelators
- كانسات للأوكسجين Oxygen scavengers المثار single
- تعمل بعض الأنزيمات كمضادات أكسدة (كأبحاث أوكسجين-مملخبات معادن-معطيات هيدروجين) ومثال ذلك إنزيم الغلوتاتيون أوكسيداز في الجسم.
- أيضاً هناك حموض أمينية وبروتينات تعمل كمضادات أكسدة مثال: الكوالبومين والأوفوترانسفيرين الموجود ببياض البيض والذي يعمل معقدات مع الحديد فيعمل كعامل مملخب.

تصنيف مضادات الأكسدة

(a) تقسم مضادات الأكسدة بحسب آليات التأثير Mechanism of actions إلى:

1) مضادات الأكسدة الأولية : Primary antioxidants وهي القادرة على إعطاء هيدروجينها إلى الجذر الحر.

- تحد من سلسلة تفاعلات إنتاج الجذور الحرة.
- نستنتج أنها تضاف بعد بدء الأكسدة وتحديدًا في مرحلة الانتشار كما يمكن إضافتها للمواد الطازجة تحسبًا لتشكّل جذور حرة أثناء فترة التخزين.
- تكون فعّالة بتركيزات قليلة، وقد تصبح عند التراكيز العالية محرّضة للأكسدة

prooxidants

- من أهم أمثلتها BHA و BHT - □ التوكوفيرول.

(2) مضادات الأكسدة الثانوية: Secondary antioxidants

- وهي لا تؤثر على الجذور الحرة، إنما تؤثر على العوامل المؤثرة على الأكسدة، كأن تملب المعدن أو تخرب الأنزيمات أو تتخلص من الأوكسجين المثار.
- فهي إذاً تقي من الأكسدة، لكنها غير مجدية في حال بدء الأكسدة، بالتالي نستنتج أنها تضاف للمواد الطازجة لحفظها.
- من أهم أمثلتها : حمض الأسكوربيك، وحمض السيتريك (حمض الليمون).

(3) مضادات الأكسدة المتنوعة Miscellaneous antioxidants –

بعض مضادات الأكسدة تستطيع العمل بالآليتين الأولية والثانوية معاً

مثل حمض الأسكوربيك (فيتامين C) ، خلاصات التوابل Spice extracts وخلاصة الشاي والفيتامين A .

(b) كما تقسم حسب مصادرها Resources إلى:

(1) مضادات أكسدة صناعية: Synthetic

تمتلك جميع مضادات الأكسدة الصناعية وظيفة فينولية (حلقة عطرية) OH + يمكنها التنازل عن هيدروجينها لصالح أوكسجين الجذور الحرة.

تتضمن أهم مضادات الأكسدة الصناعية:

- بوتيل هيدروكسي الأنيزول Butylated hydroxyanisole ، أو BHA
- بوتيل هيدروكسي التولوين Butylated hydroxytoluene ، أو BHT
- غالات الألكيل Alkyl gallates ، مثل غالات البروبيل.
- بالميتات الأسكوربيل Ascorbyl palmitates .
- بوتيل هيدروكينون الثالثي Tertiary butylhydroquinone ، أو TBHQ

(2) مضادات أكسدة طبيعية: Natural

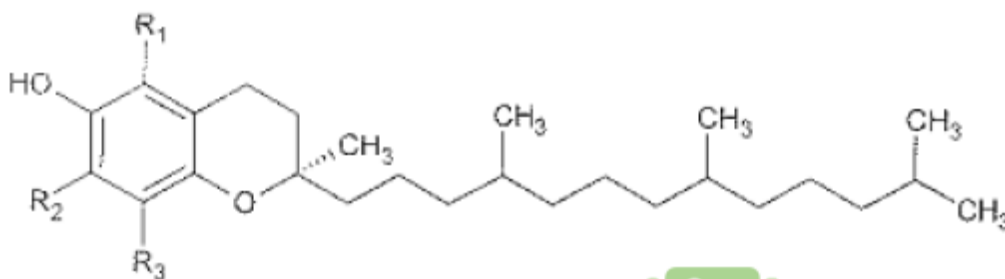
عموماً هي polyphenols و flavonoids و amino acids و phenolic acids و protein hydrolysates هلامة بروتينية...

ومن أهم مضادات الأكسدة الطبيعية:

• التوكوفيرولات

تمتلك وظيفة فينولية (حلقة عطرية) OH + يمكنها التنازل عن هيدروجينها لصالح أوكسجين الجذور الحرة.

الصيغة العامة لها



✓ أنواع التوكوفيرول بحسب اختلاف السلاسل الجانبية:

R ₃	R ₂	R ₁	الاسم الكيميائي	الاسم الشائع
CH ₃	CH ₃	CH ₃	5,7,8-Trimethyltol	α - توكوفيرول
CH ₃	H	CH ₃	5,8-Dimethyltol	β - توكوفيرول
CH ₃	CH ₃	H	7,8,-Dimethyltol	γ - توكوفيرول
CH ₃	H	H	8-Methyltol	σ - توكوفيرول

ازدياد
الفعالية
المضادة
للأكسدة

• حمض الأسكوربيك

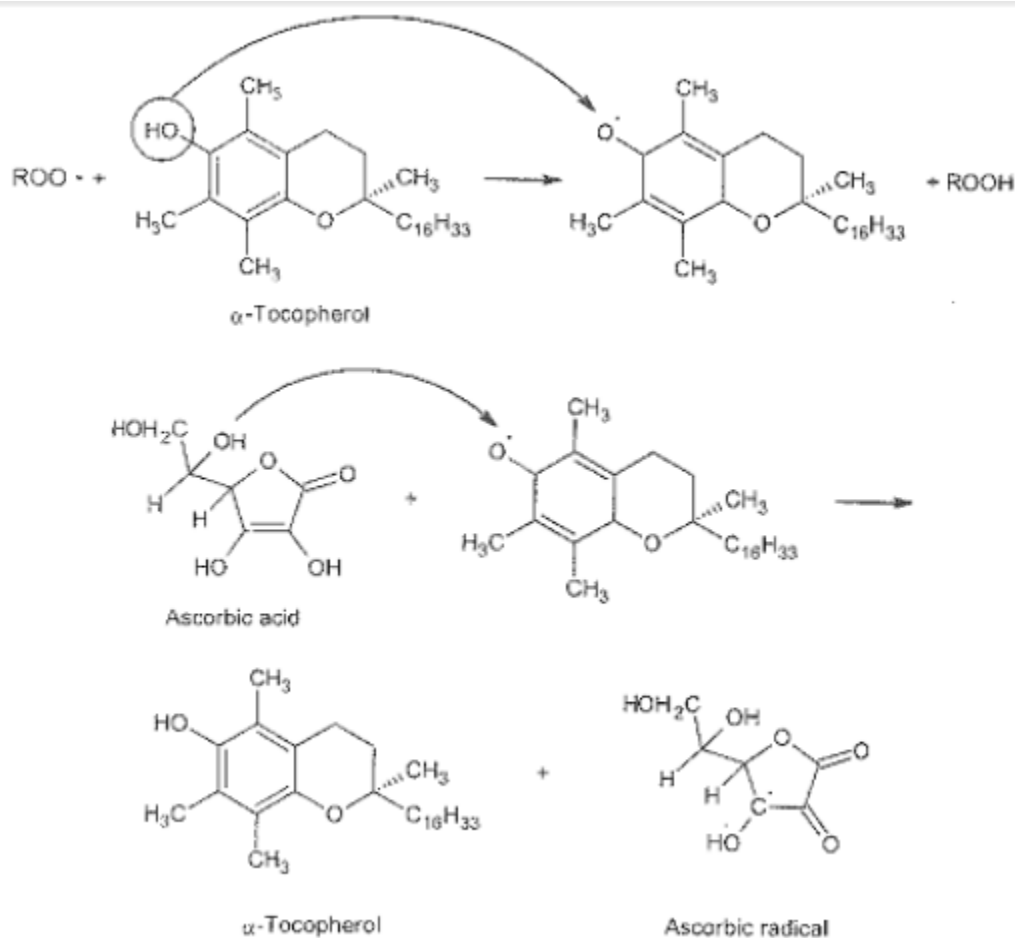
يتميز بأنه يعمل بالآليتين (الأولية والثانوية) حيث أنه:

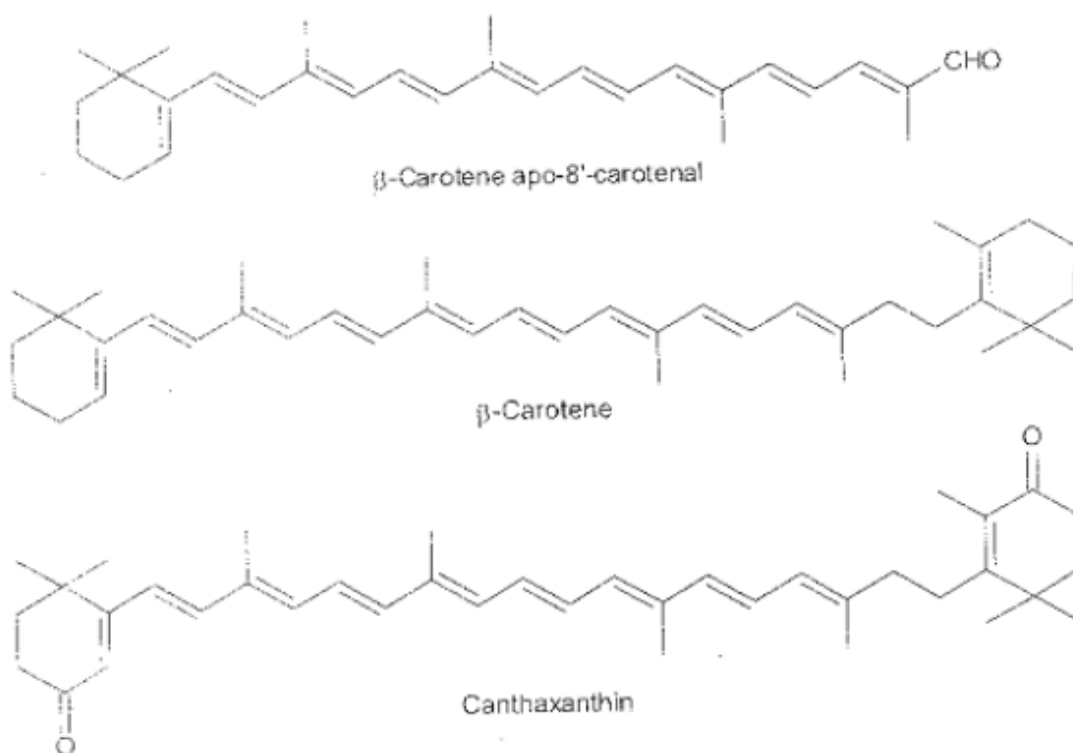
- يعطي هيدروجينه إلى الجذور الحرة متحولاً إلى دي هيدروكسي حمض الأسكوربيك (Hydrogen donating compounds دور أولي).

- يكسب جزيئات الأوكسجين (دور ثانوي).

- يخلب المعادن.

- يعيد الفيتامين C توليد regenerate التوكوفيرول فيعطي تأثيراً تآزرياً معه يزيد من فترة حفظ الغذاء، حيث يتنازل التوكوفيرول عن هيدروجينه لصالح الجذر الحر متحولاً بدوره إلى جذر حر مشغول بنفسه فيفقد بذلك خواصه المضادة للأكسدة، ليقوم حمض الأسكوربيك بإعطاء هيدروجينه إلى جذر التوكوفيرول الحر، معيداً إياه إلى توكوفيرول نشط قادر على إعادة القيام بعمله مجدداً، وبذلك تبقى كمية التوكوفيرول ثابتة ما دام هناك حمض أسكوربيك في الوسط.





• الفلافونويدات

هي منتجات ثانوية في استقلاب النباتات، تمتلك هذه المركبات الأدوار الآتية:

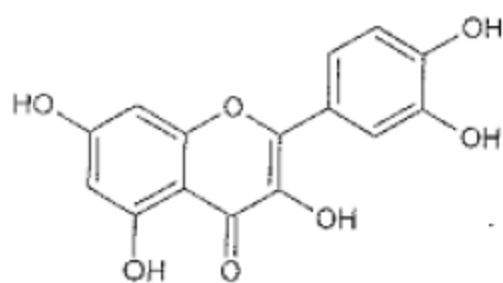
- ✓ القدرة على خلب المعادن. Metal chelating ability
- ✓ كانسبات لأنيونات السوبر أوكسيد superoxide anion scavengers
- ✓ كما تلعب دور مانحات للهيدروجين Hydrogen donors

من أهم مصادر الفلافونويدات:

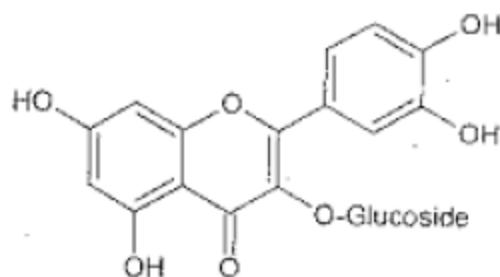
(a) الفواكه والخضراوات:

من أهم الخضار التي تحتوي مضادات أكسدة حبوب الكاكو، البطاطا، الطماطم، السبانخ، البقوليات legumes، الثوم garlic والطحالب البحرية. seaweed وهي تحتوي مركبات بولي فينولية.

ومن أهم الفواكه التي تحتوي مضادات أكسدة الفواكه الحمراء، كالفراولة والتوت والتوت البري، بالإضافة إلى النبيذ wine (مصدره العنب الأحمر)، وجميعها تحوي الأنتوسيانينات.



Quercetin flavonols

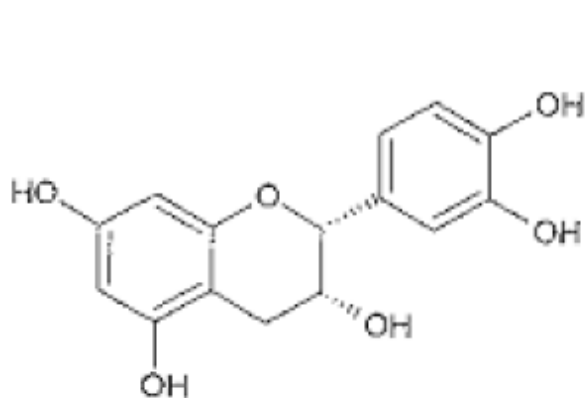


Cyanidin-3-glucoside anthocyanins

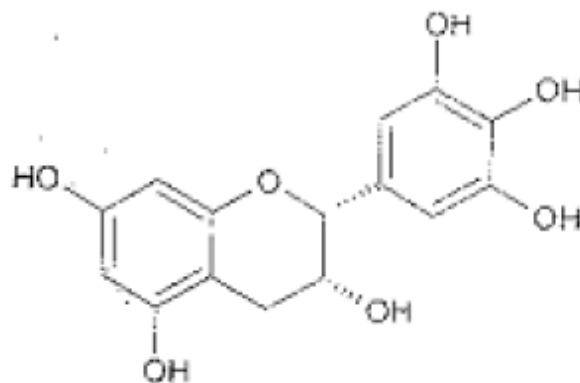
(b) الشاي:

الشاي نبات يمتلك مضادات أكسدة مثل الإيبي كاتشين والإيبي غالوكاتشين.

الشاي الأخضر أكثر غنى بمضادات الأكسدة من الشاي الأحمر.



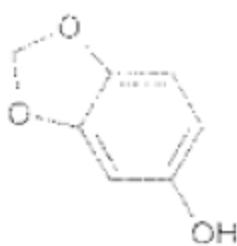
Epicatechin



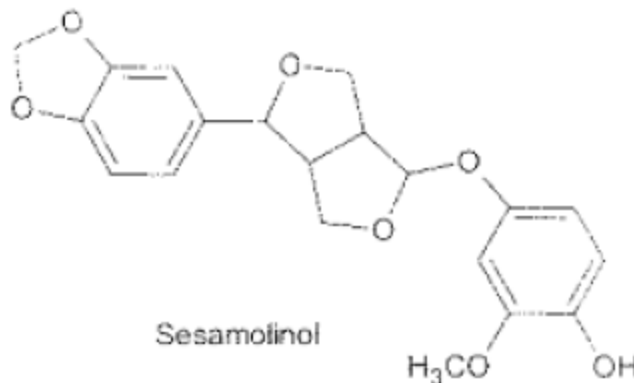
Epigallocatechin

(c) بذور السمسم:

بذور السمسم sesame seeds أيضاً تحوي مضادات أكسدة، وأهمها السيزامول والسيزامولينول (مركبات فينولية).



Sesamol



Sesamolinol

(d) الأعشاب والتوابل:

من أهمها المريمية sage ، الزنجبيل ginger ، الفليفلة الخضراء green pepper ، الخزامى lavender وإكليل الجبل rosemary ، إكليل الجبل من الأعشاب الغنية جداً بمضادات الأكسدة.

(e) فول الصويا:

يحتوي فول الصويا:

- ✓ الإيزوفلافونات، وهي خالبات للمعدن ومعطيات للهيدروجين.
 - ✓ حمض الكلوروجينيك وحمض الكافيينيك وحمض الفيروليك، وهي خالبات للمعادن ومستخدمات للأوكسجين الواحد.
- (f) الجينسنغ الكوري:

يحتوي الجينسنغ الكوري حمض الفيروليك وحمض الكافيينيك، بالإضافة إلى حمض الفانيليك والكامفيرول.

خالبات المعادن

تشكّل خالبات المعادن معقدات أو مركبات تناسق coordination مع المعادن، وتعمل بالآليات الآتية:

- ✓ تقي من دائرة الأكسدة والإرجاع redox cycling في المعادن.
- ✓ تشكّل معقدات غير منحلة مع المعادن.

✓ تتشكل عائقاً فراغياً steric hindrance أمام تفاعلات المعادن مع المركبات الدسمة الوسيطة.

تتضمن أهم خالبات المعادن ما يلي:

1. حمض الفوسفور.
2. حمض السيتريك.
3. حمض الأسكوربيك.
4. إيثيل دي أمين تيترا أسيتات (EDTA) ، ولم يعد يستخدم كثيراً بسبب منع بعض الدول لاستخدامه.
5. الحموض الأمينية و البيبتيدات.
6. البروتينات، مثل الترانسفيرين والأوفوترانسفيرين

أدوار مضادات الأكسدة

نستنتج أن دوره يكمن في تأخير بدء التفاعل الكيميائي في أكسدة الدسم أو إبطاء معدله، حيث أنه:

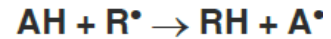
في مرحلة البدء: يثبط أو يبطئ تشكيل جذر الألكيل الحر

يمكن في هذه المرحلة الاستفادة فقط من النمط الثاني من مضادات الأكسدة، إذ إن الجذور الحرة لم تتشكل بعد وبالتالي لا عبرة في استخدام النمط الأول، يمكن في هذه المرحلة:

- ✓ تعطيل إنزيم الليبوكسيجيناز بالتفوير.
- ✓ إلغاء دور المعدن كي لا يحفز تفاعلات الأكسدة، وذلك من خلال:
 - إضافة العوامل الخالبة، مثل EDTA .
 - إضافة العوامل المرجعة، مثل حمض الأسكوربيك
- ✓ يمكن أيضاً إلغاء دور الضوء وتأخير الأكسدة الضوئية photooxidation ، عبر:
 - ✓ منع التعرض للضوء، باستخدام حاويات عاتمة.
 - باستخدام quench الأوكسجين الواحد singlet ، باستخدام: حمض الأسكوربيك و التوكوفيرول و البيتا – كاروتين أو ليكوبين في البندورة أو فتدعى مستخدمات لاقطات quenchers أو كائنسات scavengers

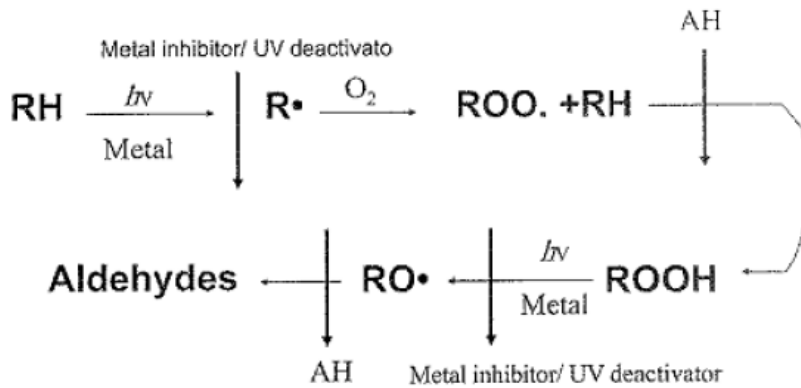
مرحلة الانتشار : يقطع انتشار سلسلة الجذور الحرة

في هذه المرحلة تكون الجذور الحرة قد تشكلت، وهنا لا بد من إضافة مضاد الأكسدة الأولية AH، الذي يقوم بإعطاء هيدروجين إلى الجذر الحر معيداً إياه إلى مرحلة البدء، ومتحولاً هو إلى جذر حر.



يوضح الشكل الآتي أدوار

مضاد الأكسدة:



الاعتبارات المأخوذة في الحساب لدى اختيار مضاد الأكسدة:

تتضمن صفات مضاد الأكسدة المثالي Ideal Antioxidants ما يلي:

1. ألا يملك تأثيرات فيزيولوجية ضارة. No harmful physiological effects.
2. ألا يمتلك رائحة أو نكهة أو لوناً كريهاً No objectionable flavor, odor, or color.
3. أن يكون فعالاً بتركيز قليلة وذا AF مرتفعة.
4. أن يكون منحلأ في الدسم. Fat-soluble.
5. أن يكون متوافراً بسرعة. Readily-available.
6. أن يكون اقتصادي. Economical.
7. أن لا يُمتص من قبل الجسم ولا يتراكم فيه. Not absorbable by the body.

وظهر مؤخراً توجه نحو استخدام مضادات الأكسدة الطبيعية أكثر من الصناعية، ونتذكر أن أهم الصناعية هما BHA و BHT ، وقد تبين أن BHT أكثر سمية من BHA ، حيث يمكن أن يسبب سمية كبدية، ولذلك عادة ما يسمح بإضافتها بتركيز زهيدة ومحددة (من مرتبة ال ppm).

قياس التزنخ Measurement of rancidity

يقاس التزنخ (وبالتالي الأكسدة) في المادة الغذائية من خلال:

- ✓ الفحص الحسي : sensory لوناً وطعماً ورائحة وشكلاً، الفحوص الحسية لا يمكنها إدراك حدوث التزنخ إلا عقب حدوثه فعلاً، أي في مرحلة الانتهاء.
- ✓ الطرائق الكيميائية: وهي تفيد في كشف التزنخ الآخذ في الحدوث، وبالتالي نستطيع التدخل لإيقاف وكبح عملية الأكسدة، وهي:

■ قيمة البيروكسيد PV peroxide value

بالتعريف: هي عدد مكافئات الأوكسجين الفعال الموجودة في كذا كيلو غراماً من المادة الدسمة، أو هي عدد الميكروغرامات من الأوكسجين المتثبته على 1 غ من المادة الدسمة. المقدار النمطي لقيمة البيروكسيد في الزيت الطازج 10 وحدة دولية/كغ. مقدار قيمة البيروكسيد في الزيت الزنخ هو 20-40 وحدة دولية/كغ. قيمة البيروكسيد تعبر عن مرحلة الانتشار propagation: فكلما كانت قيمة البيروكسيد أعلى كانت الأكسدة متقدمة أكثر في الغذاء، القيمة العالية تدل على أننا بمرحلة الانتشار (ROOH كميتها كبيرة) لكن إذا كانت منخفضة PV فنحن أمام احتمالين: * أن تكون الأكسدة بمرحلة البدء أي أن الهيدروبروكسيدات لم تتشكل بعد. * أو أن تكون الأكسدة وصلت مرحلة الإنهاء وتفككت فوق الأكاسيد وأعطت مركبات التزنخ.

- ✓ وبالتالي إن قيست قيمة البيروكسيد لمادة ما منذ اللحظة الأولى حتى تمام التزنخ فإننا سنجد أن الخط البياني الدال على القيمة البيروكسيد منحٍ يرتفع شيئاً فشيئاً حتى الوصول إلى ذروة ليعاود الانخفاض بعدئذ.
- ✓ نستنتج أن قيمة البيروكسيد تدل على حدوث التأكسد فقط ولا تكون كافية لوحدها لتحديد إذا كانت المادة الغذائية متزنخة أم طازجة لذلك لا بد من طرق أخرى لكشف أكسدة المواد الدسمة، وذلك بكشف مركبات الزنخ، ألا وهي الألدهيدات.

■ قرينة الثيوباربيتوريك (TBA)

من أمثلة ألدهيدات الزنخ التي نكشف عنها المألون دي ألدهيد Malondi – aldehyde . (MDA) يتم الكشف عن الألدهيدات باستخدام كاشف يدعى حمض الثيوباربيتوريك (Thiobarbituric acid (TBA ، فتدعى قرينة الثيوباربيتوريك.

يتفاعل حمض الثيوباربيتوريك مع الألدهيدات الناتجة عن الزنخ مولداً لوناً أحمر تقاس شدته بالسبيكتروفوتومتر.

يمكن استخدام هذه الطريقة في المعايرة حيث أن شدة اللون الناتج تتناسب طردياً مع تركيز الألدهيدات، فكلما كانت مركبات الزنخ أكثر كان اللون أهد.

فإن قيست قيمة التيوباربيتوريك لمادة ما منذ اللحظة الأولى حتى تمام التزنخ فإننا سنجد أن الخط البياني الدال على قيمة الباربيتوريك خط مستقيم مار من المبدأ يرتفع شيئاً فشيئاً مع ازدياد تراكيز مركبات الزنخ (أي أن TBA تعبر عن منتجات التأكسد الثانوية).

PV منخفض + TBA منخفض ← الأكسدة في مرحلة البدء.

PV منخفض + TBA مرتفع ← الأكسدة في مرحلة الانتهاء.

■ تفاعل كرايس

يستخدم تفاعل كرايس للكشف عن التزنخ المتقدم في المواد الدسمة (مرحلة التوقف)، أي الكشف عن malondialdehyde عن المركبات الانشطارية وخاصة الألدهيدات كالألدريد المالوني المضاعف والذي Epihidrinic aldehyde التي تتحول في وسط حمضي إلى إبي هيدرينيك ألدريد (MDA) يعطي مع الفلورو غليسين مركباً ملوناً تدل درجته اللونية على مدى التزنخ.

PV منخفض + TBA منخفض + كرايس سلبي ← الأكسدة بمرحلة البدء.

PV منخفض + TBA مرتفع + كرايس إيجابي ← الأكسدة بمرحلة التوقف.

■ قرينة البار – أنيزيدين

يشبه الأمر هنا تماماً ما يحدث في قرينة التيوباربيتوريك غير أن هذه الطريقة أسرع، مع الألدهيدات معطياً معقدات ملونة، P – Anisidine يتفاعل البار – أنيزيدين ويحسب التركيز وفق علاقة خاصة

(تزداد هذه القرينة بازدياد مركبات التزنخ).

■ مخطط الأشعة فوق البنفسجية

في تنظير الطيف بالأشعة فوق البنفسجية 232 nm. تؤخذ الامتصاصية عند طول موجة وتُنسب إلى الامتصاصية عند طول الموجة 270 nm

تمتص فوق الأكاسيد الأشعة فوق البنفسجية وتعطي قيمة عظمى عند طول الموجة 232 في حين أن الألدهيدات و الكيتونات غير المشبعة الناتجة عن الترنّخ تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجة 270

نأخذ حاصل هذه النسبة :

$$\frac{E_{232}}{E_{270}}$$

نلاحظ في البداية أن قيمة هذا الكسر تزداد شيئاً فشيئاً مع كل قياس، وذلك بسبب مضي المادة الدسمة قُدماً في الأكسدة فتزداد فوق الأكاسيد طيلة مرحلة البدء، ولكن عند الوصول إلى مرحلة الانتشار تبدأ فوق الأكاسيد بالتفكك لينتج عنها مركبات الترنّخ التي تزداد شيئاً فشيئاً فيكبر مقام النسبة السابقة وتبدأ قيمة الكسر بالانخفاض.

وبالتالي إن قيس مخطط امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لمادة ما منذ اللحظة الأولى حتى تمام الترنّخ فإننا سنجد أن الخط البياني الدال على القيمة E232/E270 خط منحن يرتفع شيئاً فشيئاً مع ازدياد تراكيز فوق الأكاسيد ليعاود الانخفاض مجدداً عقب شروع فوق الأكاسيد بالتفكك.

■ الكروماتوغرافيا الغازية

يتم التحري بالكروماتوغرافيا السائلة الغازية GLC عن المنتجات النهائية (الطيارة) في أكسدة الدسم. تتضمن الطريقة مرور الغبار عبر عمود الامتصاص في درجة حرارة منخفضة لاحتجاز هذه الهيدروكربونات ثم يتم حقنها في GLC

تقيس GC تناقص الأحماض الدسمة في العينة مع تقدم عملية الأكسدة

كما يمكن معايرة الألدهيدات المتشكلة في الأكسدة وأهمها ألدheid الهكسازان المسؤول الأول عن رائحة الزنخ، نمرر العينة على GC وبحساب تركيز الهكسازان من القمة المتشكلة نستدل على مرحلة التأكسد في العينة

■ قرينة اليود

قرينة اليود تنخفض مع تقدّم الأكسدة. تجدر الإشارة إلى أن اليود ليس وحده ما يثبت على الروابط المضاعفة، بل تفعل الهالوجينات جميعها الشيء نفسه.

نهاية المحاضرة التاسعة