جامـــعـــــة دمـشق
كلية الهندسة الزراعية
قسم علـوم الأغذيـــة

تأثير المستخلص الزيتي لنبات إكليل الجبل في جودة رقائق البطاطا المقلية وزيوت بذور القطن المستعملة محلياً

Effects of Rosemary leaves oil extracts on the quality of fried potato chips and locally used cottonseed oil

رسالة جامعية أعدت لنيل درجة الماجستير في علوم الأغذية

إعداد
المهندس أيهم الزعبي

إجازة في الهندسة التقنية (تكنولوجيا الأغذية)

بإشراف

الـــدكتور نبـــيـــل بـــطي
مدرس في قسم علوم الأغذية
كلية الزراعة- جامعة دمشق

الـــدكتور أنور الـــحاج علي
أستاذ في قسم علوم الأغذية
كلية الزراعة- جامعة دمشق

2013-2012م

الإهداء

إلى اليد المتربعة على عرش الأيام

الطفلة التي عمرت بيتها من الحب والحجارة

المهرة الأصيلة التي طالما سبقت دنياها وزمانها

بلدتي.....

إلى اليد الطاهرة التي أزالت من أمامنا أشواك الطريق

ورسمت المستقبل بخطوط من الأمل والثقة

إلى الذي لا تفيه الكلمات والشكر والعرفان والجميل

أبي الحبيب.....

إلى من ركع العطاء أمام قدميها

وأعطانا من دمها وروحها وعمرها حبا وتصميما ودفعا لغد أجمل

إلى الغالية التي لا نرى الأمل إل من عينيها

أمي الحبيبة.....

إلى شاطئي عندما أضيع، ومنبع الحنان عندما تقسو الأيام

وقلبي الكبير عندما أفقد كل القلوب...

الروح لجسدي والماء لصحوتي

أخوتي وأخواتي .....

إلى من سهرت معي الليالي ، وأحاكت معي خيوط الأمل

إلى من أزالت من أمامي أصعب اللحظات

زوجتي الغالية.....

إلى فلذة قلبي ونور عيني

إلى من بعينهم رأيت مستقبل أيامي

وبضحكتهم رسمت أجمل أحلامي

أولادي الأحباء.....

إلى من أخذ بيدي ورسم الأمل لكل خطوة مشيتها

إلى جميع الأصدقاء الذين ساعدوني في تحطيم ألاشوك لأصل للزهرة....إلى كل باحث عن فكرة مضيئة تنير له زقاق الطريق.... وإلى أصحاب العقول النيرة والبصائر المستنيرة ومن زرع في روحي المبادرة فإليهم أهدي هذا البحث المتواضع.

فهرس المحتويات

الرقم	الموضوع	رقم الصفحة
	الملخص بالعربي	I
	الملخص بالإنكليزي	II
	قائمة الأشكال	III
	قائمة الجداول	IV
1	**المقدمة و أهداف البحث**	1
2	**الدراسة المرجعية**	5
1-2	**استهلاك وإنتاجية زيت بذور القطن في العالم و سوريا**	5
2-2	**استخلاص وتنقية زيت بذور القطن في سوريا**	5
1-2-2	تنظيف البذور	5
2-2-2	مرحلة التقشير	6
3-2-2	مرحلة التحميص والعصر	6
4-2-2	الاستخلاص بالمذيبات العضوية	6
5-2-2	عملية التكرير	7
6-2-2	التبييض	7
7-2-2	إزالة الرائحة والتعبئة	8
3-2	**القلي في زيت بذور القطن**	8
4-2	**التغيرات الفيزيائية والكيميائية لزيت بذور القطن أثناء القلي**	9
1-4-2	الحلمهة	10

تابع فهرس المحتويات

الرقم	الموضوع	رقم الصفحة
2-4-2	الأكسدة الذاتية	10
3-4-2	الأكسدة الحرارية	11
4-4-2	البلمرة	11
5-3	**التغيرات في خصائص الزيوت وتركيبها أثناء القلي**	12
1-5-3	المركبات القطبية الكلية	12
2-5-3	الحموض الدهنية وتحللها أثناء القلي	14
3-5-3	ثابت العزل الكهربائي	15
4-5-3	تكوين الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة أثناء عملية القلي	16
6-3	**استخدام مضادات الأكسدة الصنيعة والطبيعية أثناء القلي**	17
4	**مواد البحث وطرائقه**	21
1-4	جمع العينات	21
2-4	استخلاص مضادات الأكسدة الكلية وتقديرها في إكليل الجبل	21
3-4	المعالجة الحرارية وعمليات القلي المطبقة على الزيوت	21
4-4	التحاليل الكيميائية	22
5-4	تقدير المواد القطبية الكلية	22
6-4	تقدير الحموض الدهنية الحرة	22
7-4	تقدير الرقم اليودي	22
8-4	تقدير رقم البيروكسيد	22

تابع فهرس المحتويات

الرقم	الموضوع	رقم الصفحة
4-9	تحليل نسب الحموض الدهنية في الزيوت المدروسة	22
4-10	تقدير الأحماض الدهنية المفروقة في زيت بذور القطن أثناء القلي	22
4-11	تعيين كمية الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا أثناء عمليات القلي بزيوت القطن	23
4-12	التحليل الإحصائي للنتائج	23
5	**النتائج والمناقشة**	24
5-1	تقدير مضادات الأكسدة الكلية في أوراق نبات إكليل الجبل	24
5-2	تأثير إضافة تركيز مستخلص إكليل الجبل في رقم بيروكسيد زيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا	25
5-3	تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في نسب حموضة زيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا	27
5-4	تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في الرقم اليودي لزيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا	28
5-5	- تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في المركبات القطبية الكلية لزيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا	30
5-6	تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في نسب الحموض الدهنية لزيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا	31
5-7	تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في مستويات الحموض الدهنية الكلية المفروقة TFA في زيت بذور القطن ورقائق البطاطا أثناء القلي	33
5-8	كمية الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا أثناء عمليات القلي بزيوت بذور القطن	36
6	**الاستنتاجات**	38
7	**التوصيات**	40
8	**المراجع العربية والأجنبية**	41

الملخص العربي

جمعت عينات زيوت بذور القطن من السوق المحلية خلال عام 2011 -2012 م لدراسة تأثير المستخلص الزيتي لنبات إكليل الجبل في جودة رقائق البطاطا المقلية وزيوت بذور القطن المستعملة محلياً بالنظام المتقطع لمدة 40 ساعة من خلال تعيين مضادات الأكسدة الكلية في نبات إكليل الجبل وأثرها في بعض التغيرات الكيميائية لزيت بذور القطن (رقم البير وكسيد، الحموض الدهنية الحرة، الرقم اليودي و المركبات القطبية الكلية) و تعيين النسبة المئوية للحموض الدهنية و الحموض الدهنية المفروقة في زيت بذور القطن و رقائق البطاطا المقلية وتحديد كمية الزيت الممتص خلال مراحل القلي.

أظهرت النتائج بأن كمية مضادات الأكسدة الكلية لعينات أوراق نبات الجبل قد بلغت بمتوسط عام قدره 150.47 ملغ/غ مادة جافة بعد استعمال حمض الغاليك كمحلول معياري مرجعي. وقد أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز 1.5 % إلى زيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا بشكل متقطع إلى الحد من ارتفاع رقم البروكسيد (7.4 مليمكافىء O_2 /كغ) في نهاية التجربة مقارنة مع 16.13 للشاهد. وقد ارتفعت قيمة الحموض الدهنية الحرة تدريجياً لتصل كما هو متوقع إلى 2.8% كحمض أوليك في نهاية التجربة لعينة الشاهد ، بينما كان تأثير إضافة تركيز 1.5 % من مستخلص نبات إكليل الجبل واضحاً بالحد من انخفاضه ليصل إلى (0.88 %) في نهاية التجربة. كما تناقصت قيم قرينة اليود تدريجياً مع زيادة زمن قلي رقائق البطاطا وتباينت قيمتها بنوعية ونسب مكونات الأحماض الدهنية الغير مشبعة في عينة الشاهد ، بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز1.5% واضحاً بالحد من انخفاضه ليصل إلى (106.27 غرام يود/ 100 غرام زيت) في نهاية التجربة مقارنة مع 97.83 في عينة الشاهد. كما ارتفعت النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية في زيت بذور القطن بزيادة زمن قلي رقائق البطاطا لتصل إلى القيمة المرفوضة والمحددة بنسبة 25 % في زمن 28 ساعة لعينة الشاهد ، بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز1.5% واضحاً بالحد من ارتفاعه ليصل إلى 16.54% في زمن 40 ساعة قلي لرقائق البطاطا مقارنة مع تركيز 1 % من المستخلص والشاهد. وتفككت الحموض الدهنية غير المشبعة تدريجياً وبنسب متفاوتة بزيادة زمن قلي رقائق البطاطا وكان التأثير واضحاً في اللينوليك (C18:2) ليصل إلى 22.5% في نهاية التجربة للشاهد .

بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز1.5% واضحاً بالحد من انخفاضه ليصل إلى 47.4 % في نهاية 40 ساعة قلي مقارنة مع تركيز 1% من المستخلص والشاهد. وقد أبدت الأحماض الدهنية مثل حمض Stearic(C18:0) إلى وجود ارتفاعات طفيفة خلال مراحل القلي بينما كانت تغيرات Oleic acid (C18:1) طفيفة في زيت بذور القطن أثنا ء عمليات القلي لجميع المعاملات. كما ازدادت قيم الحموض الدهنية المفروقة إلى 1.57% خلال عمليات القلي حتى 40 ساعة في عينات الشاهد للزيت . بينما كان التأثير واضحاً بالتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة بإضافة تركيز1.5% من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 0.84% في زمن 40 ساعة قلي . وازدادت قيم الحموض الدهنية المفروقة في عينات رقائق البطاطا إلى 1.67 % خلال عمليات القلي حتى 40 ساعة في عينات الشاهد للزيت. بينما كان التأثير واضحاً بالتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة بإضافة تركيز1.5% من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 0.86% في زمن 40 ساعة قلي. وقد بلغت كميات الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا خلال عمليات القلي بمتوسط عام 23.03% لكافة عينات الشاهد والمعاملات وعدم ارتباط كميات الزيوت الممتصة باستخدام أوراق نبات إكليل الجبل.

Summary

Samples of Cottonseed oils were collected from the local market during 2011-2012 to study the effect of Rosemary leaves oil extracts on the quality of fried potato chips and locally used cottonseed oil during frying potatoes for 40 hours in Patch system through determination the total antioxidants in Rosemary leaves oil extracts and the impact of these extracts on some chemical changes of cotton seed oil(peroxide value, free fatty acids %, Iodine number and Total polar compounds) were also determined. The determination changes in fatty acids %, Trans fatty acids for cotton seeds oil and fried potato chips were calculated with the addition of determination of oil absorbed by potato chips during frying process.

Results revealed that the total antioxidants of Rosemary leaves oil extracts were 159.47mg/g dry mater after determination with Gallic acid standard. Adding Rosemary leaves oil extracts with concentration of 1.5% to cotton seed oil during frying potato chips led to decrease of Peroxide value to 7.4(ml Equivalent O_2 / kg) at the end of experiment comparing it with the concentration of 1% extracts and the Plank. Free fatty acids were increased as its expected to 2.8% of oleic acid at the end of the experiment for blank one but it was noticed a gradual decrease when 1.5% of extracts was added to reach 0.88% when compared with 1% extracts and the plank one. In addition , the iodine values were not decreased gradually and reached to 106.27(g I_2/100g oil) with the concentration of 1.5% extracts at

the end of experiment. The total Polar Compounds were increased to1. 1.5% extracts led to decrease TPC to 16.54% at 40 hr of frying comparing it with 1% of extracts. The unsaturated fatty acids showed a decrease in its content and reached to 22.5% at the end of experiment for the blank but with the addition of 1.5% extracts led to steady state of C18:2 and reached to 47.4% at the end of experiment comparing it with 1% of extracts. The other fatty acids such as C18:0 showed little increase in all treatments but C18:1 showed little changes in all treatments. The TFA 1.5% extracts led to decrease in its content to reach 0.86% at the of frying experiment . The amount of absorbed oil in frying potato chips were in average of 23.03% and showed no correlation effect of adding Rosemary leaves oil extracts in all treatments.

1- المقدمــة وأهداف البحث

يعد القلي من أهم عمليات الطبخ المستخدمة على نطاق واسع في الأغذية الصناعية والتجارية بسب المبيعات الكبيرة التي تحققها ولتنوع منتجاتها ، إضافة إلى أن الأغذية المقلية من أكثر الأغذية استساغة من قبل المستهلك نظراً لخصائصها الحسية الفريدة من نكهة ومظهر وملمس. و قدرت مبيعات الأغذية المقلية بحوالي 75 مليون دولارسنوياً في الولايات المتحدة الأمريكية لوحدها ووصل هذا الرقم إلى الضعف في بقية أنحاء العالم (Blumenthal,1996) وتضاعف هذا الرقم في الفترة الأخيرة بسبب نمو أغذية الوجبات السريعة .

يستخدم في عملية القلي جميع أنواع الزيوت والدهون بما فيها من زيوت نباتية سائلة ، وزيوت نباتية مهدرجة ودهون حيوانية وذلك حسب الغرض من القلي(Blumenthal,1996). وتتميز الزيوت النباتية السائلة المستخدمة في القلي عن بعضها بمحتواها من الأحماض الدهنية (Erikson,2006) فالزيوت ذات المحتوى العالي من الأحماض الدهنية المشبعة أكثر ثباتاً في عملية القلي لكن الأثر الضار المرتبط بها أدى إلى زيادة استخدام الزيوت متعددة عدم الإشباع نظراً لفائدتها (Mcdonald and Eskin,2006).

تتعرض الزيوت والدهون أثناء عملية القلي إلى تغيرات مختلفة بسبب حرارة القلي ، والتي تؤدي إلى أكسدة الزيت بواسطة الهواء، وتحلله بواسطة رطوبة المادة المقلية وتغيرات حرارية ما بين الزيت المقلي والمادة الغذائية مؤدية إلى التدهور وتفكك الزيت، ويعتمد التدهور على التركيب الكيميائي للزيت ومحتواه من الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة وعلى درجة حرارة القلي ومدته ونوع عملية القلي مستمر أو متقطع وعميق أو سطحي ، إضافة إلى نوعية المادة الغذائية المقلية(Blumenthal, 1996). و من أهم المركبات الناتجة عن تفكك الزيت الحموض الدهنية الحرة، والغليسريدات الثنائية والأحادية والبوليميرات المختلفة (Innawong *et al*., 2004[a]). يبقى قسم منها في الزيت المقلي وتعرف بالمواد القطبية (IUPAC,1992) وتشكل هذه المركبات خطراً على الصحة العامة من حيث تأثيرها السرطاني (Sánchez-Muniz, *et al*., 2008) . وقد أثبت الدراسات العلمية بأن المركبات القطبية تزداد بارتفاع درجة حرارة الزيت وزيادة عدد مرات القلي (Gutierrez *et. al*.,1988)(Cuesta *et al*.,1993) (Houhoula, *et al*., 2003) . وتتدهور جودة الزيت تدريجياً ويصبح غير صالح للاستهلاك البشري ، وقد لوحظ وجود ارتباط كبير بين جودة الغذاء المقلي ومدى امتصاصه للمواد القطبية المنحلة والموجودة في الزيوت المقلية (Peers and Swoboda,1982)، مما دفع بعض الدول الأوربية إلى وضع حدود قانونية لكمية

المواد القطبية التي يمكن أن تتواجد في الزيت المستخدم في القلي ، واعتبر اختبار تحديد المحتوى الكلي من المواد القطبية من أفضل الاختبارات لتحديد جودة الزيت وقد حددت فرنسا وألمانيا وإسبانيا وسوريا الحد المسموح من المواد القطبية في الزيت بمقدار 25% (المواصفة السورية ،2003) و (Firestone, 1996).

تعد ثباتية الزيت المختار لعملية القلي من أهم الشروط التي يجب البحث عنها حيث ترتبط الثباتية بتركيب الحموض الدهنية الموجودة ، ووجود مانعات الأكسدة الطبيعية في الزيوت أو إضافة المركبات الفينولية بأنواعها الصناعية أو الطبيعية. وتعتبر الزيوت ذات المحتوى العالي من الأحماض الدهنية المشبعة الأكثر ثباتاً في عمليات القلي (Erickson ,2006) ، ولكن الأثر الضار لهذه الزيوت أدى إلى زيادة استخدام الزيوت أحادية عدم الإشباع في القلي نظراً لفائدتها الصحية (Mcdonald and Eskin, 2006). وقد بين Romero وزملاءه أن الشروط المناسبة لقلي المواد الغذائية في الزيت بوساطة التحكم في عملية القلي والتقليل من تغيرات الأكسدة الحرارية, والتحلل المائي إلى الحد الأدنى وذلك باستخدام زيت دوار الشمس عالي المحتوى من حمض الأوليك أثناء قلي البطاطا لفترات زمنية متكررة ومتقطعة مع إضافة زيت طازج أثناء مراحل القلي، مع التحكم في مراحل القلي المختلفة (حرارة القلي 180م°, تنشيف رقائق البطاطا من الماء) . وتم تقييم التغيرات التي طرأت على هذا الزيت عن طريق تحديد النسبة المئوية لمحتوى المواد القطبية والأحماض الدهنية الحرة فكانت في الحد المقبول 12.5% و 1.8% لكل منهما على التوالي ولمدة 25 ساعة قلي متقطع (Romero *et al.*, 2000) ، وقد توصل فريق علمي من ألمانيا والسودان والسويد والهند والولايات المتحدة الأمريكية إلى مفهوم محدد لزيت قلي صحي وثابت تجاه الأكسدة، ويضم هذا الزيت(كمكون رئيسي) زيت دوار الشمس المعدل وراثياً والمحتوي على نسبة مرتفعة من حمض الاوليك ، مع كمية قليلة من زيت السمسم المكرر وزيت نخالة الأرز لتدعيم نكهة الزيت وثباته تجاه الأكسدة .كما استنبط حديثاً زيوت القلي المسماة بالزيوت القلي الجيدة Good- Fry Oil .

استخدمت مضادات الأكسدة الصناعية مثل Butylated hydroxyanisidol (BHA, E 320) و Butyalted hydroxytoluene (BHT, E 310) و Tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) و Propyle gallate (PG, E 310) لمنع عمليات أكسدة الزيوت والدهون في درجات الحرارة العادية وبشكل طفيف في درجات الحرارة المتوسطة ، وتتفكك و تتبخر في درجات حرارة قلي المواد الغذائية . ولهذا تكون مضادات الأكسدة الصناعية غير قادرة على حماية الحموض الدهنية متعددة الإشباع من التفكك أثناء عملية القلي (Tyagi and Vasishtha, 1996) . ورغم

ذلك تتواجد تلك المضادات الصناعية في الزيوت والدهون التجارية المعدة للقلي بسبب تواجد بعض الحقائق العلمية عن بقاء قسم منها في المادة الغذائية بعد القلي وبالتالي إمكانية تمديد فترة صلاحية المادة المقلية لفترة أطول وخاصة باستخدام مانع الأكسدة (TBHQ) المسموح استخدامه فقط في أمريكا في زيت النخيل (Gordon and Kourimska, 1995) .

اتجهت أنظار المستهلكين حالياًً نحو استخدام المركبات الفينولية الطبيعية المتواجدة في النباتات الطبية والبهارات وخاصة مستخلصاتها الزيتية أو الكحولية لمنع تأكسد الزيوت والدهون أثناء عملية القلي (Richheimers, *et al*., 1996). حيث تعتبر مركباتها بأنها مواد أمنة GRAS(General Recognized as Safe). وتعتبر خلاصة الميثانول لإكليل الجبل (Rosmarinus officinalis) من أكثر النباتات انتشاراً في إمكانية استخدامها لعملية القلي العميق في بعض الزيوت وخاصة في حال تواجد مجموعة Palmetic Ascorbyl. وقد بينت أبحاث (Sasse *et al*., 2009) و Gordon (andKourimska, 1995) بأن مضادات الأكسدة في إكليل الجبل تمنع تشكل المركبات القطبية وخاصة تحلل الغليسريدات الثلاثية بالإضافة إلى تحسن نكهة المادة المقلية ولونها وزيادة فترة صلاحية الزيت للاستخدام عند مقارنتها مع مضادات الأكسدة الصناعية (Man and Tan , 1999) ،(Reblova *et al*., 1999) و(Mcbride *et al*. 2007).

وبالرغم من الانتشار الواسع للعديد من أنواع الزيوت عبر العالم إلا أن هناك تفضيل محلي من جهة المستهلك والمصنع لبعض أنواع الزيوت المستخدمة في القلي، فعلى سبيل المثال يعتبر زيت بذرة القطن الزيت المثالي لقلي رقائق البطاطا صناعياً في الولايات المتحدة الأمريكية (Gupta, 2000).وبشكل مشابه فإن معظم المصانع السورية والمحلات التجارية الحديثة المختصة بقلي البطاطا والفلافل والبانجان تستخدم زيت بذور القطن أو زيت عباد الشمس وبكميات كبيرة ، أما المستهلك المكسيكي فيفضل زيت بذرة السمسم أو زيت عباد الشمس في قلي الأغذية الخفيفة ، أما في شبه القارة الهندية فيفضل السكان زيت السمسم .

أهداف البحث

نظراً للاستهلاك الكبير للزيوت النباتية في قلي المواد الغذائية مع عدم الدقة والتنظيم في فترة استخدامها في عملية القلي ، والذي لا يخضع لأي ضابط أو معيار، فقد هدف البحث إلى دراسة تأثير إضافة المستخلص الزيتي لإكليل الجبل في صفات جودة رقائق البطاطا وزيت بذور القطن المستعمل محلياً بالنظام المتقطع لمدة 40 ساعة بدرجة حرارة 180 مئوية من خلال :

1- دراسة تأثير المستخلص الزيتي لأكليل الجبل في بعض الصفات الكيميائية (قرينة اليود، رقم البيروكسيد، النسبة المئوية للحموضة، والمركبات القطبية الكلية بطريقة قياس فرق الكمون) في زيت بذور القطن المحلية.

2 - .دراسة تأثير المستخلص الزيتي لأكليل الجبل في نسب الحموض الدهنية و الحموض الدهنية المفروقة في زيت بذور القطن المحلية بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية.

3 - تقييم جودة رقائق البطاطا المقلية من حيث تحديد الحموض الدهنية المفروقة وكمية المادة الممتصة من زيت بذور القطن خلال عمليات القلي .

2- الدراسة المرجعية

2-1-استهلاك وإنتاج زيت بذور القطن في العالم وسوريا

استخدمت زيوت بذور القطن في أمريكا من قبل المصانع و المستهلكين في بداية القرن الثامن عشر واستمر الإنتاج بشكل تصاعدي حتى عام 1940 وبنسبة وصلت إلى85% لقلي البطاطا بكافة أشكالها في أماكن الإنتاج وقدرت إنتاجية العالم من زيت بذور القطن بحوالي 4 مليون طن سنوياً في عام 2003 . ومن ثم أدخلت زيوت بذور الصويا لاحقاً وبنسبة 15% بسبب رخصه ووفرته الإنتاجية منذ ذلك التاريخ (Mcdonald and Eskin,2006) وكان استخدام زيت الصويا في أمريكا وبقية بلدان العالم على حساب النكهة الممتازة التي توفرها زيوت بذور القطن المستعملة.

أما في القطر السوري فقد بدأ في استخدامه كزيت للقلي من قبل المستهلكين في بداية الستينات نتيجة زيادة كميات القطن المنتجة وزيادة مردود وحدة المساحة خلال الأربعة العقود الماضية حيث بلغ إنتاج الزيت في سوريا 40% من احتياجاتها السنوية في عام 2003 والبالغة 60 آلف طن من زيت القطن المكررمما جعله متاحاً بأسعار مقبولة من قبل المستهلك (الشعار، 2006)، (المجموعة الإحصائية السورية ، 2013) .

2-2- استخلاص وتنقية زيت بذور القطن في سوريا

بدأت عملية استخلاص زيت بذور القطن في بداية الستينات بتأسيس ثلاث مصانع لإنتاج زيت بذور القطن في حلب و حماه وحمص ، وازداد عددها بعد ذلك حتى بلغ عددها في سنة 2003 ثمانية وعشرون معملاً لإنتاج الزيوت النباتية من بذور القطن أو من البذور الزيتية الأخرى ، وتتلخص مراحل التصنيع والإنتاج بالمراحل التالية :

1- تنظيف البذور:

تفرغ حمولة الشاحنات التي تأتي بشكل بالات كبيرة الحجم من بذور القطن، ثم تقاد بواسطة سيور حلزونية إلى الأعلى على سلسلة غرابيل يتم إسقاطها للتخلص من الأجسام الغريبة كالحصى والتراب. وتنظف البذرة من بقايا القطن على عدة مراحل بواسطة حلاقات البذور، وبعد الحلق تذهب إلى التقشير أو تخزن في خزانات معدنية أسطوانية الشكل يطلق عليها Silo لاستمرارية العمل بشكل دائم دون توقف أما بقايا التنظيف فيطلق عليها اسم (اللانت) والتي غالباً ما يستفاد منها في صناعة المفرقعات، حيث يتم تجميعها من الحلاقات بواسطة أنابيب شفط ثم تكبس بمكبس هيدروليكي على شكل بالات ليتم تخزينها وترحيلها إلى مناطق الاستهلاك بعد ذلك.

2- مرحلة التقشير:

البذور الناتجة بعد عملية الحلاقة تنقل إلى قسم التقشير لتتم عملية قشر البذور بواسطة سلندرات مزودة بسكاكين تتم معايرة نسبة القشر ليتم بعدها نزع القشر وإبقاء اللب حيث تتم عملية فرز القشر عن اللب بواسطة الهز ومراوح سحب الهواء ((Air cascade)) حيث ينقل القشر إلى مكبس القشر ليتم حزمه ضمن أكياس ليكون علف للحيوانات . بينما اللب الناتج بعد القشر ينقل إلى الهراسات ليتم هرسه بواسطة سلندرات وتتم إضافة نسبة من القشر إلى اللب بنسبة لا تتجاوز 12 % كحد أعظمي من أجل زيادة الاحتكاك في عملية العصر .

3- **مرحلـة التحميص والعصـر**:

تحمص بذور اللب بواسطة تيار هوائي ساخن لتخفيض رطوبتها، ومن ثم تنقل البذور المحمصة بواسطة أنابيب إلى مجموعة مكابس تعمل على ضغط بخار الماء وبعدها ينقل اللب إلى قسم المعاصر حيث يتم طبخ اللب ضمن الغلايات المؤلفة من خمس طوابق وإيصاله لدرجة حرارة 100 درجة مئوية ليتم تفجير الخلايا الزيتية ضمن البذر حيث تعجن البذور وتعصر وينتج عن عملية العصر ما يلي:

1- عصارة سوداء اللون: وهي الزيت الخام الذي لا يمكن تناوله، تخضع هذه العصارة إلى عمليات معالجة مختلفة لتنقية الزيت وتصفيته وتخليصه من الشوائب أي تتم عملية تصفية الزيت الخام الناتج لينقل إلى قسم التكرير لمعالجته .

2- الكسبة: وهي بقايا العصارة وتكون غنية بمحتواها الدهني وتعتبر مصدراً هاماً وأساسياً لإنتاج الأعلاف الحيوانية.

4- الاستخلاص بالمذيبات العضوية:

تذهب الكسبة الناتجة والمحملة بالزيت بنسبة تتراوح بين 14 – 18 % إلى قسم المذيبات لتتم عملية استخلاص الزيت المتبقي في الكسبة حيث تتم عملية الاستخلاص بواسطة الهكسان الذي يتم الحصول عليه من صهاريج على شكل سائل مضغوط ويتم رش الماسيلا (هكسان + زيت) بدرجة حرارة 50 على الكسبة داخل جهاز الاستخلاص عن طريق 10 مضخات خاصة بذلك حيث تتناقص نسبة الزيت كلما اقتربنا من المخرج لتصل إلى حوالي 1% في المضخة رقم 10 والأخيرة لاستخلاص اكبر كمية ممكنة من الزيت ويتم استعادة الهكسان عن طريق عملية تقطير تتلوها عملية تكاثف لأبخرة الهكسان ليعاد إلى خزان الهكسان مع الأخذ بعين الاعتبار تعويض نسبة الفاقد أثناء العملية . ويتم صرف حوالي 15 طن في الشهر من الهكسان بمعدل 2.5 كغ هكسان لكل طن من

الكسبة. ثم تخرج الكسبة الناتجة والحاوية على نسبة من الهكسان من خلال حلزونات نقل إلى جهاز (المحمص) المؤلف من خمس طبقات وظيفته لتبخير الهكسان الموجود في هذه الكسبة ليتكاثف في المكثف ويعاد إلى خزان الهكسان على شكل سائل. حيث يتم تعريض هذه الكسبة إلى درجات حرارة مختلفة لكل طبقة من الطبقات الخمس بواسطة بخار مباشر وغير مباشر على النحو التالي :

1) الطبقة الأولى : 80 درجة مئوية

2) الطبقة الثانية : 80-100 درجة مئوية

3) الطبقة الثالثة : 120 درجة مئوية

4) الطبقة الرابعة : طبقة المجفف و تعمل بواسطة محرك منفاخ ساخن.

5) الطبقة الخامسة : و هنا يتم تبريد الكسبة إلى درجات حرارة مناسبة ليتم حزمها ضمن أكياس لتكون علف للحيوانات.

5- **عملية التكرير**:

يتم تكرير وتنقية الزيت الخام لإزالة مخلفات معقدة غنية بالدهون وحامضية يطلق عليها السيلاج (Soup stock). حيث تتم معالجة الزيت الخام القادم من قسم المعاصر وقسم المذيبات في قسم التكرير وذلك بتسخين الزيت إلى درجة حرارة حوالي 70 درجة مئوية بإضافة حمض الفوسفور بنسبة 0.01 % من أجل إزالة الصموغ الموجودة في الزيت وإضافة ماءات الصوديوم (كوستيك) بنسبة بين 20 –38 % وإدخاله إلى الفرازة ليتم إزالة اللون والصموغ الموجود في الزيت الخام وتسمى هذه العملية بعملية التعديل الأولى. وفي مرحلة التعديل الثانية يضاف ماءات الصوديوم بنسبة 0.5– 1.7% وتمرير الزيت إلى الفرازة رقم 2 لإزالة ما تبقى من السبستوك وتسمى هذه العملية مرحلة التعديل الثانية ومن ثم يسخن الزيت إلى درجة حرارة حوالي 100 درجة مئوية ويضاف إليه ماء ساخن بدرجة الغليان بنسبة 14 – 16 % ويتم إدخاله إلى الفرازة رقم 3 لتتم عملية غسل الزيت من الصابون و ماءات الصوديوم المتبقية في الزيت وينقل بعدها الزيت إلى مجفف ليتم تجفيفه من الماء المتبقي في الزيت بواسطة أجهزة تفريغ الهواء (Vacuum) ومن ثم يبرد الزيت.

6- **التبييض**:

يبيض الزيت في المرحلة السابقة قسم التبييض حيث يسخن الزيت لدرجة حوالي 60 - 70درجة مئوية ويضاف إليه رتابة التبييض بنسبة تتراوح بين 0.5 – 1.5% وهي حمضية المنشأ (PH3- 3.5) /وهي عبارة عن مجموعة أكاسيد أهمها أكسيد الألمنيوم و أكسيد السيليسيوم

وتقوم بتجفيف الزيت من الماء وإفراغ خطوط وخزانات الزيت من الهواء بواسطة أجهزة تفريغ

الهواء ويسخن الزيت إلى درجة حوالي 100 – 125 درجة مئوية بعدها ينقل الزيت إلى مرحلة الخلط والتفاعل ثم ينقل بعدها إلى مرحلة التبريد ليتم تبريد الزيت لدرجة حوالي 70 درجة مئوية وإدخال الزيت إلى فلتر ليتم تصفيته من الترابة التي أضفناها للزيت المحملة بصبغيات الزيت.

7- **إزالة الرائحة والتعبئة**:

يتم إزالة الرائحة في جهاز سحب الرائحة حيث يتم تفريغ الجهاز من الهواء بواسطة أجهزة تفريغ الهواء ثم يسخن الزيت إلى درجة حوالي 250 درجة مئوية ويدخل للزيت بخار حي وذلك من أجل تخلخل الغازات المتبخرة من الزيت ومساعدتها في الخروج إلى الجو عن طريق فتحة الفاكيوم ومن ثم يبرد الزيت لدرجة حوالي 40 درجة مئوية ويكون الزيت بذلك جاهز للتعبئة.

2-3-القلي في زيت بذور القطن

يعد القلي من أهم عمليات الطبخ المستخدمة على نطاق واسع في الأغذية الصناعية والتجارية بسبب المبيعات الكبيرة التي تحققها ولتنوع منتجاتها ، إضافة إلى أن الأغذية المقلية من أكثر الأغذية استساغة من قبل المستهلك نظراً لخصائصها الحسية الفريدة من نكهة ومظهر وملمس.

ازداد الطلب على استخدام زيت بذور القطن في عمليات قلي الخضار والأسماك واللحوم في سوريا بسبب أن زيت القطن يعزز نكهة المواد الغذائية المقلية(Frankel, 2005[b]) . وقد بينت الدراسات العلمية على رقائق البطاطا المقلية بأن نكهتها تكون عالية مع ثبات الزيت بشكل جيد وانخفاض تشكل الحموض الدهنية من النوع المفروق خلال عملية القلي بزيت بذور القطن (Innawong *et al.*, 2004[b]) .

يُعرف القلي بأنه العملية التي يتم فيها تجفيف للمادة الغذائية واستبدال الماء الموجود فيها بالزيت (Orthoefer and Cooper,1988), إذ يحدث اندفاع للماء وما فيه من مواد ذائبة الساخنة من داخل أنسجة الطعام إلى زيت القلي ولتحقيق ذلك نحتاج لتسخين الزيت إلى درجة حرارة أعلى من درجة تبخر الماء من المادة المقلية وهي (> 100) درجة مئوية. وبذلك يكون الزيت وسط لانتقال الحرارة من مصدر الطاقة إلى الطعام, ومصدراً لمركبات النكهة والعناصر الغذائية Thompson (and Aust,1983) كما أنه يتفاعل مع مكونات الغذاء مثل الكربوهيدات والبروتين لتكوين نكهات وروائح فريدة تحوز استحسان المستهلك (Dobarganes *et al.*, 2000[a]) . وهناك نوعين للقلي :

- القلي العميق: وفيه يتم غمر المادة الغذائية في الزيت أو الدهن حتى تُغمر الطبقة الخارجية حيث يمتص الطعام المقلي بين (5 - 40%) من الزيت.

- القلي السطحي: والذي يتم بوضع المادة الغذائية على سطح معدني ساخن مقلي بزيت أو دهن ويكثر استخدام هذه الطريقة في تحضير الطعام الصيني والياباني بشكل خاص. كما نميز في القلي: القلي المنزلي والذي تُستهلك فيه المواد الغذائية الطازجة والمحفوظة بعد عملية القلي مباشرةً, والقلي الصناعي وفيه وبعد أن تتم عملية قلي المواد الغذائية الطازجة أو المحفوظة, إما أن تستهلك ساخنة مباشرةً , أو تحفظ بالتجميد ثم يُعاد تسخينها عند الأستهلاك.

والقلي الصناعي إما أن يتم على دفعات أو بشكل مستمر أو بشكل معدّل (Gupta,2000).

- **القلي على دفعات:** يتم فيه إضافة الطعام إلى المقلاة الكبيرة الحاوية على الزيت الحار، و يسخن الزيت إما مباشرة من أسفل المقلاة أو من مسخن خارجي، وتوضع المواد في سلاسل شبكية من المعدن وتغطس في الزيت مدة من الزمن اللازم لقليها.

- **القلي المستمر:** يتم بقلي المواد ضمن حوض طويل فيه سير معدني متحرك مغمور بزيت القلي توضع عليه المواد الغذائية يعلوه سير آخر ليحافظ على المواد مغمورة داخل زيت القلي ويتم تسخين الزيت بواسطة مرجل يتصل بالحوض مباشرة إضافة إلى توصيلات من الأنابيب والمضخات تسمح بتدوير الزيت ونقله من المرجل إلى حوض القلي ثم المرجل كما يزود الحوض بالزيت من خزان إضافي بجانبه كلما نقص مستوى الزيت في الحوض.

- **القلي المعدل:** يقلى الطعام جزئياً في مقلاة صناعية ثم يجمد سريعاً (يصعق) على درجة 20^{o}- م،وتخزن الأطعمة المقلية بهذه الطريقة على درجة حرارة تتراوح بين (20.6^{o}. م -3 $23.3.^{o}$ م) وتوزع بواسطة الشاحنات المجمدة، و يبقى المنتج في المجمدة وعند قليه يؤخذ من المجمدة ويُقلى مباشرة دون ذوبان, ومن المنتجات المقلية بهذه الطريقة (بطاطا توتر، دجاج مغطى بالخبز، جبنة مليئة بالخضار) وتتيح هذه الطريقة توفيراً في وقت تحضير الطعام,وفي اليد العاملة كما أنها قليلة التكلفة (Gupta,2000).

2-4- التغيرات الفيزيائية والكيميائية لزيت القطن أثناء القلي:

تحدث تغيرات فيزيائية وكيميائية لزيت القلي حيث يمر الزيت الطازج في مرحلة تحطم ويكون في أثناءها الطعام المقلي عادي (لم يتغير). وتتطور التغيرات الفيزيائية بزيادة اللزوجة ودرجة اللون وانخفاض نقطة التدخين ، كما تتطور نكهة الزيت نتيجة لحدوث التفاعلات الكيميائية من حلمهة, أكسدة ذاتية و بلمرة بسبب الأكسدة، ويصبح لون الزيت في وعاء القلي داكنا وتصل جودة الزيت ونكهة الطعام المقلي إلى مرحلة سيئة . فالتفاعلات السابقة تؤدي إلى تغير في البنية الكيميائية لجزيئات الزيت(Pokorny,1998) وتتغير قرائن الزيت الكيميائية من حيث النسبة المئوية

للحموض الدهنية ، ورقم البيروكسيد والرقم اليودي وقيمة التصبن . كما تتأثر جميع الأحماض الدهنية غير المشبعة تقريباً بعملية القلي ويتشكل العديد من المركبات الكيميائية المرغوبة وغير المرغوبة خلال عملية القلي (Pokorny,1989).

أولاً - الحلمهة :

تعد الحلمهة أحد التفاعلات التي تحدث أثناء عملية القلي نتيجة لتوفر الحرارة العالية المستخدمة بالقلي والرطوبة الناتجة عن الغذاء ,حيث ينتج عن حلمهة الرابطة الأستيرية في الغليسريدات الثلاثية أحماض دهنية حرة , غليسريدات أحادية وثنائية, وغليسرول (Perkins, 2006[b]).

ثانياً- الأكسدة الذاتية:

تعد أكسدة الدهون من أهم أسباب فساد الأغذية,حيث تتسرع عملية الأكسدة عند درجات الحرارة العالية المرتفعة أثناء عملية القلي,وينتج عن ذلك نكهة التزنخ, وتراجع في الصفات الحسية للغذاء. وتعد البيروكسيدات الناتج الأولي لعملية أكسدة الليبيدات أثناء عملية القلي (Nawar,1996). وتتعرض الغليسريدات في الحرارة العالية لتفاعلات تحطم وتشكل مركبات مماكبة حلقية الشكل مع زيادة نواتج مركبات مختلفة من أحماض الغليسريدات المتعددة والثنائية نتيجة المعاملة الحرارية وزيادة الأكسدة بوجود الجذور الحرة (Dobarganes and Marquez-Ruiz, 2006[b]) ، (Saguy and Dana,2006) إن نسبة الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع إلى الأحماض الدهنية المشبعة عامل أساسي في أكسدة الزيت حيث وجد بأن المحتوى العالي من الأحماض الدهنية أحادية عدم الإشباع يزيد من قابلية تعرض الزيت للأكسدة(Quaglia and Bucarelli,2001) كما أن مقاومة الزيت للأكسدة تعتمد بشكل أساسي على محتواه من مضادات الأكسدة وعلى تركيب الأحماض الدهنية (Nogala-Kalucka et al.,2005) و(Przybyliski and Eskin,2006) وآلية التفاعل للأكسدة الذاتية تتضمن عدة خطوات يمكن وصفها بالمراحل التالية (Frankel, 1985[a]):

1- مرحلة البداية : ينتج المعدن البادئ جذر الالكيل الحر من جزيئة الحمض الدهني غير المشبع ويتطلب حدوث هذا التفاعل الشروط التالية (Shin *et al*.,1985):

- وجود المعدن البادئ (حديد- نيكل- نحاس) باتصال مع الحمض الدهن غير المشبع.
- توفر الحرارة التي تسرع عملية تشكل الجذر الحر ولاحقاً خطوات التفاعل.

- توفر الفوسفو لبيدات ، مونوغليسرول وداي غليسرول والتي يمكن أن تخفض التوتر السطحي البيني بين الزيت والهواء وبذلك يزداد الاتصال بين الزيت والأوكسجين في القلي وبالتالي يشجع على الأكسدة الذاتية.
- يتفاعل الكالسيوم والمغنزيوم مع الحمض الدهني الحر في الزيت ويتشكل الصابون ، وهذه العناصر يمكن أن تسبب زيادة الأكسدة الذاتية في الزيت بنفس طريقة الفوسفولبيدات.

2- مرحلة التفاعل مع الأوكسجين:

يتفاعل الجذر الحر مع جزيئة الأوكسجين مشكلاً البيروكسيد الحر ويعد وجود الأوكسجين ضرورياً جداً ولهذا السبب لا يتأكسد الزيت عندما يخزن تحت تفريغ أو تحت جو مشبع بالنتروجين.

3- **مرحلة تفاعلات نمو السلسلة**:

يتفاعل جذر البيروكسيد الحر مع جزئية الحمض الدهني غير المشبع مشكلاً جزيئة من الهيدرو بيروكسيد ويحرر جذر الكيل حرآخر, يستطيع هذا أن يتفاعل مع جزئية الأوكسجين مشكلاً بيروكسيد(الكولكسي) حر،وهذه الخطوة تصبح أسرع وأكثر تعقيداً عندما يحتوي الزيت على حمض اللينولينيك. ويكون الهيدروبيروكسيد غير ثابت بشكل كبير حيث يتفكك معطياً الالدهيدات والكيتونات، والهيدروكربونات والكحولات والعديد من المنتجات باستمرار تفاعل الأكسدة .ويمكن أن تستمر هذه التفاعلات أثناء تخزين المنتجات المغلفة كما أن الزيت في المنتج المغلف(المخزن) يستمر بالتحطم عن طريق الأكسدة الذاتية وتتشكل نكهة التزنخ في المنتج.

4- **مرحلة تفاعلات قطع السلسلة (النهاية):**

يمكن أن تتفاعل الجذور الحرة مع بعضها البعض وهذا يحدث عند عدم وجود المزيد من الحموض الدهنية غير المشبعة في الوسط وعند عدم وجود المزيد من الأوكسجين في الوسط .

ثالثاً- الأكسدة الحرارية (Termoxidation)

تتسرع عملية الأكسدة كثيراً بزيادة زمن التسخين عند درجة حرارة مرتفعة، وتساعد دورة التسخين والتبريد (التسخين المتقطع) في تخريب الزيت, كما أنها تزيد من كمية البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات التي تتحطم بعدئذ بالتسخين المتتابع (Perkins, 2006[b]).

رابعاً – البلمرة

يتشكل أثناء القلي نوعين من المركبات البولميرية وهي بوليميرات الأكسدة, والبوليميرات الحرارية (Kim and pratt,1990).

- **بوليميرات الأكسدة:** وتتشكل بوليميرات الأكسدة من الأكسدة الذاتية لتحطم جزيء الغلسيريد الثلاثي (Rosell, 2001) ,حيث تتفاعل الجزيئات المتحطمة مع بعضها البعض مشكلة ديمارات أو البوليمرات(Zschau,2000). وفي معظم الأحيان لا تمنح بوليمرات الأكسدة نكهة إلى الطعام المقلي الطازج(Kim and pratt,1990). حيث تعتبر جذور حرة قوية (Smith et al,1986)، ويمكن أن تتحلل أثناء وجود المنتجات المقلية بالمخزن,كما أنها تحتوي على كمية أكبر من الأوكسجين مقارنة بجزيئات الغليسريدات الثلاثية (Frankel, 1985[a]) , وعندما تتحلل بوليميرات الأكسدة فإنها تعطي جذور حرة تطلق بعض الأوكسجين (Blumenthal,1996)، بحيث يمكن أن تتابع هذه الجذور الحرة والأوكسجين المحرر عملية الأكسدة الذاتية في المنتج خلال التخزين وهذا ما أطلق عليه اسم الأكسدة المخفية.

- **البلمرة الحرارية:** تحدث عملية البلمرة في الزيت بوجود الحرارة وبوجود الأوكسجين أو عدم وجوده (Dobarganes and Márquez-Ruiz, **2006**[b]) ,حيث تفكك سالحرارة جزيء الزيت أو الحمض الدهني و تنتج مركبات يمكن أن تتفاعل مع بعضها مشكلة جزيئات أكبر يُشار إليها بالبوليميرات الحرارية (Marmesat *et al*.,2007). وتزداد نسبتها أثناء عملية القلي نتيجة لحرارة القلي المفرطة وزمن القلي الطويل .

التغيرات في خصائص الزيوت وتركيبها أثناء القلي:

1- المركبات القطبية:

يمكن تشبيه القلي الشديد بعملية التجفيف (نزع الماء)من المواد الغذائية بوساطة تسخين الزيت إلى درجات حرارة مختلفة (Cuesta, *et al*.,1993). حيث تتعرض الزيوت والدهون التي يعاد استعمالها على درجة حرارة عالية وبوجود الأوكسجين الجوي أثناء القلي الشديد إلى كثير من عمليات الأكسدة الحرارية الضارة، حيث يسبب التسخين بوجود الهواء تحولاً جرئياً للزيوت والدهون وتنتج مركبات طيارة قصيرة السلسلة (ذات وزن جزي منخفض) ومشتقات مواد غير طيارة مؤكسدة وديميرات وبوليميرات ومواد حلقية (Marmesat *et al*.,2007) تذوب في الزيت المتدهور وتعرف كمنتجات قطبية (IUPAC,1992). كما ترتفع الحموض الدهنية الحرة والغليسيريدات الأحادية والثنائية والبوليميرات وهى تشكل خطراً ًعلى الصحة العامة (Cuesta, *et al*.,1993) ولها تأثيرات مسرطنة. وقد أثبت الدراسات التي قام بها العديد من الباحثين أن المركبات القطبية تزداد بازدياد عدد مرات القلي(Meltzer, *et al*.,1981) .

كما أن الغليسيريدات الثلاثية الموجودة في الزيت تتفاعل مع بعضها أثناء القلي معطية ديميرات الغليسيريدات الثلاثية (Kamal-Eldin, *et al*.,2003) وتتدهور جودة الزيت تدريجياً حتى يصبح غير صالح للاستخدام اللاحق، إذ لوحظ وجود ارتباط كبير بين جودة الطعام المقلي في الزيت والتركيز الكلي للمواد القطبية الموجودة في زيت القلي (Perking,1985[a]) مما دفع بعض الدول الأوربية إلى وضع حدود قانونية للكمية الكلية من المواد القطبية التي يمكن أن تتواجد في الزيت المستخدم في القلي الشديد (Firestone,1996) ، واعتبر اختبار تحديد المحتوى الكلي من المواد القطبية من أفضل الاختبارات لتحديد جودة الزيت وقد حددت فرنسا وألمانيا وإسبانيا الحد المسموح من المواد القطبية في الزيت بمقدار 25% (Firestone,1996).

إن اختيار الزيت له أهمية كبرى في عملية القلي، وتعد الثباتية من أهم الشروط التي يجب البحث عنها لاختيار الزيت المناسب للقلي حيث ترتبط الثباتية بتركيب الأحماض الدهنية الموجودة في الزيت حيث تعتبر الزيوت ذات المحتوى العالي من الأحماض الدهنية المشبعة ذات ثباتية جيدة في عمليات القلي، مع العلم بأن الرغبة فيها تكون قليلة من الناحية الغذائية لصحة الإنسان (Innawong, *et al*., 2004[b]).

ويمكن الحصول على الشروط الأفضل في أي زيت بوساطة التحكم في عملية القلي والتقليل من تغيرات الأكسدة الحرارية, والتحلل المائي إلى الحد الأدنى (Cuesta *et al*.,1993), حيث قام (Ryan, *et al*.,2005) بدراسة تغيرات زيت دوار الشمس عالي المحتوى من حمض الأوليك أثناء قلي البطاطا لفترات زمنية متكررة ومتقطعة مع إضافة زيت طازج أثناء مراحل القلي مع التحكم في مراحل القلي المختلفة, وتم تقييم التغيرات التي طرأت على هذا الزيت عن طريق تحديد النسبة المئوية لمحتوى المواد القطبية باستخدام عمود الكروماتوغرافيا (Normand et al., 2006) ، كما تمت دراسة الجزء القطبي باستخدام الكروماتوغرافيا الإستبعادية لدراسة مركبات قطبية معينة ناتجة عن الحلمهة والأكسدة حيث تسمح هذه الطريقة بالقياس الكمي لكل أنواع المركبات الناتجة عن التغيرات الحاصلة مثل البوليميرات والديميرات والغليسيريدات الثلاثية والثنائية والأحادية المؤكسدة و الحموض الدهنية الحرة (Dobarganes, *et al*., 1988[c]). وقد نصت المواصفة القياسية السورية م.ق.س رقم 2745 تاريخ 2003/3/29 والمتعلقة بزيوت القلي المستعملة وطريقة التخلص منها بالتالي: حيث تعرف نقطة التخلص من زيت القلي المستعمل بأنها الحالة التي تصبح عندها الزيوت المستخدمة في القلي المتكرر أو المستمر مضرة بالصحة العامة وغير صالحة للاستهلاك البشري. وتنصت هذه المواصفة على أنه يجب أن يكون الزيت المستخدم في القلي مطابقاً للمواصفة

القياسية الخاصة بها ،ويجب أن تكون أوعية القلي مصنوعة من مواد معدنية صالحة لملامسة المواد الغذائية وفي حال استخدام الأوعية المصنوعة من الحديد أو النحاس يجب أن تكون مطلية أو ملبسة بمواد مسموح بملامستها للغذاء.يجب تصفية زيت القلي عند ملاحظة وجود رواسب أو مواد معلقة في وعاء القلي، كما يفضل تصفيته بعد التوقف عن القلي وقبل المباشرة من جديد.

ينبغي عدم ترك زيت القلي بعد استعماله مكشوفاً بل يُحفظ بعيداً عن مصادر الضوء والحرارة والهواء والرطوبة. ويفضل ألا تزيد درجة حرارة القلي على (204) س لإطالة عمر الزيت.

يجب تنظيف وعاء القلي مرة واحدة على الأقل أسبوعياً،و**يجب التخلص من زيت القلي المستعمل عندما تنطبق عليه واحدة أو أكثر من الحالات الحسية التالية:**

عندما يصبح لونه داكاً بشكل واضح ويعرف ذلك بوضع عينة من الزيت المستعمل في كأس شفاف ومقارنتها بعينة من نفس الزيت قبل القلي, رائحة غير مرغوبة, فور ظهور طعم غير مرغوب, الدخان, الرغوة بكميات كبيرة.

ويجب التأكد من مدى صلاحية الزيت المستخدم وذلك بإجراء التحاليل الفيزيائية والكيميائية وفقاً لما يلي:

- إذا تجاوزت نسبة المركبات البوليميريية 10%, وإذا تجاوزت نسبة المركبات القطبية الكلية 25%, وإذا تجاوز رقم الحموضة 2.5%, وإذا انخفضت درجة التدخين إلى أقل من 170 م°, و إذا زادت قيمة رقم البيروكسايد عن 14 ميلي مكافئ/كغ.

2-الحموض الدهنية وتحللها أثناء القلي:

يرجع الاختلاف في تركيب الأحماض الدهنية لأي زيت نباتي بشكل مباشر إلى عامل وراثي يتعلق بالصنف والنوع,ومن ثم عامل البيئة (نوع التربة وعناصر التربة والرطوبة وضوء الشمس وطول فترة النمو)، وقد درس كل من(Dybing and Zimmerman,1995) تأثير البيئة على تركيب الأحماض الدهنية في البذور الزيتية جيداً، وتبين أن البيئة تؤثر بشكل كبير في تركيب الأحماض الدهنية للزيت عند نمو النبات في أماكن مختلفة حتى البذور ذات الصنف الواحد وظهرت هذه التأثيرات عند مقارنة تركيب زيت دوار الشمس المنتج في أماكن مختلفة عن بعضها.

يعد حمض اللينوليك وحمض اللينولينيك النقاط التي تبدأ منها أكسدة الزيوت والدهون حيث يقاس مدى استعداد المادة الدهنية النقية للأكسدة بعدد الروابط المزدوجة وكيفية توزيعها في سلسلة الأحماض الدهنية بسبب وجود مجموعة ميثيل نشطة موجودة بين رابطتين مزدوجتين تجعل حمض

اللينوليك يتفاعل بسرعة تعادل عشرة أضعاف سرعة تفاعل حمض الأوليك الذي تنقصه مجموعة مثلها ويتأكسد حمض اللينولينيك الذي يحتوي على مجموعتين ميتليتين نشطتين بسرعة تبلغ سرعة أكسدة حمض اللينوليك. فقد لاحظ (Thompson and Auste,1983) حدوث انخفاض في نسبة حمض اللينوليك وحمض اللينولينيك الكلية الموجودة في زيوت القلي المهدرجة بشكل بسيط وذلك بعد مئة ساعة من القلي و أدى ذلك إلى ازدياد نسبة الأحماض الدهنية المشبعة المرافقة. كما لاحظ (Meltzer *et al*.,1981) هذا الانخفاض في نسبة حمض اللينوليك واللينولينيك والازدياد في نسبة الحموض الدهنية المشبعة في زيوت الصويا المسخنة إلى الدرجة 180 درجة مئوية مدة 40 ساعة وكان الانخفاض في نسبة حمض اللينولينيك أكبر من الانخفاض في نسبة حمض اللينوليك.

تتشكل الحموض الدهنية المفروقة TFA (Trans fatty Acids) من الحموض الدهنية غير المشبعة وخاصة حمض اللينولينيك (C18:3) و حمض اللينوليك (C18:2) أثناء عملية القلي العميق وإثناء عملية تقسية الزيوت وتحويلها إلى زيوت مهدرجة ويكون التماكب أكثر خطورة في الحموض الدهنية متعددة عدم الإشباع وخاصة أثناء عملية إزالة الرائحة لزيوت المكررة. وقد حذر مجلس الغذاء الدنماركي من أن القلي العميق يمكن أن ينتج نسبة عالية من TFA قدرت بأعلى من 10% بإجراء دراسة على 24 نوعاً مختلفاً من الوجبات السريعة وخاصة البطاطا المقلية والتي تساهم بحدود 4.5% في مدخول الحموض الدهنية المفروقة (Hulshof *et al*.,1999)، بينما أسهم الزيوت النباتية بنسبة 1.5% من إجمالي TFA في الوجبات الغذائية(Kempf,2003) كما تنتج عمليات إزالة الحموضة في عمليات التكرير نسب قليلة من TFAعند درجات الحرارة العالية .(NSW Food Authority,**2008**)

3- ثابت العزل الكهربائي:

تم تطوير العديد من الطرائق التجارية السريعة لمراقبة التأثير السيئ للحرارة على الزيوت والدهون مثل طريقة قياس ثابت العزل الكهربائي المستخدم لتقييم درجة تفكك زيت القلي (Fritsch, et al.,1979) (Graziano,1979), فعند تفكك الزيت بسبب الحرارة يزداد عدد الجزيئات القطبية وبالتالي تزداد قيمة ثابت العزل الكهربائي .إنّ قيمة ثابت العزل الكهربائي للأحماض الدهنية المشبعة أقل من الأحماض الدهنية غير المشبعة. كما أن ازدياد ثابت العزل الكهربائي متعلق بشكل وثيق بزمن القلي, وتعد هذه الطريقة مفيدة في بعض الحالات كمراقبة جودة زيوت القلي في المطاعم .(Smith, *et al* .,1986)

4- تكوين الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة أثناء عملية القلي:

تتكون الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة أثناء عملية القلي حيث وجد أن تفكك جذر الكوكسي المتضمن انشطار الرابطة كربون-كربون هو الطريقة الأكثر توليداً لمركبات أوزان جزيئية منخفضة(Kochars,1993). تحدث الأكسدة في الزيوت والدهون على جذور الأسيل الدهنية غير المشبعة حيث تبقى الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة مثل الهبتانوات C 7:0 والأوكتانوات C 8:0 مرتبطة بسلسلة الغليسيريد مكونة جزءاً من المركبات غير الطيارة، ويعد تحديد كمية الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة الناتجة قياساً غير مباشر لكل من الأكسدة وتكون المواد الطيارة, ولاسيما تحت شروط القلي حيث أن المواد الطيارة تغادر من الزيت باستمرار نتيجة للحرارة العالية المستخدمة في عملية القلي وتأثير البخار، بينما تبقى الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة كمؤشرات للمركبات الوسطية الناتجة عن الأكسدة (Dobarganes, *et al*., 1988[c])، وقد أُعتبر أن تحديد كمية ميتيل أوكتانوات مقياساً لفساد أو تدهور الزيوت(Peers and Swoboda,1982)، كما أظهرت الدراسات التى أجريت على بعض النماذج من الزيوت أن الميتيل أوكتانوات هو ناتج مهم لأكسدة الأحماض الدهنية (Frankel,2005[b]). وتعد الأحماض الدهنية التالية: اللينولينيك و الأوليك حموضاً دهنية رئيسية في الزيوت والدهون ولها القدرة على تكوين الأوكتانوات C 8:0 من 9-هيدروبيروكسيد أما الهبتانوات C 7:0 فتأتي حصراً من 8-هيدروبيروكسيد حمض الأوليك . ونتيجةً للاهتمام الموجه حالياً إلى استهلاك الدهون والزيوت وحيدة عدم الإشباع في قلي الأطعمة سيكون قياس كل من الهيبتانوات C 7:0 والأوكتانوات C 8:0 الناتجة عن أكسدة حمض الأوليك والأحماض الدهنية غير المشبعة ولاسيما الهبتانوات والتي لا تتواجد في الزيوت والدهون الطبيعية ومؤشراً للأكسدة حتى في الزيوت والدهون التي تحتوي على أوكتانوات C 8:0 في الحالة الطبيعية، وقد أظهرت الدراسة التي قام بها (Kochars *et al*.,1993)على زيت النخيل وزيت دوار الشمس بنوعيه العادي والمحتوي على محتوى عالي من حمض الأوليك وعلى زيت استخدم في القلي غير معروف التاريخ تم جمعه بواسطة خدمات تفتيش الأغذية، وجود ارتباط بين الحموض الدهنية قصيرة السلسلة والمركبات القطبية .

استخدام مضادات الأكسدة الصنيعة والطبيعية أثناء القلي :

استخدمت مضادات الأكسدة الصناعية مثل Butylated hydroxyanisidol (BHA, E 320) و Butyalted hydroxytoluene (BHT, E 310) و Tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) و Bropyle gallate (PG, E 310) لمنع عمليات أكسدة الزيوت والدهون في درجات الحرارة العادية وبشكل طفيف في درجات الحرارة المتوسطة ، وتتبخر و تتفكك في درجات حرارة قلي المواد الغذائية . ولهذا تكون مضادات الأكسدة الصناعية غير قادرة على حماية الحموض الدهنية متعددة الإشباع من التفكك إثناء عملية القلي (Tyagi and Vasishtha, 1996) . وبالرغم من ذلك تتواجد تلك المضادات الصناعية في الزيوت والدهون التجارية المعدة للقلي بسبب تواجد بعض الحقائق العلمية عن بقاء قسم منها في المادة الغذائية بعد القلي وبالتالي إمكانية تمديد فترة صلاحية المادة المقلية لفترة أطول وخاصة باستخدام مانع الأكسدة (TBHQ) المسموح استخدامه فقط في أمريكا في زيت النخيل (Gordon and Kourimska, 1995) .

أما مضادات الأكسدة الطبيعية المتواجدة في الزيوت المكررة فإن 70% منها يزال أو يفقد خلال التكرير ومعظمها يكون من مجموعة التوكوفيرولات وهي مركبات فيتامين E ، ويوجد أربعة أنواع منها ألفا, وبيتا, غاما, ودلتا توكوفيرول (Zwel,1965). ويعد الغاما توكوفيرول أقوى تأثيراً كمانع للأكسدة من البيتا توكوفيرول وهذا بدوره أقوى من الألفا توكوفيرول. ومن المعروف أن التوكوفيرولات لها تأثير في حماية فيتامين (آ) الناتج من البيتا كاروتين، وتعمل مضادات الأكسدة حسب طريقتين (Dobarganes and Márquez-Ruiz, 2006[b]). الأولى وتعتمد على تقليل فرصة وجود الجذور الحرة وبذلك يقلل من تعدد خطوات التفاعل التسلسلي، فإذا كانت الخطوات التسلسلية كبيرة فإن كمية بسيطة من مضاد الأكسدة تكفي لتثبيطها وتقليل سرعة الأكسدة ويمكن أن يتأكسد مضاد الأكسدة نفسه في أثناء تثبيط التفاعل التسلسلي. وتعد فترة الحضن للزيوت والدهون المرحلة الأولى في عملية الأكسدة وتكون بطيئة ومتجانسة في سرعتها حيث تمتص الزيوت غير المشبعة أوكسجينا أكثر ويرتفع رقم البيروكسيد قبل نهايتها, وتختفي مضادات الأكسدة بانتهاء فترة الحضن, وعند بدء الأكسدة السريعة في الدهن فإنها تستمر بالسرعة نفسها في كل من الدهون المحتوية على مضادات أكسدة أو خالية منها. . والطريقة الثانية التي تعمل بها مضادات الأكسدة هي تثبيط مساعدات الأكسدة الموجودة. وقد أثبتت الدراسات الحالية على عدم تأثير مضادات الأكسدة وإعاقة

فساد الزيوت في أثناء القلي بإضافة مضادات الأكسدة التالية (BHA) و(TBHQ) إفراديا أو مع بعضهما متحدين لإعاقة الأكسدة في الزيوت و الدهون الناتجة عن الحرارة و التخزين (Blumenthal ,1996).

اتجهت أنظار المستهلكين حالياًً نحو استخدام المركبات الفينولية الطبيعية المتواجدة في النباتات الطبية والبهارات وخاصة مستخلصاتها الزيتية أو الكحولية لمنع تأكسد الزيوت والدهون أثناء عملية القلي (Richheimers, *et al*., 1996). حيث تعتبر مركباتها بأنها مواد أمنة GRAS(General recognized as Safe).

تمكن (Chang *et al*.,1977) من استخلاص نبات إكليل الجبل بطريقة التقطير تحت الضغط بوجود زيت أو دهن من أجل الحصول على مضادات أكسدة طبيعية عديمة اللون والرائحة. كما تمكن Braco *et al*.,1981) من وصف عملية الاستخلاص باستعمال زيت البندق متبوعة بعملية تسخين حراري وتقطير جزيء . بينما تمكن (Inhataka *et al*.,1996) من الحصول على براءة اختراع من اجل الحصول على مضاد أكسدة عديم اللون وأمن بطريقة الاستخلاص المتكرر والتبخير والتنقية والانحلال . وحالياً تستخدم تقنية الاستخلاص المضغوط باستعمال غاز ثاني أكسيد الكربون (Gerard, *et al*.,1995) .

تعتبر خلاصة الميثانول لإكليل الجبل (Rosmarinus officinalis) من أكثر النباتات انتشاراً في إمكانية استخدامها لعملية القلي العميق في بعض الزيوت وخاصة في حال تواجد مجموعة Ascorbyl بالماتيك. وقد بينت أبحاث(Sasse *et al*., 2009) و(Gordon and Kourimska, 1995) بأن مضادات الأكسدة في إكليل الجبل تمنع تشكل المركبات القطبية وخاصة تحلل الغليسريدات الثلاثية بالإضافة إلى تحسن نكهة المادة المقلية ولونها وزيادة فترة صلاحية الزيت للاستخدام عند مقارنتها مع مضادات الأكسدة الصناعية (Man and Tan , 1999) ،(Reblova *et al*., 1999) و(McBride *et al*. 2007).

بينت دراسات علمية كثيرة أن إضافة زيوت أو مستخلصات نباتية لأعشاب أو توابل غنية بمضادات الأكسدة مثل الزيوت المستخلصة من الزعتر والقرفة والكركم وجوزه الطيب بإضافتها لوحدها أو مع غيرها تهدف إلى تحسين القبول والخصائص الحسية للغذاء المقلي وتأخير تدهور الزيت وبالتالي إطالة فترة صلاحية الغذاء والزيت(Bragagnolo *et al*., 2007) (Ahn *et al*.,2007). كما تلعب الكثير من المكونات الغذائية الموجودة في الأعشاب والتوابل والخضار دور مضاد أكسدة طبيعي مثل B- كاروتين ، فيتامين C ، المركبات الفينولية ، الأحماض التربينية

والتوكوفيرولات(فيتامين E) وغيرها من المركبات الأخرى وذلك نظراً لخصائصها التي تسمح لها القيام بدور مانحات هيدروجين أو كابحات للجذور الحرة أو لاقطات للمعادن. وتلعب دوراً في إعاقة الأكسدة في الزيت المسخن وفي تحسين جودة الطعام (Nogala-Kalucka *et al*., 2005).

تحتوي الأعشاب على عدد من المركبات الفينولية التي يمكن أن تقوم بدور مضاد أكسدة نظراً لخصائصها التي تسمح لها القيام بدور مانحات هيدروجين. وقد بينت إحدى الدراسات في ماليزيا بأن إضافة مستخلص نبات الـ Pompazia كمصدر للمركبات الفينولية التي وصلت نسبتها فيه إلى 0.49% والمضافة إلى زيت عباد الشمس في عملية قلي مستمر لمدة 12 ساعة بأن لها دور فعال في تأخير تدهور الزيت عند ما أضيفت بتراكيز0.8% و1.2% مقارنةً معBHT 0.2% Ali *et* . (Gachkar *et al*., 2006)

كما أجريت دراسة مشابهة أيضاً في ماليزيا عام 2009 بإضافة مستخلص أوراق الكركم الذي بلغت نسبة البولي فينولات فيه إلى 116.3ملغ/غ وبينت الدراسة أن إضافة 0.2% مستخلص إلى زيت النخيل تعطي فعالية في تأخير الأكسدة تفوق فعالية الـBHT الذي تمت إضافته بنسبة 0.02% مع المساهمة في تحسين الخصائص الحسية للبطاطا المقلية فيه (Nor et al.,2009).

وبينت دراسة أخرى بإضافة مزيج من مستخلص الميرمية ومستخلص إكليل الجبل مع حمض الستريك إلى زيت النخيل إلى أعطاء فعالية كبيرة في تأخير تدهور الزيت تفوق الفعالية المضادة للأكسدة الناتجة عن إضافة حمض الستريك لوحده مع تحسين وبشكل كبير من الخصائص الحسية للغذاء المقلي في الزيت (Jaswir *et al*.,2000)

كما تم استخدام ثلاث أنواع من الزيوت في عملية قلي عميق لفترة زمنية قصيرة (زيت زيتون بكر،زيت زيتون عادي وزيت عباد الشمس) ، وقد أبدى زيت الزيتون البكر أعلى مقاومة للأكسدة نظراً لغناه بفيتامين E والمركبات الفينولية إضافة إلى محتواه العالي من التوكوفيرولات بينما خضع زيت عباد الشمس لتغيرات كيميائية أثناء القلي أكثر من الزيتيين الآخرين(Quiles *et a*l.,2002).

و في دراسة أجريت في الدنمارك على إمكانية انتقال الكاروتينات من بعض الخضار الغنية بها إلى الزيت تبين أن كميات قليلة منها تنتقل من بعض الخضار مثل البطاطا الحلوة إلى الزيت بعد القلي لمدة3 دقائق (Kidmos *et al* .,2006).

وفي دراسة مماثلة خلصت إلى أن الخضراوات المقلية في الزيت أمنت كمية إضافية من الأحماض التربينية والبولي فينولات و التوكوفيرولات إلى زيت القلي(Opoulos *et al*.,2007).

ومن الدراسات التي استخدمت الزيوت العطرية فقد استخدام زيت القرفة في عملية قلي عميق للحم العجل(1×1×2سم) وأظهرت النتائج بأفضل ثباتية تجاه الأكسدة لدى إضافة 30مل/250مل من الزيت لمدة 1.5 د على الدرجة 150م (Hongxia and Hongjun,2007).

مواد البحث وطرائقه

1- جمع العينات:

جمعت عينات زيت القطن من شركة المنارة من السوق المحلي خلال عام 2011-2012بوزن 16 كغ وصالحة لمدة عامين من تاريخ إنتاجها .حفظت العينات بوضعها الراهن لحين استخدامها وتحليلها في مخبر البيئة في محافظة درعا التابع لوزارة الدولة لشؤون البيئة وقسم علوم الأغذية في كلية الهندسة الزراعية جامعة دمشق. كما جمعت نباتات أوراق إكليل الجبل من منطقة محافظة دمشق خلال ثلاث فترات مختلفة صيفاً وخريفاً وشتاء وبواقع ثلاث مكررات لكل فترة وبوزن 200غرام لكل مكرر، حيث جففت العينات في درجة حرارة الغرفة وطحنت يدوياً وحفظت في أوعية زجاجية معتمة لاستخلاص مضادات الأكسدة الكلية وتقديرها.

2- استخلاص مضادات الأكسدة الكلية وتقديرها في أكليل الجبل:

استخلصت مضادات الأكسدة الكلية حسب طريقة (Wada and Ou, 2002) مع بعض التعديلات،وذلك بأخذ 5 غ من عينة أكليل الجبل الجافة والمهروسة بالرمل النظيف في دورق مخروطي 250 مل، وإضافة 30 مل إيتانول مطلق، رج الدورق لمدة 24 ساعة بواسطة حمام مائي هزاز بدرجة حرارة الغرفة ، ثم ثفلت العينة بعدها بجهاز الطرد المركزي (IEC 215,Germany) على سرعة 3000 دورة بالدقيقة ولمدة 5 دقائق ، ثم أُخذ السائل الرائق للتحليل .

عينت مضادات الأكسدة الكلية كمياً باستخدام طريقة Folin-Ciocaulteu المستخدمة من قبل (Gutfinger,1980)، وذلك بأخذ 2 مل من عينة السائل الرائق التي سبق تحضيرها، وإضافة 3 مل من الماء المقطر و0.2 مل من كاشف فولين في دورق معياري سعته 10 مل، ثم رُج المزيج باستخدام هزاز الأنابيب لنحو دقيقتين في حرارة الغرفة، وأضيف 4 مل من Na_2CO_3 (7%) وأُكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة . خلط المزيج السابق وُترك لمدة ساعتين على حرارة الغرفة ، ثم ثفلت وقرأ الامتصاص بواسطة المطياف الضوئي (T 70 uv-vis, UK) على طول موجة 750 nm .

3-- المعالجة الحرارية وعمليات القلي المطبقة على الزيوت:

وضع 2 كيلو غرام من زيت القطن في مقلاة سعتها 4 ل مزودة بمؤقت للحرارة والوقت وموزونة. سُخنت المقلاة المكشوفة على درجة حرارة 180 مئوية لمدة 4/ساعات تسخيناً مستمراً مع الحفاظ على درجة حرارة التسخين مع قلي 10 كيلو غرام من البطاطا المقشرة والمقطعة بشكل رقائق

سماكتها 2.5 ملم على ماكينة خاصة لهذا الغرض وبواقع خمسة دفعات. يُترك الزيت بعدها ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ومن ثم توزن المقلاة مع الزيت. يصفى الزيت المستعمل باستخدام مصفاة معدنية غير قابلة للصدأ وأخذ منه 200 مل في زجاجة ملونة وحفظها في البراد لحين تحليلها لاحقاً و كررت هذه العملية مدة عشرة أيام على الزيت نفسه مع ملاحظة إضافة كمية من الزيت تعادل الوزن الأولي المقدربـ2 كغ لعينات الشاهد والمعاملات . حضر المستخلص الزيتي لأكليل الجبل حسب طريقة (Nor et al.,2009) والتي تعتمد على نقع أوراق النبات المطحونة يدوياً لمدة ثلاث أيام في زيت بذور القطن وذلك بنقع 66 غرام من أوراق نبات إكليل الجبل الجافة في 1 كغ من زيت بذور القطن لمدة ثلاث أيام وبعد الترشيح والعصر جيداً تم الحصول على المستخلص المركز والمحمول في زيت بذور القطن في تركيز 10% ومن المحلول الزيتي السابق تمت إضافة المستخلص الزيتي لأكليل الجبل بتركيز1 % لزيت في المعاملة الأولى والتركيز 1.5 للمعاملة الثانية وطبقت عمليات القلي كما ذكر في حالة الشاهد.

4- التحاليل الكيميائية:

حللت عينات زيوت بذور القطن المستخدمة في قلي رقائق لبطاطا كيميائياً لتقدير رقم البيروكسيد معبراً عنها بوحدة (ملليمكافىء O_2 /كغ) و النسبة المئوية للحموضة معبراً عنها كحمض أوليك والرقم اليودي معبراً عنه بعدد غرامات اليود التي يمتصها 100غ من الزيت (I_2 غ/100غ) حسب (AOCS,1998) بالأرقام Cd8-53 و Ca5a-40 وCd 1-25 على التوالي.

5- تحليل المركبات القطبية بطريقة قياس فرق الكمون :

حللت عينات زيوت بذور القطن المستخدمة في قلي رقائق البطاطا لتحديد المركبات القطبية الكلية باستخدام جهاز Ebro نموذج FOM 310 (صنع ألماني) والذي يعتمد على مبدأ قياس فرق الكمون للمركبات القطبية خلال 20 ثانية بدرجة حرارة القلي معبراً عنها بنسبة مئوية في الزيت الكلي لكلا الشاهد والمعاملة الأولى والثانية.

6-- تحليل نسب الحموض الدهنية و الحموض المفروقة الكلية(Trans fatty Acids) في زيوت بذور القطن ورقائق البطاطا المقلية :

حددت نسب الأحماض الدهنية للعينات المدروسة بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (GC 17-AFW) موديل Shimadzu 1998 المزود بنظام حقن Spilt/Splitless, وبوجود وليجة زجاجية glass insert, وكاشف اللهب المتأين FID, وجهاز توليد الهيدروجين (-Shimadzu OPGU-2200S), ومضخة هواء, وغاز النيتروجين من جهاز توليد النتروجين (Peak-series

600A), وحاسوب مع برنامج إخراج البيانات والمسمى CLASS-GC10. استخدم في التحليل عمود شعري ماركة Teknokorma اسباني المنشأ يحمل الرمز TR-140533 والرقم التسلسلي M2056295, طول العمود 30 متر وقطره 0.32mm مطلي بطور ثابت من نوع TRB-WAX, استخدم غاز الأزوت (N_2) كطور حامل تم تزويده للجهاز بواسطة مضخة خاصة لهذا الغرض. ضبط الجهاز وفق الشروط التالية حرارة العمود 195 درجة مئوية، حرارة الحاقن 250 درجة مئوية، حرارة الكاشف 250 درجة مئوية، تدفق الغاز الحامل 0.7 مل ، ونسبة التجزئة 1:10 حضرت العينات حسب الطريقة الموصى بها في (AOAC,2000) رقم 969.33 والتي تعتمد على أسترة الغليسريدات بتفاعلها مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الميثيلي 2 نظامي والمحضر بإذابة 11.2غ من KOH في 100مل من الميثانول. وحُقن 1 ميكروليتر من الطبقة العلوية (استرات الميثيل) في جهاز GC بنسبة تجزئة 1:10 وبواقع ثلاثة مكررات لكل عينة لتحديد نسب الحموض الدهنية الموجودة فيها كنسب مئوية مقرونة لنسبة الأحماض الدهنية الكلية مقارنة مع محاليل قياسية من الحموض الدهنية (FAME) من إحدى الشركات الأمريكية (Supelco company) .

أما بالنسبة إلى الحموض الدهنية المفروقة من نوع ترانس فقدرت بعامود شعري بطول 60 متر من نوع HB-2340 وقطر داخلي 0.25 ملي ميتر مع استخدام برنامج حراري 175 م° لمدة 20 دقيقة ثم رفع الحرارة إلى 5 م °/د حتى الوصول إلى 190 مئوية والاستمرار على هذه الدرجة لمدة 12 دقيقة وتم التعرف على الحموض الدهنية المفروقة باستخدام مزيج من محاليل معيارية من شركة Sigma .

7-تعيين كمية الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا أثناء عمليات القلي بزيوت القطن.

عينت كمية الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا أثناء عمليات القلي بزيوت القطن حسب (AOAC,2000) باستخدام 10 غرام من رقائق البطاطا المقلية وهرسها جيداً بالهكسان واستخلاصها بجهاز السوكسليت لمدة 4 ساعات وحساب كمية الدهن الممتصة برقائق البطاطا مقدرة كنسبة مئوية بالحالة الرطبة.

8- التحليل الإحصائي للنتائج:

حللت العينات المأخوذة من زيت بذور القطن المعاملة بالحرارة بعد كل قلية وفق تصميم القطع المنشقة (زيتX1 فترات سحب العينات 10 X عدد المكررات 3 X تركيز مستخلص إكليل الجبل 2) وبعدد 60 عينة وذلك باستخدام SSPS15 و Gen. Stat. لتحديد الفروق المعنوية وحساب تحليل التباين بين المعاملات على مستوى ثقة 5 % .

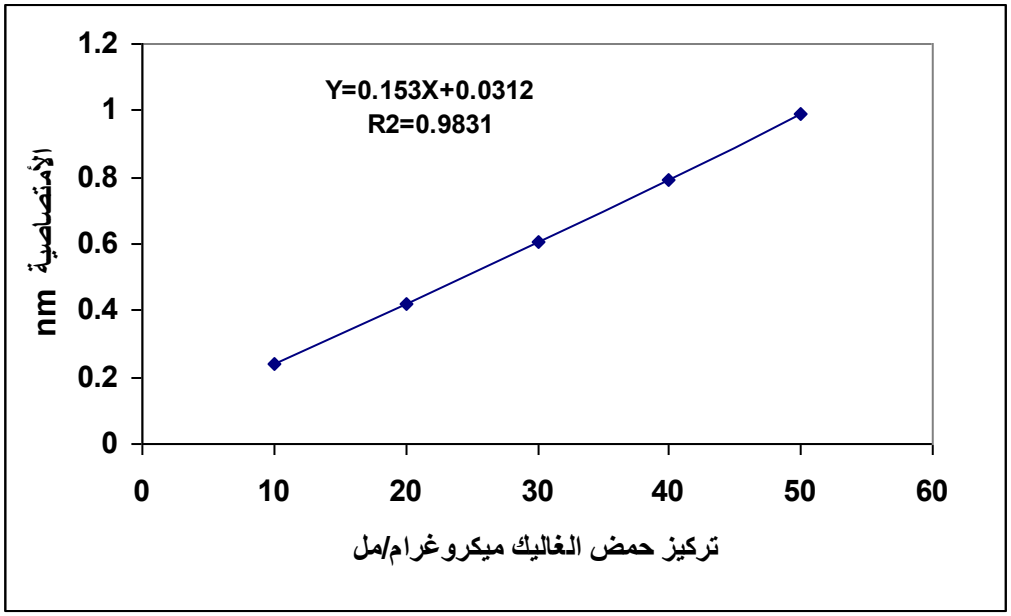
النتائج والمناقشة

أولاً- تقدير مضادات الأكسدة الكلية في أوراق نبات إكليل الجبل:

يبين الجدول(1) متوسط كمية مضادات الأكسدة المتواجدة في أوراق نبات إكليل الجبل والمقدرة حسب طريقة (Wada and Ou, 2002) ، وفيه يلاحظ بأن المتوسط العام لجمع عينات أوراق نبات الجبل خلال ثلاث فترات جمع كانت بمتوسط عام قدره 150.47 ملغ/غ مادة جافة بعد استعمل حمض الغاليك كمحلول معياري مرجعي لتحضير المنحني المعياري بتركيز يتراوح ما بين 0-50 ميكرو غرام /مل. وحساب معادلة المنحني المعياري(Y=0.1531X+0.0312) وكذلك معامل التعيين(R^2=0.9831) كما هو موضح بالشكل (1).

الجدول(1) متوسط كمية مضادات الأكسدة الكلية مقدرة ملغ/ غ مادة جافة

رقم العينة	الموعد	كمية مضادات الأكسدة الكلية ملغ/غرام مادة جافة
1	الصيف	144.55
2	الخريف	155.32
3	الشتاء	151.56
المتوسط العام		150.47



الشكل (1) المنحني المعياري لحمض غاليك

وقد بينت الدراسات العلمية لنوعية مضادات الأكسدة الموجودة في أوراق إكليل الجبل على تواجد 16 مركباً والقيمة العظمى كانت لتواجد مجموعة مركبين فينوليين وهما Carnosol و Carnosonic acid وهما فعالان أكثر من الفا توكوفيرول ، BHT و BHA (Chen *et al*., 1992)، وبقيمة أقل لمجموعة ثانية تعرف بـ Rosmanol و Rosmanic acid والمجموعة الثالثة كانت لمركبات Chlorogenic acid و Isorosmanol و Epirosmanol . وقد تبين بأن فعالية المركبين Isorosmanol و Epirosmanol كانت أقوى بأربع مرات من فيتامين C في حال تواجد حمض دهني غير مشبع في الزيت النباتي مثل Linoleic acid .

ثانياً- تأثير إضافة تركيز مستخلص إكليل الجبل في رقم بيروكسيد زيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا .

يبين الشكل(2) والجدول (2) تأثير إضافة تركيز مستخلص إكليل الجبل في رقم بيروكسيد زيوت بذور القطن إثناء قلي رقائق البطاطا بدرجة حرارة 180 مئوية. حيث يلاحظ بأن قيمة رقم البيروكسيد في الشاهد كانت 2.5ملي مكافئ وهي عالية قليلاً من القيم الأخرى المعتمدة في المراجع العلمية والمحددة بين 1-1.5 (مليمكافئ O_2 /كغ) (Tyagi and Vasishtha, 1996) ، لترتفع تدريجياً إلى 4.6 (ملي مكافىء O_2 /كغ) في زمن 4 ساعات قلي ، ويستمر الارتفاع في القيمة لتصل 12.23 (مليمكافئ O_2 /كغ) و16.13 (مليمكافىء O_2 /كغ) في زمن 20 و 40 ساعة قلي على التوالي . وهذا يشير إلى أن درجات الحرارة العالية لقلي رقائق البطاطا في زيوت بذور القطن أدت إلى تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة وخاصة الحمض الدهني لينوليك (C18:2) والذي يشكل حوالي 54.5% من تركيب زيوت بذور القطن. وقد أكدت الدراسات العلمية بأن ارتفاع قيمة بيروكسيد الزيت إلى أكثر من 10 (مليمكافىء O_2 /كغ) هو زيت غير صالح للاستهلاك البشري بسبب تعرضه للأكسدة العالية إثناء عملية القلي حسب (AOCS 1998).

بينما أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل (تركيز 1%) إلى زيوت بذور القطن إلى التخفيف من حدة أكسدة الحموض الدهنية غير المشبعة حيث وصل رقم البيروكسيد إلى 3.2 ،7.3 و 10.61 (مليمكافىء O_2 /كغ) في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي . وكان التأثيرأكبر في حماية الزيت من الأكسدة بإضافة تركيز 1.5%

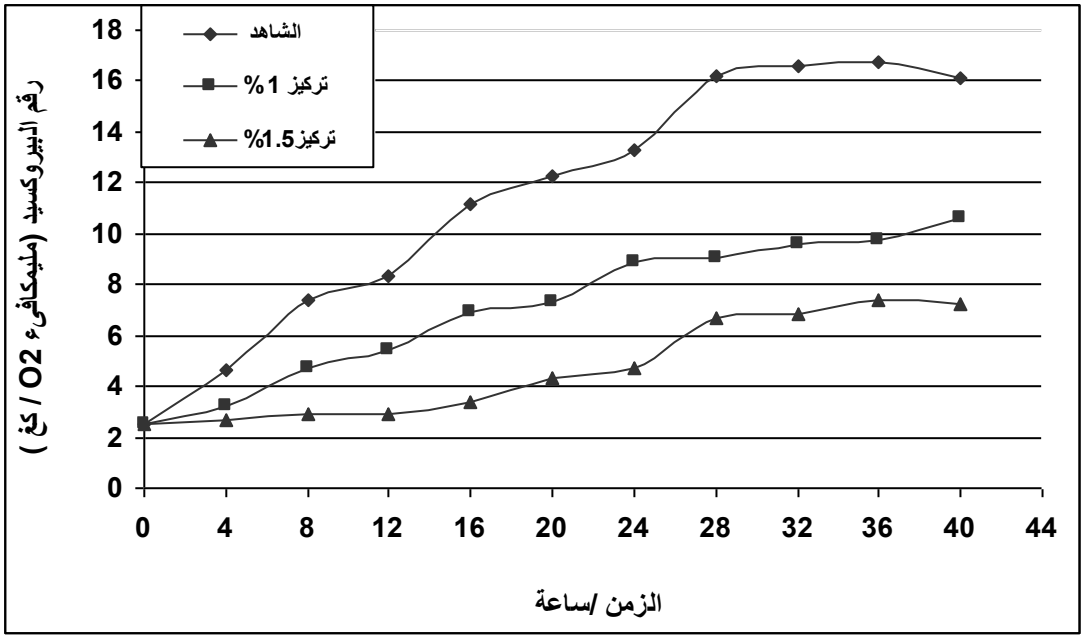
من مستخلص إكليل الجبل لتصل قيم البيروكسيد إلى 2.7 ، 4.3 ، 7.4 (مليمكافىء O_2 /كغ) في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي . ويعود التأثير المخفف لأكسدة زيوت بذور القطن إلى تأثير مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل والتي تتألف بمعظمها من فينولات طبيعية مثل

Rosmaridiphenol، Rosmanic acid ، Rosmanol ، Carnosol ، Carnosonic acid و Rosmariquinonel وجمعيها قادرة على حماية الحموض الدهنية متعددة الإشباع من التفكك إثناء عملية القلي وخاصة في حال تواجد حمض لينوليك C18:2 العالي في زيت القطن (Peschel *et al*. 2007).

الجدول(2) تأثير إضافة تركيز مستخلص إكليل الجبل في رقم بيروكسيد زيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا*

رقم المعاملة	الزمن/ساعة	الشاهد	تركيز 1 %	تركيز 1.5 %
0	0	2.5±0.21^{a}	2.5±0.21^{a}	2.5±0.21^{a}
1	**4**	**4.6±0.35^{b}**	**3.2±0.22^{b}**	**2.7±0.13^{a}**
2	8	7.4±0.55^{c}	4.7±0.43^{c}	2.8±0.14^{a}
3	12	8.3±0.33^{d}	5.4±0.31^{d}	2.9±0.17^{a}
4	16	11.2±0.42^{e}	6.9±0.22^{e}	3.3±0.54^{b}
5	**20**	**12.23±0.89^{f}**	**7.3±0.44^{f}**	**4.3±0.21^{c}**
6	24	13.32±1.03^{g}	8.8±0.33^{g}	4.4±0.33^{dc}
7	28	16.2±1.05^{h}	9.04±0.71^{h}	6.7±0.23^{e}
8	32	16.6±1.12^{i}	9.6±0.63^{i}	6.8±0.45^{ef}
9	36	16.75±1.33^{j}	9.74±0.53^{j}	7.1±0.36^{g}
10	**40**	**16.13**±1.43^{k}	**10.61**±0.41^{k}	**7.4**±0.54^{gh}

***-القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات مع الانحراف المعياري (SD) .**
- تشير الأحرف المختلفة ضمن العمود الواحد إلى وجود فروق معنوية على مستوى ثقة (5% > P).



النقطة تمثل متوسط ثلاث مكررات .
الشكل(2) يبين تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في رقم بيروكسيد زيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا

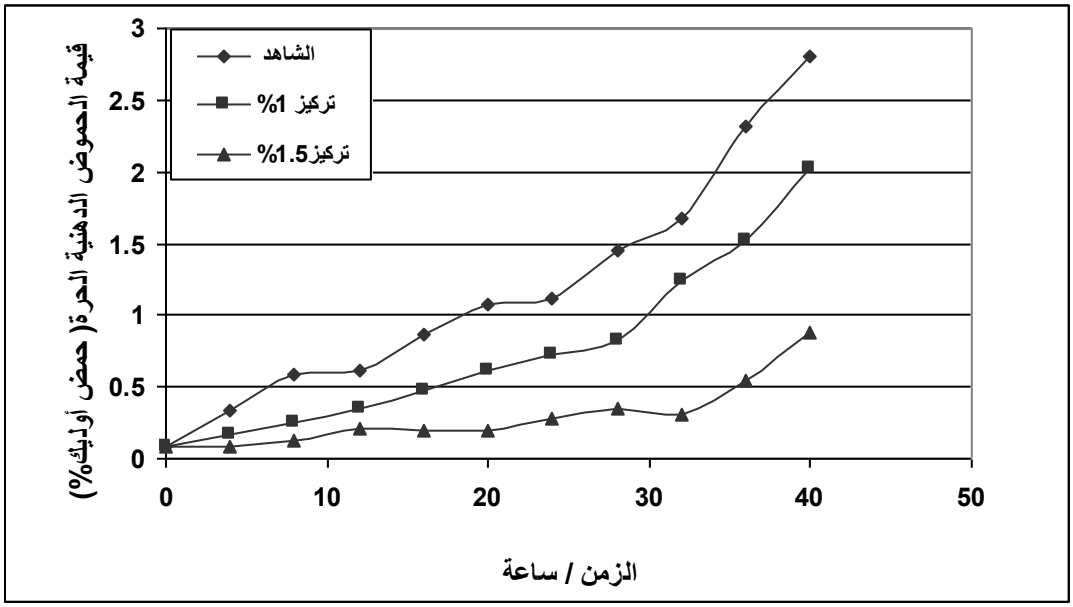
وتكون فعالية تلك المركبات أعلى بأربع مرات بالمقارنة مع استخدام فيتامين C (Wang *et al.* 2008) . وهذا يتوافق مع الدراسات العلمية بأن إضافة زيوت أو مستخلصات نباتية لأعشاب أو توابل غنية بمضادات الأكسدة مثل الزيوت المستخلصة من الزعتر والقرفة والكركم وجوزه الطيب بإضافتها لوحدها أو مع غيرها تهدف إلى تحسين القبول والخصائص الحسية للغذاء المقلي وتأخير تدهور الزيت وبالتالي إطالة فترة صلاحية الغذاء المقلي و الزيت المستعمل في القلي (Bragagnolo et al.,2007)

ثالثاً- تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في نسب حموضة زيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا.

يبين الشكل (3) تأثير إضافة تركيز مستخلص إكليل الجبل في حموضة زيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا بدرجة حرارة 180 مئوية. حيث يلاحظ بأن قيمة حموضة الزيت في بداية التجربة كانت للشاهد 0.08 (حمض الأوليك %) وهي قريبة من القيم الأخرى المعتمدة في المراجع العلمية والمحددة بين 0.05-0.1% حسب (AOCS,1998) لترتفع كما هو متوقع تدريجياً إلى 0.33 ، 1.07 و 2.8 % كحمض أوليك في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي. ويعزى هذا الارتفاع التدريجي إلى الزيادة في تراكم الأحماض الدهنية الحرة في الزيت المقلي المتحلل بوجود الهواء ورطوبة البطاطا المقلية وحرارة الزيت . وقد اتفقت هذه النتائج مع كل من (Innawong, *et. al*., 2004[b]) و (Marmesat, *et. al.*, 2007) في تحديد الحموض الدهنية الحرة للزيوت بعد القلي باستخدام الاختبارات السريعة. وقد أكدت الدراسات العلمية بأن ارتفاع الحموض الدهنية الحرة إلى أكثر من 2.5% كحمض أوليك تشير إلى عدم صلاحية الزيت للقلي حسب (AOCS,1998).

بينما أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل (تركيز 1 %) إلى زيوت بذور القطن إلى التخفيف من حدة تشكل الحموض الدهنية الحرة إلى قيم 0.17 ، 0.62 و 2.03 **%** كحمض أوليك في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي . وكان التأثير واضحاً بإضافة تركيز1.5% من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 0.09 ، 0.2 ، 0.88% كحمض أوليك في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي. ويعود التأثير المخفف لعدم تشكل الحموض الدهنية الحرة إلى تأثير مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل وخاصة المركبات الفينولية والتي لها دور كبير في منع تشكل الجذور الحرة أثناء عملية القلي(Shan, *et al.* 2005) . وهذا يتوافق مع دراسة مشابهة أيضاً أجريت في ماليزيا عام 2009 بإضافة مستخلص أوراق الكركم الذي بلغت نسبة البولي الفينولات فيه إلى 116.3ملغ/غ وبينت الدراسة أن إضافة 0.2% من المستخلص إلى زيت النخيل تعطي

فعالية في تأخير الأكسدة تفوق فعالية الـBHT الذي تمت إضافته بنسبة 0.02% مع المساهمة في تحسين الخصائص الحسية للبطاطا المقلية فيه (Nor *et al*.,2009).



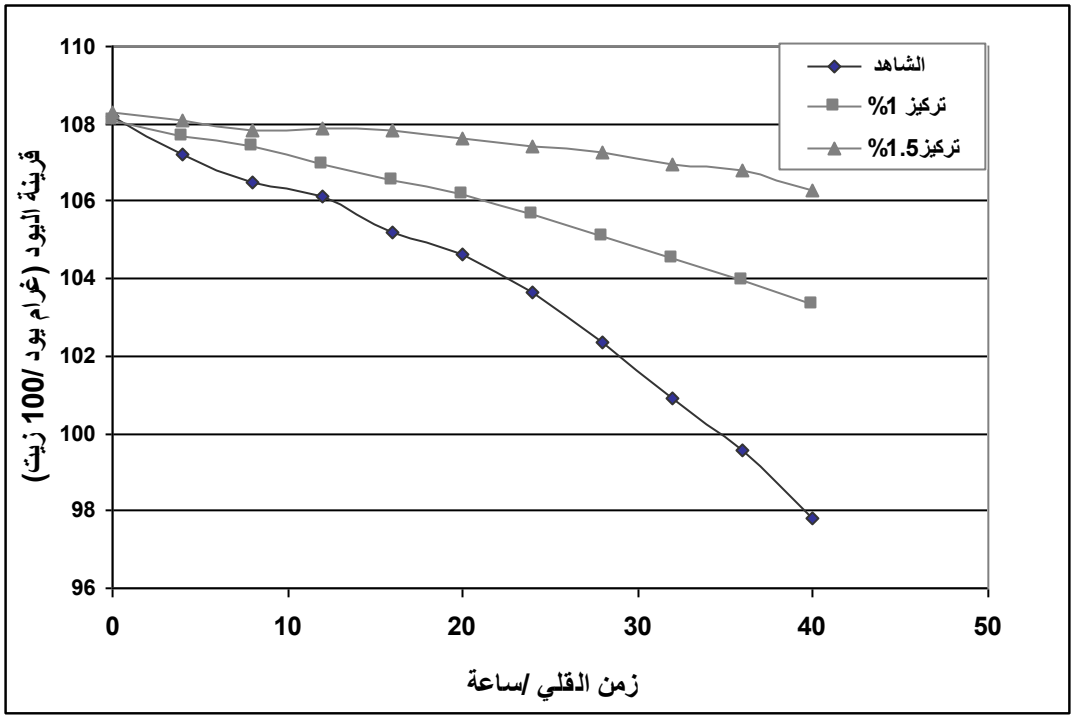
الشكل(3) يبين تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في حموضة زيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا

رابعاً- تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في الرقم اليودي لزيت بذور القطن أثناء قلي البطاطا.

يبين الشكل(4) تأثير إضافة تركيز مستخلص إكليل الجبل في الرقم اليودي لزيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا بدرجة حرارة 180 مئوية. حيث يلاحظ بأن الرقم اليودي في الشاهد كان 108.2 (غ I_2/100 غ زيت) وهي قريبة من القيم الأخرى المعتمدة في المراجع العلمية والمحددة بين 99-119 (غ I_2/100 غ زيت) حسب (AOCS 1998). لتنخفض تدريجياً إلى 107.2، 104.65 و 97.83 (غ I_2/100 غ زيت) في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي . وهذا يشير إلى أن درجات الحرارة العالية لقلي رقائق البطاطا في زيوت بذور القطن أدت إلى تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة نتيجة تفاعلات الأكسدة بوجود الهواء وحرارة القلي ورطوبة المادة الغذائية مع زيادة عدد مرات قلي البطاطا . وهذا يتفق مع (Marmesat, *et al*., 2007)في تحديد الصفات الكيميائية للزيوت بعد القلي فيها باستخدام الاختبارات السريعة.

بينما أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل (تركيز 1 %) إلى زيوت بذور القطن إلى التخفيف من حدة انخفاض الرقم اليودي إلى قيم 107.68 ، 106.2 و 103.32 (غ I_2/100 غ زيت) في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة على التوالي . وكان التأثير واضحاً بالتقليل من انخفاضه بإضافة تركيز1.5%

من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 108.1، 107.61 ، 106.27 (غ I_2/100 غ زيت) في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي . وهذا يدل على إمكانية التخفيف من حدة تفكك الأحماض الدهنية غير المشبعة والتقليل من تفاعلات الأكسدة باستخدام مضادات الأكسدة الموجودة في مستخلصات نبات إكليل الجبل وخاصة المركبات الفينولية والتي لها دور جيد في منع تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة أثناء عملية القلي وخاصة حمض اللينولينيك C18:2 المتوفر بنسبة عالية في زيت بذور القطن (Shan, *et al*. 2005) . وهذا يتوافق مع إحدى الدراسات في ماليزيا بأن إضافة مستخلص نبات الـ Pompazia كمصدر للمركبات الفينولية التي وصلت نسبتها فيه إلى 0.49% والمضافة إلى زيت عباد الشمس في عملية قلي مستمر لمدة 12 ساعة بأن لها دور فعال في تأخير تدهور الزيت عند ما أضيفت بتراكيز 0.8% و1.2% مقارنةً مع BHT بتركيز 0.2% . (Nor, ,2008)



الشكل(4) يبين تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في الرقم اليودي لزيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا

خامساً- تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في المركبات القطبية الكلية لزيوت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا.

يبين الجدول (3) تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في المركبات القطبية الكلية لزيوت بذور القطن إثناء قلي البطاطا بدرجة حرارة 180 مئوية. حيث يلاحظ بأن القطبية الكلية في الشاهد كانت6.01 % و ارتفعت تدريجيا إلى 9.14 % 21.4 % في زمن 4 و20 ساعة قلي لتصل إلى القيمة المرفوضة والمحددة بنسب 25 % خلال زمن 28 ساعة حسب المواصفات القياسية السورية (المواصفات القياسية السورية،2003) و استمرت في الارتفاع حتى وصلت إلى 29.7 % في زمن 40 ساعة ، حيث أصبح لون الزيت داكناً مع وجود رغوة صفراء إثناء عملية القلي المتتالية . ويعود السبب في ذلك إلى تحطم و تفكك 20 % من بنية الغليسريدات الثلاثية المكونة لزيوت بذور القطن وتحولها إلى غليسريدات ثنائية وأحادية وبوليميرات مختلفة (Innawong *et al*., 2004[a]) . وقد أثبت الدراسات العلمية بأن المركبات القطبية تزداد بارتفاع درجة حرارة الزيت وزيادة عدد مرات القلي (Gutierrez *et. al*.,1988)(Cuesta *et al*.,1993). وهذه النتائج تتوافق مع الدراسة التي أعدها (Houhoula, *et. al*., 2003) في تأثير زمن القلي في زيادة المركبات القطبية في زيت بذور القطن.

الجدول(3) يبين تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في المركبات القطبية الكلية لزيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا*.

الزمن /ساعة	معاملة الشاهد	المعاملة تركيز 1%	المعاملة تركيز 1.5%
0	**6.01±0.72[a]**	**6.01±0.55[a]**	**6.01±0.65[a]**
4	**9.14±0.61[a]**	**8.91±0.43[b]**	**6.61±0.78[c]**
8	13.5±0.46[a]	10.5±0.33[b]	7.52±0.45[c]
12	15.42±0.72[a]	13.28±0.55[b]	10.53±0.54[c]
16	18.4±0.36[a]	15.4±0.66[b]	10.81±0.66[c]
20	**21.4±0.50[a]**	**16.9±0.45[b]**	**13.28±0.32[c]**
0	22.2±0.32[a]	17.21±0.63[b]	12.82±0.43[c]
28	25.30±.66[a]	17.8±0.73[b]	14.63±0.62[c]
32	24.5±0.73[a]	19.2±0.52[b]	15.34±0.43[c]
36	28.6±0.44[a]	20.3±0.73[b]	15.58±0.44[c]
40	**29.7±0.55[a]**	**21.71±0.34[b]**	**16.54±0.56[c]**

***القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات مع الانحراف المعياري (SD) .**
- تشير الأحرف المختلفة ضمن الصف الواحد إلى وجود فروق معنوية على مستوى ثقة (5% > P).

بينما أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل (تركيز 1 %) إلى زيوت بذور القطن إلى التخفيف من حدة تشكل المركبات القطبية إلى قيم 8.91%، 16.9 % و 21.71 % زمن4 ، 20 و 40 ساعة قلي لرقائق البطاطا على التوالي . وكان التأثير واضحاً بإضافة تركيز1.5 % من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 6.61% ، 13.28 % و 16.54% في زمن 4 ،20 و 40 ساعة قلي على التوالي . وهذا يدل على إمكانية التخفيف من تشكل المركبات القطبية والتقليل من تفاعلات الأكسدة باستخدام مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل وخاصة المركبات الفينولية والتي لها دور جيد في التخفيف من تفكك بنية الغليسريد الثلاثي أثناء عملية القلي (Shan, *et al.* 2005) . . والتحليل الإحصائي يؤكد على وجود فروق معنوية في متوسطات النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية على مستوى ثقة($P < 5\%$) لكافة المعاملات.

سادساً- تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في نسب الحموض الدهنية لزيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا.

يبين الجدول (4) تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في نسب الحموض الدهنية لزيت بذور القطن إثناء قلي رقائق البطاطا بدرجة حرارة 180 مئوية. حيث يلاحظ بأن نسب الحموض الدهنية Palmatic acids (C16:0)، Stearic acids (C18:0) ، Oleic acids (C18:1) و Linoleic acids (C18:2) لزيت بذور قطن الشاهد كانت قريبة من القيم الأخرى المعتمدة في المراجع العلمية حسب (AOCS,1998) والتي يشكل فيها Linoleic acids النسبة العظمى لمكوناته 54.5%. وقد تناقصت نسبته تدريجياً مع زيادة زمن مدة القلي وكان الانخفاض شديداً خلال مراحل القلي ليصل إلى 22.5 % في نهاية زمن 40 ساعة. ويعزي ذلك التناقص إلى درجة حرارة القلي وتسارع أكسدة الروابط الثنائية للأحماض الدهنية غير المشبعة. والتحليل الإحصائي يؤكد على وجود فروق معنوية في متوسطات النسب المئوية للأحماض الدهنية على مستوى ثقة($P <5\%$) لكافة فترات زمن قلي البطاطا . وهذا ما بينه الباحثون (Dobarganes and Márquez-Ruiz, 2006[b]) بأن التدهور يحدث في جميع الأحماض الدهنية غير المشبعة ويكون شديداً مع زيادة نسبها في زيت القلي. أما حمض الأوليك (C18:1) فقد حافظ على انخفاضة البطيء بزيادة زمن القلي من 18.8 % ليصل في نهاية 40 ساعة قلي إلى 13.9 %. كما لوحظ على وجود ارتفاعات بطيئة في الأحماض الدهنية المشبعة مثل حمض Stearic acids (C18:0)، بينما انخفضت قيمة حمض البالمتيك C16:0 من 21.6% لتصل إلى 9.55 % في نهاية زمن قلي 40 ساعة. بينما أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل (تركيز 1 %) إلى زيوت بذور القطن إلى التخفيف البطيء من حدة

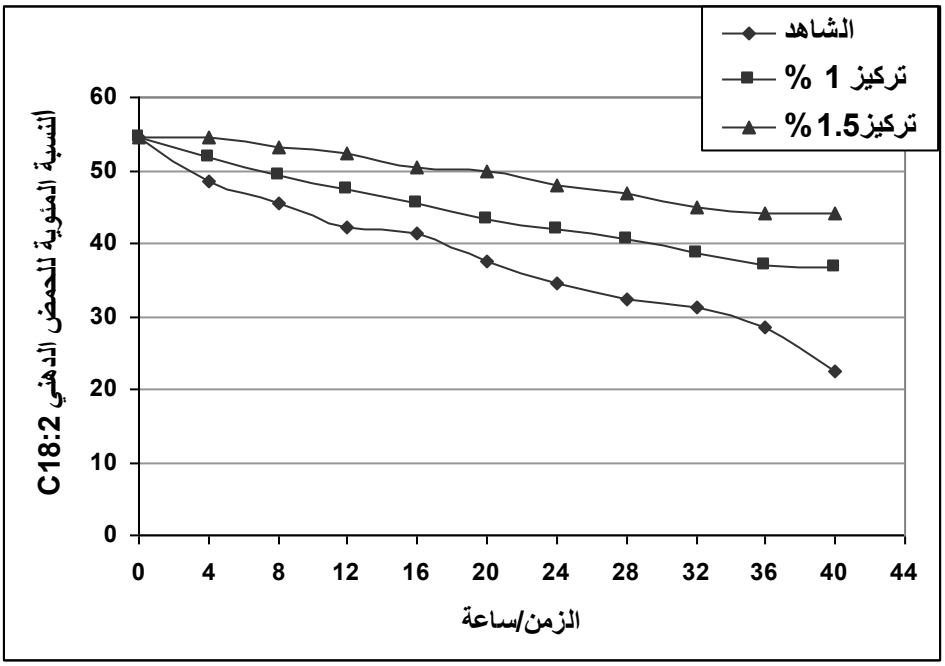
تغيرات الحموض الدهنية المشبعة أو غير المشبعة . وكان التأثير واضحاً بالتقليل من انخفاض حمض Linoleic acids (C18:2) بإضافة تركيز1.5% من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 53.8 %، 49.5 % ، 47.4 % في زمن 4 ، 20 و40 ساعة قلي على التوالي كما هو واضح في الشكل(4) . وهذا يدل على إمكانية التخفيف من تفكك الأحماض الدهنية غير المشبعة والتقليل من تفاعلات الأكسدة باستخدام مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل وخاصة مركبات مضادات الأكسدة الفينولية والتي لها دور جيد في منع تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة أثناء عملية قلي رقائق البطاطا (Shan, *et al*. 2005) .

الجدول(4) تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في نسب الحموض الدهنية لزيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا*

المعاملات	الزمن/ساعة	الحموض الدهنية %			
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
الشاهد	0	**21.6**±1.55^{a}	**3.6**±0.85^{a}	**18.6**±1.85^{a}	**54.5**±1.15^{a}
	4	**19.2**±1.75^{b}	**3.8**±0.75^{b}	**17.2**±1.95^{b}	**46.6**±2.34^{b}
	20	**12.5**±0.88^{c}	**4.1**±0.65^{c}	**15.2**±1.65^{c}	**39.6**±1.68^{c}
	40	**9.55**±1.15^{d}	**5.7**±0.77^{d}	**13.9**±1.38^{d}	**22.5**±1.58^{d}
تركيز 1 %	4	**18.5**±1.55^{eb}	**3.5**±0.55^{ea}	**16.9** ±1.59^{e}	**46.3**±2.33^{e}
	20	**14.3**±1.35^{f}	**3.7**±0.45^{fb}	**16.8**±1.39^{e}	**44.4**±1.58^{f}
	40	**13.8**±1.44^{f}	**3.9**±0.54^{gc}	**15.7**±1.85^{e}	**43.7**±1.33^{g}
% 1.5	4	**19.5**±1.35^{gb}	**3.2**±0.65^{h}	**18.3**±1.65^{f}	**53.8**±2.15^{h}
	20	**18.8** ±1.57^{g}	**3.2**±0.87^{h}	**17.8** ±1.66^{f}	**49.5**±1.59^{i}
	40	**17.6**±1.95^{h}	**3.7**±0.91^{ib}	**17.7**±1.83^{f}	**47.4**±1.83^{g}

***القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات.**

- تشير الأحرف المختلفة ضمن العمود الواحد إلى وجود فروق معنوية على مستوى ثقة (P < 5% .



الشكل (5) تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في نسبة الحمض الدهني C18:2 في زيت بذور القطن إثناء قلي رقائق البطاطا

سابعاً- تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في مستويات الحموض الدهنية الكلية المفروقة TFA في زيت بذور القطن و ورقائق البطاطا أثناء القلي .

تختلف الحموض الدهنية المفروقة الكلية بحسب نوع الزيت المستخدم في القلي وهي عبارة عن مجموع الحموض الدهنية المفروقة من (C16:1tr ، C18:1tr ، C18:2tr ، C18:3 tr) . وقد حددت نوعيتها وكمياتها باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية . والجدول (5) يبين مجموع الحموض الدهنية المفروقة في زيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا من صفر الشاهد وحتى زمن قلي 40 ساعة ، حيث يلاحظ بأن الحمض الدهني المفروق يتكون بأغلبيته من C18:2t والناتج عن حمض اللينوليك الخاص بزيت القطن والذي يشكل 54% من مكونات الحموض الدهنية الكلية. وقد خالفت نتائجنا مع نتائج (بدر الدين،2010) في دراسته على مستويات الحموض الدهنية المفروقة في الزيوت النباتية سورية المنشأ ومنتجاتها وخاصة زيت بذور القطن بمدى من0.57% إلى 11.2إلى لخمسة عينات مأخوذة من السوق المحلي وقد عزي ارتفاع رقم الحموض الدهنية المفروقة إلى عملية تكرير الزيوت بدرجات حرارة عالية أثناء التكرير(Brito *et al.*, 2007).

الجدول(5) مجموع الحموض الدهنية المفروقة في زيت بذور القطن أثناء قلي البطاطا*

الزمن/ساعة	C16:1t	C18:1t	C18:2t	C18:3t	TFA الكلية %
0	0.01	0.08	0.27	0.08	0.44
4	0.02	0.09	0.37	0.09	0.55
20	0.08	0.17	0.49	0.11	0.85
40	0.16	0.26	0.97	0.18	1.57

*** -لقيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات.**

كما يلاحظ من الجدول (6) الزيادة التدريجية في النسبة المئوية للحموض الدهنية المفروقة الكلية من 0.44 % إلى 1.57% في صفر الشاهد وبعد 40 ساعة قلي على التوالي ، والتحليل الإحصائي يؤكد على وجود فروق معنوية في متوسطات النسب المئوية للحموض الدهنية المفروقة على مستوى ثقة(% 5> P) لكافة فترات زمن قلي البطاطا عند مقارنتها مع الشاهد، وقد بينت الدراسات العلمية على تواجد حوالي 0.17% من الحموض الدهنية المفروقة في زيت بذور القطن المعدة للقلي عالمياً ، بينما كانت في زيوت بذور القطن السوري عالية ويعزى ذلك إلى تعرض زيوت بذور القطن السوري إلى درجات حرارة عالية وزمن أطول في تكرير زيت القطن السوري (Brito *et al*., 2007). وازدادت قيم الحموض الدهنية المفروقة نتيجة تدهور الحموض الدهنية غير المشبعة و تماكبها خلال عمليات القلي حتى 40 ساعة. بينما أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل (تركيز 1 %) إلى زيوت بذور القطن إلى التخفيف البطيء من حدة تغيرات الحموض الدهنية المفروقة . وكان التأثير واضحاً بالتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة بإضافة تركيز1.5% من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 0.45 % ، 0.66 % و 0.84% في زمن 4 ، 20 و 40 ساعة قلي على التوالي . وهذا يدل على إمكانية التخفيف من تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة والتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة باستخدام مضادات الأكسدة الموجودة في أوراق نبات إكليل الجبل وخاصة مركبات مضادات الأكسدة الفينولية والتي لها دور جيد في منع تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة أثناء عملية القلي (Shan, *et al*. 2005). وقد بين (Opoulos *et al*., 2007) أن إضافة عشبة إكليل الجبل إلى زيت الزيتون المكرر أثناء القلي أدت إلى التخفيض من شدة المعاملات الحرارية لتحطم وتفكيك الروابط الأحادية لزيت الزيتون . كما أكدت بعض الدراسات الدور الفعال للمركبات الفينولية الموجودة أصلاً في زيت الزيتون على خفض تشكل الأكريلاميدات أيضاً (Mestdagh et al., 2008).

الجدول(6) يبين تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في متوسط مستويات الحموض الدهنية المفروقة الكلية % في زيت بذور القطن أثناء قلي رقائق البطاطا*.

زمن القلي /ساعة	النسبة المئوية للحموض الدهنية المفروقة في الزيت		
	معاملة الشاهد	المعاملة تركيز 1%	المعاملة تركيز 1.5%
0	**0.41 ± 0.22^{a}**	**0.41 ± 0.22^{a}**	**0.41 ± 0.22^{a}**
4	**0.54 ± 0.11^{a}**	**0.51 ± 0.23^{b}**	**0.45 ± 0.65^{a}**
8	0.57 ± 0.26^{b}	0.52 ± 0.13^{b}	0.48 ± 0.35^{a}
12	0.61 ± 0.32^{bc}	0.58 ± 0.45^{b}	0.52 ± 0.44^{a}
16	0.72 ± 0.16^{d}	0.65 ± 0.36^{c}	0.61 ± 0.56^{ab}
20	**0.85 ± 0.44^{e}**	**0.78 ± 0.25^{c}**	**0.66 ± 0.22^{ab}**
24	0.91 ± 0.12^{f}	0.81 ± 0.53^{cd}	0.71 ± 0.33^{ab}
28	0.94 ± 0.36^{g}	0.88 ± 0.33^{cd}	0.75 ± 0.52^{ab}
32	0.96 ± 0.43^{h}	0.91 ± 0.52^{e}	0.78 ± 0.23^{ab}
36	1.13 ± 0.54^{i}	0.99 ± 0.33^{e}	0.81 ± 0.14^{dab}
40	1.57 ± 0.15^{j}	**1.11 ± 0.54^{b}**	**0.84 ± 0.56^{deb}**

***القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات.**

- تشير الأحرف المختلفة ضمن العمود الواحد إلى وجود فروق معنوية على مستوى ثقة (5% > P) .

أما محتوى TRA في عينات رقائق البطاطا المقلية خلال فترات عمليات القلي ، فقد أظهرت النتائج كما هو موضح في الجدول(7) بأن محتوى TRA قد ازداد تدريجياً من 0.56% ، 0.86% و1.67% خلال فترت زمن قلي من 4،20،40 ساعة قلي في عينات الشاهد بينما أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل (تركيز 1 %) إلى زيوت بذور القطن إلى التخفيف البطيء من حدة تغيرات الحموض الدهنية المفروقة في البطاطا . وكان التأثير واضحاً بالتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة بإضافة تركيز1.5% من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 0.48 % ، 0.61 % و 0.86% في زمن 4 ، 20 و40 ساعة قلي على التوالي . وهذا يدل على إمكانية التخفيف من تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة والتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة باستخدام مضادات الأكسدة الموجودة في أوراق نبات إكليل الجبل وخاصة مركبات مضادات الأكسدة الفينولية والتي لها دور جيد في منع تفكك الحموض الدهنية غير المشبعة أثناء عملية القلي (Shan, *et al*. 2005).

الجدول(7) يبين تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل في متوسط الحموض الدهنية المفروقة الكلية (TFA) في رقائق البطاطا المقلية*.

زمن القلي /ساعة	النسبة المئوية للحموض الدهنية المفروقة%		
	معاملة الشاهد	المعاملة تركيز 1%	المعاملة 1.5%
0	0	0	0
4	**0.56 ± 0.01^{a}**	**0.53 ± 0.03^{a}**	**0.48 ± 0.05^{a}**
8	0.85 ± 0.06^{a}	0.54 ± 0.03^{b}	0.53 ± 0.05^{b}
12	0.66 ± 0.02^{c}	0.65 ± 0.05^{c}	0.55 ± 0.04^{b}
16	0.82 ± 0.01^{d}	0.75 ± 0.06^{d}	0.57 ± 0.06^{b}
20	**0.86 ± 0.04^{ed}**	**0.81 ± 0.05^{e}**	**0.61 ± 0.02^{c}**
24	0.88 ± 0.02^{f}	0.82 ± 0.03^{ef}	0.65 ± 0.03^{cd}
28	0.96 ± 0.06^{g}	0.88 ± 0.03^{ef}	0.68 ± 0.02^{ed}
32	0.98 ± 0.03^{gh}	0.91 ± 0.02^{g}	0.71 ± 0.03^{ed}
36	1.33 ± 0.04^{i}	0.96 ± 0.03^{g}	0.86 ± 0.04^{f}
40	**1.67 ± 0.05^{j}**	**1.11 ± 0.04^{h}**	**0.86 ± 0.06^{gf}**

***القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات.**

- تشير الأحرف المختلفة ضمن العمود الواحد إلى وجود فروق معنوية على مستوى ثقة (5% > P).

ثامناً- كمية الزيوت الممتصة في البطاطا أثناء عمليات القلي بزيوت القطن.

تتعرض المواد الغذائية أثناء قليها في الزيوت إلى تفاعلات داخلية بين الزيوت المقلية والمادة الغذائية مؤدية في نهاية العملية إلى امتصاص الزيت من قبل المادة الغذائية ونزوح قسم من المادة الغذائية إلى الزيت المقلي بسبب الحرارة العالية أثناء القلي . و يبين الجدول (8) كمية الزيوت الممتصة في عينات رقائق البطاطا مقدرة كنسبة مئوية من المادة الغذائية بالحالة الرطبة خلال فترات زمن القلي من 0 ، 20، 40 ساعة قلي . ويلاحظ من الجدول بأن كميات الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا كانت متقاربة خلال عمليات القلي المختلفة ، وقد أظهر التحليل الإحصائي على عدم وجود فروق معنوية مختلفة خلال فترات زمن القلي في عينات الشاهد وعينات المعاملات بتركيز 1% و بتركيز 1.5% من مستخلص أوراق إكليل الجبل، وكانت كمية الزيوت الممتصة بمتوسط عام 23.7%، 24.5% و 23.9 % لكل من عينات الشاهد و تركيز 1% و 1.5% من مستخلص أوراق إكليل الجبل. ويعزى ذلك إلى عدم ارتباط كميات الزيوت الممتصة باستخدام أوراق إكليل الجبل وإنما إلى ارتفاع النشويات في التركيب الكيميائي لمادة البطاطا الغذائية مقارنة مع المواد الأخرى . وقد بين (الحاج علي والسماك ، 2010) بأن قطع

الفروج الملبسة بطبقة رقيقة من خلطة الفروج تعمل كحماية لتقليل امتصاص الزيت بالإضافة إلى أن عملية القلي تحت الضغط تؤدي إلى تشكيل طبقة مقرمشة تمنع امتصاص الزيت في درجات حرارة عالية حتى 180 درجة مئوية وهذا ما أكده (Knol *et al*., 2009) من أن كمية الزيت الممتصة من قبل المادة الغذائية تعتمد على كمية دهن المادة الغذائية والنشويات التي تحتويها ونسبة الدهن المغطي للمادة والتركيب الكيميائي لزيوت المستعملة في القلي.

الجدول(8) كمية الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا أ أثناء عمليات القلي بزيوت القطن*.

الزمن /ساعة	النسبة المئوية لزيوت الممتصة		
	معاملة الشاهد	المعاملة بتركيز 1%	المعاملة بتركيز 1.5%
4	22.3±3.15[a]	23.3±3.85[a]	23.4±2.45[a]
20	23.6±2.85[a]	25.6±2.35[a]	24.2±3.15[a]
40	25.4±2.75[a]	24.7±2.25[a]	24.3±1.65[a]
المتوسط	%23.7	%24.5	%23.9
المتوسط العام	%23.03		

***القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات.**

- تشير الأحرف المتشابهة ضمن العمود الواحد إلى عدم وجود فروق معنوية على مستوى ثقة (5% > P).

الاستنتاجات:

1.بينت النتائج بأن كمية مضادات الأكسدة الكلية لعينات أوراق نبات الجبل قد بلغت بمتوسط عام قدره 150.47ملغ/غ مادة جافة بعد استعمال حمض الغاليك كمحلول معياري مرجعي.

2. أدت إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز1.5% إلى زيوت بذور القطن أثناء قلي البطاطا بشكل متقطع إلى الحد من ارتفاع رقم البروكسيد إلى 7.4 (مليمكافىء O_2 /كغ) في نهاية التجربة مقارنة مع 16.13 (ميلي مكافئ o2/كغ) في الشاهد الخالي من المستخلص.

3. ارتفعت قيمة الحموض الدهنية الحرة تدريجياً لتصل كما هو متوقع إلى 2.8% كحمض أوليك في نهاية التجربة لعينة الشاهد ، بينما كان تأثير إضافة تركيز1.5% من مستخلص نبات إكليل الجبل واضحاً بالحد من ارتفاع الحموضة لتصل إلى 0.88 % .

4. تناقصت قيم قرينة اليود تدريجياً مع زيادة زمن قلي رقائق البطاطا وتباينت قيمتها بنوعية ونسب مكونات الأحماض الدهنية الغير مشبعة في عينة الشاهد حيث وصلت قيمتها في نهاية زمن التجربة إلى 97.83، بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز1.5% واضحاً بالتقليل من انخفاضه ليصل إلى 106.27 (غرام يود/100 غرام زيت) في نهاية التجربة.

5. ارتفعت النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية في زيت بذور القطن بزيادة زمن قلي رقائق البطاطا لتصل إلى القيمة المرفوضة والمحددة بنسبة 25 % في زمن 28 ساعة لعينة الشاهد ، بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز1.5% واضحاً بالتقليل من ارتفاع نسبة المركبات القطبية ليصل إلى 16.54% في زمن 40 ساعة قلي للبطاطا مقارنة مع تركيز 1% من المستخلص والشاهد.

6. تفككت الحموض الدهنية غير المشبعة تدريجياً وبنسب متفاوتة بزيادة زمن قلي البطاطا وكان التأثير واضحاً في اللينوليك (C18:2) ليصل إلى 22.5 % في نهاية التجربة لشاهد ، بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز1.5% واضحاً بالتقليل من انخفاضه ليصل إلى 47.4 % في نهاية 40 ساعة قلي .

7. أبدت بعض الأحماض الدهنية مثل حمض Stearic(C18:0) زيادة طفيفة خلال مراحل القلي بينما كانت تغيرات Oleic acid (C18:1) طفيفة في زيت بذور القطن أثنا ء عمليات القلي لجميع المعاملات.

8.ازدادت قيم الحموض الدهنية المفروقة إلى1.57% خلال عمليات القلي حتى 40 ساعة في عينات الشاهد لزيت بذور القطن . بينما كان التأثير واضحاً بالتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة بإضافة تركيز 1.5% من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 0.84% في زمن 40 ساعة قلي

9. ازدادت قيم الحموض الدهنية المفروقة في عينات رقائق البطاطا إلى 1.67 % خلال عمليات القلي حتى 40 ساعة في عينات الشاهد لزيت. بينما كان التأثير واضحاً بالتقليل من تشكل الحموض الدهنية المفروقة بإضافة تركيز 1.5 % من مستخلص إكليل الجبل لتصل إلى 0.86% في زمن 40 ساعة قلي.

10. بلغت كميات الزيوت الممتصة في رقائق البطاطا خلال عمليات القلي بمتوسط عام 23.03% لكافة عينات الشاهد والمعاملات وعدم ارتباط كميات الزيوت الممتصة باستخدام أوراق نبات إكليل الجبل.

التوصيات:

ضرورة التخلص من زيوت بذور القطن المستخدم في قلي رقائق البطاطا عندما ترتفع نسبة المركبات القطبية الكلية إلى أكثر من 25% وإضافة مضادات الأكسدة الطبيعية مثل مستخلصات نبتة أكليل الجبل لزيادة عمر الزيت المقلي مع استخدام زيوت قلي عالية المحتوى بالأحماض الدهنية وحيدة الإشباع، وإمكانية دراسة تأثير قلي المواد الغذائية المختلفة والشائعة منزلياً واقتصادياً في التركيب الكيميائي لزيوت نباتية أخرى مستعملة في عمليات القلي .

المراجع العربية والأجنبية

1. هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية، وزارة الصناعة.(2003). نقطة التخلص من زيوت القلي المستعملة رقم 2745، دمشق، سوريا.

2. الشعار ، محمد علي،(2006) تقانة الزيوت (2) ، منشورات جامعة البعث ، كلية الهندسة الكيميائية والبترولية ، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية ، الجمهورية العربية السورية .

3. المجموعة الإحصائية السورية ، وزارة الاقتصاد والتجارة السورية (2011) الزيوت المنتجة والمستوردة لعام 2010- 2011 دمشق، سوريا.

4. حاج علي، أنور و سماك، عبد الرحمن (2010) تأثير قلي قطع الفروج في مواصفات جودة زيت بذور القطن، مجلة العلوم الأساسية ، جامعة الفرات العدد 6

5. Ahn, J., Grün, I.U., Mustapha, A. (2007). Effects of plant extracts on microbial growth, color change, and lipid oxidation in cooked beef. Food Micro. 24, 7-14.
6. Alais. C., G. Linden .(1987). ;Biochimie Alimantaire Masson-Paris- New York-Barcelone-Milan Mexico 550Paulo.
7. AOCS, 1998. American oil Chemists' Society, Methods Cg 3-91, 5th ed. Champaign, Illinois.
8. AOAC,(2000). Official Methods of Analysis, 17th Ed., Association of official Analytical Chemists, Washington, DC.
9. Blumenthal, M. M.(1996). A New look at the Chemistry and Physics of Deep-Fat Frying, Food Technology.45:68-71.
10. Bracco, U., Loliger, J and Viret J. I.(1981). Production and use natural antoxidants.J Amer. Oil Chem. Soc. 58-680-90.
11. Bragagnolo, N., Danielsen, B., and Skibsted, L. H. (2007). Rosemary as antioxidant in pressure processed chicken during subsequent cooking as evaluated by electron spin resonance spectroscopy. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 8(1), 24–29.
12. Brito, G. A, Villavicencio A C and Mancini F. J. (2007). Effect of irradiation on trans fatty acids formation on ground beef. Journal of Radiation Physics and Chemistry.Vol.63. P.337.
13. Chang, G S. , Peterson, R. J., HO, C. T.(1978). Chemical reactions involved in the deep - fat frying of food, *J.Am. OiL Chem. Soc* Vol. 55, P. P. 718 -727.
14. Chang, S S , Ostic-Matuasavic B, Hsieh, O A , And Huang , C L.(1977). Natural antioxidants from Rosemary and Saga. J. Food Sci. 42- 686-90.
15. Cuesta, C., Sánchez-Muniz, F.J., Garrido-Polonio, C.(1993), Thermoxidative and hydrolytic changes in sun flower oil used in frying with a fast turnover of fresh oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 1069.
16. Dobarganes, M. C., J. Velasco, and A. Dieffenbacher. (2000[a]). Determination of Polar Compounds, Polymerized and Oxidized Triacylglycerols, and Diacylglycerols in Oils and Fats. Pure and Applied Chemistry, 72 (8): 1563-1575.

17. Dobarganes, C.M. and Márquez-Ruiz, G. (2006[b]). Formation and analysis of oxidized monomeric, dimeric and higher oligomeric triglycerides. In: *Deep Frying: Chemistry, Nutrition and Practical Applications – 2nd Edition*, pp. 87-110 (ed. M.D. Erickson, AOCS Press, Champaign.
18. Dobarganes, C.M.., Perez - Camino M. C., and Márquez-Ruiz, G. (1988[c]) *Fat Sci. Technol.* : High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non - heated fats. Vol. 90, P. 308 .
19. Dybing C. D., and Zimmerman D. C., 1995 - *Crop Sci.,* Vol. 5, P. 184
20. Erickson, D.R .(2006).Production and composition of frying fats, J. Am Oil Chem. Soc.Vol.75,pp.563-568.
21. Frankel E. N.(1985 .) Chemistry of Autoxidation, Mechanism, Products and Flavor Significance, Flavor Chemistry of Fats and Oils, American Oil Chemists Society Publication, Peoria, Illinois.
22. Frankel, E.N. (2005). Lipid Oxidation, 2nd ed., The Oily Press, Dundee, U.K.
23. Firestone, D.(1996) Regulation of frying fat and oil. In *Deep Frying. Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*, Perkins, E.G. and Erickson, M.D., eds., AOCS Press, Champaign, IL, p. 323.
24. Fritsch O. W., Egberg D. C., and Magnuson J .S.(1979) Changes indieletric constant as a measure of frying oil deterioration. J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 56, P. 746 .
25. Gachkar, L., Yadegari, D., Rezaei, M. R., Taghizadeh, M., Astaneh, S.A., and Rasooli, I. (2006). Chemical and biological characteristics of Cuminum cyminum and Rosmarinus officinalis essential oils. Food Chemistry, 102(3), 898–904.
26. Gerard, G, Quirin K W. and Schwarz, E.(1995).CO_2 extracts from Rosemary and Saga.Food Market Technoloy. !0-46-52.
27. Gordon M. H. and Kourimska L. , (1995)'The effect of antioxidants on changes in oil during heating and deep frying', *J Sci Food Agric* 68 347–53.
28. Graziano, V. J.(1979). Portable instrument rapidly measures quality of frying fat in food service operations.. *Food Technol* .Vol. 33,P.50.
29. Gupta, M. K.(2000). Oil Quality Improvement Through Processing. Introduction to Fat and Oil Technology, 2nd ed., American Oil chemistry , Society publication, Peoria, IL, pp.13-48.
30. Gutfinger, T. (1980). Polyphenols in olive oils, *Journal of American Oil Chemistry Society* 58. pp. 966–968.
31. Gutierrez, G., Quijano, R. and Dobbarganes M. (1988). Comparative studies of oxidative stability of edible oil by differential scanning calorimeter and oxidative stability index methods. Food Chemestry.Vol.76,pp.385-389.
32. Hernandez, E., Alquicira, E., Flores, M.E., Guerrero, L. I. (2009) . Antioxidant effect rosemary (Rosmarinus officinalis L.) and oregano (Origanum vulgare L.) extracts on TBARS and color of model raw pork batters. Meat Sci. 81(2), 410-417.
33. Hongxia, Du ., Hongjun, Li.,(2007). Antioxidant effect of Cassia essential oil on deep-fried beef during the frying process , Meat Science 78 , 461–468

34. Houhoula, D.P., Oreopoulou, V., and Tzia, C.(2003). The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep-fat frying, *J. Sci. Food Agric.*, 83, 314.

35. Hulshof, Van Erp-Baart M A, Anttolainen M, Becker W, Church SM, Couet C , Hermann-Kunz E, Kesteloot H. (1999). Intak of fatty acids in Western Europ with emphases on trans fatty acids: The transfer study. European Hournal of Clinical Nutrition, 53:142-157.

36. Jaswir, I., CheMan, Y. B., and Kitts, D. D. (2000). Use of natural antioxidants in refined palm olein during repeated deep-fat frying. Food Research International, 33, 501–508.

37. IUPAC, Standard method 2.507.(1992)Determination of polar compounds in frying fats. In *Standard Method for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 1st Supplement to the 7th edition, International Union of Pure and Applied Chemistry, ed., Blackwell, Oxford, U.K.

38. Inhataka, K. Nakasaki, T. Matsumora, S. and Nakahara T.(1996). Odorless and safe antioxidants derived from Rosemary and their preparation. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP.0 Vol. 8.Nob. 67. PP. 874

39. Innawong, B., P. Mallikarjunan, J. Irundayaraj, and J.E. Marcy.(2004[a]). The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* 37: 23-28.

40. Innawong, B., P. Mallikarjunan, and J. E. Marcy. (2004[b]). The determination of frying oil quality using a chemosensory system. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* 37: 35-41.

41. Kamal-Eldin, A., Velasco, J., and Dobarganes, M.C(2003). Oxidation of mixtures of triolein and trilinolein at elevated temperatures, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105, 165.

42. Kempf, M. (2003). Trans –Fettsauren Eine Risikobetrachtung (Trans Fatty acids A Risk assessment) Institute of Food Chemistry.

43. Kidmose,U.,.Yang, R.Y., Thilsted, S.H., Christensen, L.P. , and Brandt, K.,(2006). Content of carotenoids in commonly consumed Asian vegetables and stability and extractability during frying , Journal of Food Composition and nalysis,19(6-7),562-571.

44. Kim, C. M., and Pratt, D. E. (1990). Degradation products of 2-tertylhydroquinone at frying temperature. Journal of Food Science, 55(3), 847–850.

45. Knol, J J, Viklund,G A, Linssen,J P, Sjoholm, I M, Skog, K I and Van Boekel,M A.(2009).Kinetic modeling: A tool to predict the formation of acrylamide in potato crisp. Food chemistry.113:103-109.

46. Kochars, S. P.(1993): Oxidative pathways to the formation of flavors in food. Hall, Glasgow, Uk. P 150 - 201 .

47. Man, Y.B.C. and Tan, C.P. (1999) Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in refined, bleached and deodorised palm olein during deep-fat frying of potato chips. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 3, 331–9.

48. Marmesat, S., Rodrigues, E., Velasco, J., and Dobarganes, M.C. (2007). Quality of used frying fats and oils: comparison of rapid tests based on chemical and physical oil properties. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 42, 601-608.

49. McBride, N.T.M., Hogan, S.A., Kerry, J.P. (2007). Comparative addition of rosemary extract and additives on sensory and antioxidant properties of retail packaged beef.. J. Food Sci. Technol., 42(10), 1201-1207.

50. Mcdonald , B. E. and Eskin, M. N. (2006). Role of fat in the diet. Deep frying, Chemistry, Nutrition, and Practical Applications. AOCS Press, Urbana .IL, pp.167-171.

51. Meltzer 1. B., Franker E. N., Bessler T. R., and Perkins E.G.(1981). : Analysis of thermally abused soybean oils for cyclic monomers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 58, P.779 .

52. Mestdagh, F., Maeerten, J.,T., Deporte, K., Van Peteghem, C., and Meulenaer, B.(2008). Impact of additativees to lower he formation of acrylamid in potatoe model system through PH reduction and other mechanisms. Food Chemistry.107:26-31.

53. Nawar, W.W. (1996). Lipids. In: Fennema, O.R. (Ed.) Food Chemistry. (3th edition), Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp 225-319

54. Nogala-Kalucka, M., Korczak, J., Elmadfa, I. and Wagner, K-H. (2005). Effect of α-and δ-tocopherol on the oxidative stability of a mixed hydrogenated fat under frying conditions European Food Research and Technology 221, 291-297.

55. Nor, F., Mohamed, S., Idris, N., and Ismail, R.(2009)Antioxidative Properties of Curcuma longa Leaf Extract in Accelerated Oxidation and Deep Frying StudiesJ Am Oil Chem Soc (2009) 86:141–147 .

56. Nor, F.(2008).Antioxidative activities of selected Malaysian herb extracts during accelerated oxidation test and deep- fat frying. journal of oil palm research p.517-526.

57. Normand, L., Eskin, N.A.M. and Przybylski, R. (2006). Comparison of the frying stability of regular and high–oleic acid sunflower oils. Journal of the American Oil Chemists' Society 83,331-334

58. NSW Food Authority. (2008). Tran fatty acids Survey, A survey to determine The level of tran fatty acids in a range of Australian processed and take a way foods. P.13

59. Opoulos, N.K., Mylona, A., Chiou, A., Ioannou, M.S., and Andrikopoulosm N.K., (2007).Retention and distribution of natural antioxidants (α-tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after shallow frying of vegetables in virgin olive oil , Food Science and Technology,40(6),1008-1017.

60. Orthoefer, F.T. and Cooper, D.S. (1998). Evaluation of used frying oil. In Perkins, E.D. & Erickson, M.D. (Eds.) Deep Frying; Chemistry, Nutrition, and Practical Application.AOCS Press, Champaign, IL, pp 285-296.

61. Peers, K.E., and Swoboda, A.T.(1982) Deterioration of sunflower seed oil under simulated frying conditions and during small-scale frying of potato chips, *J. Sci. Food Agric.*, 33, 389.

62. Peers, K. E. and Swoboda, A. T.(1982).J. Sci. Food Agric : Deterioration of sunflower seed oil under simulated frying conditions, and during small, scale frying of potato chips. J. Sci. Food Agric, Vol. 33, P. P. 389 – 395.

63. Perking, E. G.(1985[a]). heated fat, chemical changes in fats subjected to deep fat frying processec J. Am. Oil Chem. Soc.Vol. 42, P. P. 734 -736.

64. Perkins, E.G. (2006[b]). Volatile odor and flavor components formed in deep frying. In:Erickson, M.D. (Ed.) Deep Frying; Chemistry, Nutrition and Practical Applications. AOCS Press, Urbana, IL, pp 51-56.
65. Peschel, W., Dieckmann, W., Sonnenschein, M., Plescher, A.(2007). High antioxidant potential of pressing residues from evening primrose in comparison to other oilseed cakes and plant antioxidants. Indust. Crops Prod. 25(1), 44.
66. Pokorny J.(1998). Flavor Chemistry of Deep Fat Frying, Flavor Chemistry of Lipid Foods, American Oil Chemists Society Publication, Champaign, Illinois, 1989
67. Przybylski, R. and Eskin, N.A.M. (2006). Minor components and the stability of vegetable oils. Inform 17, 187-189.
68. Quaglia, G.B., and Bucarelli, F. M. (2001). Effective process control in frying. In: Rossell, J.B.(Ed.) Frying –Improving Quality. Wood head Publishing, Cambridge, England, pp 236-265.
69. Quiles, J.L., Ramírez-Tortosa, M.C., Gómez, J. A., Huertas, J.R .and Mataix, J.(2002).Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying,76(4),461-468.
70. Reblova, Z. , Kudrnova, J., Trojakova, L. and Pokorny, J.(1999). 'Effect of rosemary extracts on the stabilization of frying oil during deep fat frying', *J Food Lipids,* 6, 13–23.
71. Richheimers, S L, Bernart, M. W., King, G. A, Kent , M. C. and Bailey, D. T. (1996), 'Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary', *J Am Oil Chem Soc*, 73(4), 507–514.
72. Romero, A., Sánchez-Muniz, F.J., and Cuesta, C. (2000). Deep fat frying of frozen foods in sunflower oil. Fatty acid composition in fryer oil and frozen pre-fried potatoes, *J. Sci. Food. Agric.*, 80, 2135.
73. Rosell, J. B.(2001). Factors affecting the quality of flying oil and fats, Frying –Improving Quality. Wood head publishing, Cambridge, U.K .pp.1-115.
74. Ruiz G O and Dobarganes, C.(1996) . J. Science. Food Agric, Vol. 70,P.P. 1~0 – 126.
75. Ryan, E., Chopra, J., McCarthy, F., Maguire, A.R. and O'Brien, N.M. (2005). Qualitative and quantitative comparison of the cytotoxic and apoptotic potential of phytosterol oxidation products with their corresponding cholesterol oxidation products. British Journal of Nutrition 94, 443-451.
76. Saguy, I.S. and Dana, D. (2006). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition health and consumer aspects. Journal of Food Engineering 56, 143-152.
77. Sánchez-Muniz, F.J., Bastida, S., Márquez-Ruiz, G. and Dobarganes,C.(2008). Effect of Heating and Frying on Oil and Food Fatty Acids, Fatty Acid in food and Their health, Tylore and Francis Group. NW. Boca Raton, FL.pp.511-535.
78. Sasse, A., Colindres, P., Brewer, M.S. (2009). Effect of natural and synthetic antioxidants on oxidative stability of cooked, frozen pork patties. J. Food Sci. 74(1), 530-S35.

79. Shan, B., Cai, Y.Z., Sun, M., Corke, H.(2005). Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. J. Agric. Food Chem. 53(2), 7749- 7759.
80. Shin, A. J ,Kim D. H., and Korean .(1985). J. Food Sci. Technol., 17, 71.
81. Smith, L. M., Clifford, A. R., Hamblin, C. L., and Creveling, G R. (1986) -. : changes deep fat frying. J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 63, P. 1017 .
82. Smith, J. S. and M. Alfawaz, (1995). J. Food Science., 60(2), 234 (1995).
83. Smouse T. H.(1985) Flavor Reversion in Soybean Oil, American Oil Chemists Society publication , Peoria , Illinois.
84. Thompson, L. U., and Aust, R.(1983). : Lipid changes in French fries and heated oils during commercial deep frying and their nutritional and toxicological implications. J. of Inst Food Sci. Technol. Vol. 16, P. 246.
85. .Tyagi VK, Vasishtha AK. (1996). Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat fiying. J Am Oil Chem Soc 73(4):499-506.

86. Wada, L and Ou, B. (2002). Antioxidant and phenolic content of Oregon caneberries. J. Agri. Food Chem. %0,3495-3500.
87. Wang, W., Wu, N., Zu, Y.G., Fu, Y.J.(2008). Anti-oxidative activity of Rosmarinus Officinalis. Essential oil compared to its main components. Food Chem. 108(3),1019-1022.
88. Zschau W.(2000). Bleaching, Introduction to Fats and Oils Technology. Second Edition, American Oil Chemists Society Publiction, Peoria, Illinois.