



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية الزراعة

قسم علوم الأغذية

تأثير مضادات الأكسدة الطبيعية المستخلصة من المليسة وإكليل الجبل في ثباتية زيت فول

الصويا المعرض للأكسدة الحرارية

Effect of Natural Antioxidant Extracted from Rosemary and Melissa Leaves
on Stability of Soybean Oil under Thermoxidation

رسالة أعدت لنيل درجة الماجستير في الهندسة الزراعية

(قسم علوم الأغذية)

إعداد

م . شادن سليم

إشراف

الأستاذ الدكتور أنور الحاج علي

كلية الزراعة – جامعة دمشق

قسم علوم الأغذية

2018 م

قدمت هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات نيل درجة الماجستير في قسم علوم الأغذية في
كلية الزراعة - جامعة دمشق وأجيزت من قبل السادة أعضاء لجنة الحكم.

This Thesis has been submitted as a partial fulfillment of the requirements for Master Degree in food science Department, Faculty of Agriculture, Damascus University. The thesis has been approved by referee committee.

نوقشت هذه الرسالة بتاريخ 2018/10 / 23

لجنة الحكم على الرسالة:

- د. محمد محمد - الأستاذ الدكتور في قسم علوم الأغذية - كلية الزراعة - جامعة دمشق عضواً
- د. أحمد هـال - الأستاذ الدكتور في قسم علوم الأغذية - كلية الزراعة - جامعة دمشق عضواً
- د. أنور الحاج علي -الأستاذ الدكتور في قسم علوم الأغذية - كلية الزراعة - جامعة دمشق عضواً مشرفاً

تصريح

قدمت هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات الحصول على درجة الماجستير في علوم الأغذية من كلية الزراعة في جامعة دمشق، وهي بعنوان "تأثير مضادات الأكسدة الطبيعية المستخلصة من المليسة وإكليل الجبل في ثباتية زيت فول الصويا المعرض للأكسدة الحرارية" وإن هذا البحث لم يسبق أن قبل للحصول على أي شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى .

المرشحة

شادن سليم

Declaration

This study has been submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of master in the department of food science at the faculty of Agriculture, Damascus University. it is hereby declared that this study **"Effect of Natural Antioxidant Extracted from Rosemary and Melissa Leaves on Stability of Soybean Oil under Thermoxidation"** has not already been accepted for any degree, nor it has been submitted concurrently for any other degree.

Candidate

Shaden saleem

شهادة

نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة "تأثير مضادات الأكسدة الطبيعية المستخلصة من المليسة وإكليل الجبل في ثباتية زيت فول الصويا المعرض للأكسدة الحرارية" هو نتيجة بحث علمي قامت به المرشحة شادن سليم بإشراف الأستاذ الدكتور أنور الحاج علي الأستاذ في قسم علوم الأغذية، كلية الزراعة، جامعة دمشق، وبأن أي مراجع أخرى ذكرت في هذا الرسالة نسبت إلى مصادرها ومؤلفيها بوضوح في النص وفي قائمة المراجع .

المشرف العلمي

أ. د. أنور الحاج علي

المرشحة

شادن سليم

Certification

It is hereby certified that the work described in this thesis: "**Effect of Natural Antioxidant extracted from Rosemary and Melissa leaves on Stability of soybean oil under thermoxidation**" is the result of authors' s own investigation under supervision of Prof. Dr, **Anwar Alhaj Ali** department of food science , Faculty of Agriculture Engineering , Damascus University .Any other references mentioned in this work are document in the text of the treatise .

Candidate

Shaden saleem

Scientific Advisor

Prof. Dr. Anwar Alhaj Ali

كلمة شكر

أود أن أتوجه بالشكر والتقدير لكل من ساعد على إنجاز هذا البحث وأخص بالشكر الأستاذ الدكتور أنور الحاج علي الذي ساهم بالإشراف والتوثيق على هذا البحث، وتقضل بإعطائي النصائح والتوجيهات اللازمة لإتمامه، والسيدة راله عقاد لتفضلها بالتدقيق اللغوي للرسالة.

Acknowledgment

*I would like to acknowledge all people who helped me for completing this work. I am also grateful to **Prof. Dr. Anwar Alhaj Ali** who closely supervised and encouraged me to persue this research and **Ms. Rala Akkad** for her linguistic scrutiny of the research.*

فهرس المحتويات

الرقم	الموضوع	رقم الصفحة
	قائمة الجداول	I
	قائمة الأشكال	II
	قائمة الرموز والاختصارات العلمية	III
	الملخص بالعربي	IV
	الملخص بالإنكليزي	VI
أولاً	المقدمة وأهداف البحث	1
ثانياً	الدراسة المرجعية	3
1-2	المقدمة	3
2-2	أنواع اختبارات الأكسدة المتسارعة	4
1-2-2	اختبار الفرن (Schaal test)	4
2-2-2	اختبار الأكسجين النشط (Active Oxygen Methods)	5
3-2-2	مؤشر استقرار الزيوت (Oil stability index)	5
4-2-2	طريقة استهلاك الأكسجين (Oxygen consumption methods)	6
5-2-2	الاختبارات الحرارية	7
3-2	آليات أكسدة الدهون	8
1-3-2	الأكسدة الذاتية	8
2-3-2	الأكسدة الحرارية	10
3-3-2	الأكسدة الأنزيمية	11
4-3-2	الأكسدة الضوئية	11
4-2	العوامل المؤثرة على ثباتية الزيوت	12
1-4-2	نوعية الأحماض الدهنية	12
2-4-2	توافر الأكسجين	12
3-4-2	الحرارة	13
4-4-2	العوامل المحفزة على الأكسدة	13

14	الطرق المتبعة لتحسين ثباتية الزيوت وجودتها	5-2
14	الهدرجة	1-5-2
16	تربية النبات	2-5-2
18	مضادات الأكسدة	3-5-2
18	مضادات أكسدة أولية وثانوية	1-3-5-2
20	مضادات الأكسدة الصناعية والطبيعية	2-3-5-2
28	مواد البحث وطرائقه	ثالثاً
28	جمع العينات ومكان تنفيذ البحث	1-3
28	الكواشف الكيميائية	2-3
28	تحضير المستخلصات الإيثانولية والزيتية لإكليل الجبل والمليسة	3-3
28	تحضير المستخلصات الإيثانولية لإكليل الجبل والمليسة	1-3-3
29	تحضير المستخلصات الزيتية لإكليل الجبل والمليسة	2-3-3
29	إضافة مستخلصات المليسة الإيثانولية للزيت	3-3-3
30	تقدير كمية الفينولات الكلية (TPC)	4-3
31	تعيين النشاط المضاد للأكسدة وفق طريقة الجذر الحر ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل (DPPH)	5-3
32	تحضير معاملات الزيت بإضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة والمعالجة الحرارية المطبقة عليها	6-3
32	التحاليل الكيميائية	7-3
33	تحليل المركبات القطبية بطريقة قياس فرق الكمون	8-3
33	تحليل نسب الأحماض الدهنية في عينات زيت فول الصويا	9-3
34	التحليل الحسي	10-3
34	التحليل الإحصائي	11-3
35	النتائج والمناقشة	رابعاً
35	تقدير الفينولات الكلية في مستخلصات إكليل الجبل والمليسة	1-4
36	تقدير النشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات إكليل الجبل والمليسة وفق طريقة DPPH	2-4

37	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في تطور رقم البيروكسيد (PV) لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°	3-4
41	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في تطور الحموضة الحرة (FFA%) لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°	4-4
43	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في المركبات القطبية الكلية (TPC) لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°	5-4
46	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في تغير نسب الأحماض الدهنية لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°	6-4
52	التقييم الحسي	7-4
54	الاستنتاجات	خامساً
55	التوصيات	سادساً
56	المراجع	سابعاً

فهرس الجداول

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
1	أهم أصناف زيت فول الصويا المعدلة بتقنيات الهندسة الوراثية	17
2	التغيرات الحاصلة بتركيب زيت فول الصويا الناتج عن عمليات التكرير	23
3	إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة الإيتانولية والزيتية لعينات الزيت .	32
4	متوسط كمية الفينولات الكلية المتواجدة المستخلص الإيتانولية لإكليل الجبل و للمليسة	35
5	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في قيمة رقم البيروكسيد لزيت فول الصويا المخزن بالفرن 65 م°	38
6	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية لزيت فول الصويا المخزن بالفرن 65 م°	44
7	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في نسب الحموض الدهنية لزيت فول الصويا المخزن في الفرن عند درجة حرارة 65م° في الأسبوع الأول والثالث والخامس	47
8	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في محتوى زيت فول الصويا من الأحماض الدهنية المشبعة وأحادية عدم التشبع وعديدة عدم التشبع في الأسبوع الأول والثالث والخامس من التخزين في الفرن عند درجة حرارة 65م° .	49
9	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة للزيت في الخصائص الحسية لعينات البطاطا المقلية.	52

فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
6	الأكسدة مقدرة بمعدل الناقلية الكهربائية ناتجة عن المركبات القطبية المتطايرة محتجزة بالماء مقابل الزمن	1
20	صيغ مضادات الأكسدة الصناعية المستخدمة في المنتجات الغذائية	2
22	صيغ التوكوفيرولات المختلفة	3
25	التركيب الكيميائي للأحماض الفينولية الموجودة في إكليل الجبل	4
26	التركيب الكيميائي للأحماض الفينولية الموجودة في المليسة .	5
30	المنحني المعياري لحمض الغاليك	6
36	النشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات إكليل الجبل والمليسة و BHA	7
40	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في رقم بيروكسيد زيت فول الصويا مقارنة مع BHA	8
41	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في الحموضة الحرة لزيت فول صويا المخزن في درجة حرارة 65م°	9
45	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية في زيت فول الصويا مقارنة مع BHA	10
53	تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل الإيثانولية الجافة للزيت في الخصائص الحسية لعينات البطاطا المقلية فيه.	11

قائمة الرموز والاختصارات العلمية

الاختصار	الاسم العلمي الكامل	التعريف
USDA	United States Department of Agriculture	وزارة الزراعة في الولايات المتحدة الأمريكية
OS	oxidative stability	ثباتية تجاه الأكسدة
IP	Induction period	فترة الحث
IT	Induction time	زمن الحث
DSC	Differential Scanning Calorimetry	مسعر المسح التفاضلي
BHA	Butylatedhydroxyanisidol	بيوتيل هيدروكسي أنيسول
BHT	Butyaltedhydroxytoluene	بيوتيل هيدروكسي التولوين
PG	Bropylegallate	بيروبيل جالات
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid	حمض ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك
TBHQ	tert-Butylhydroquinone	تيترا بيوتيل هيدرو كوينون
LDL	Low-density lipoprotein	البروتين الدهني منخفض الكثافة
TPC	Total Phenols Content	محتوى الفينولات الكلية
DPPH	1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl	ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل
PV	peroxide value	قرينة البيروكسيد
FFA	Free fatty acid	الأحماض الدهنية الحرة
TPC	Total polar compound	المركبات القطبية الكلية
GC	Gas chromatography	جهاز الكروماتوغرافيا الغازية
FID	Flame ionization detector	كاشف اللهب المتأين
FAME	Fatty Acid Methyl Ester	محلول قياسي مؤستر

الملخص

أُجري هذا البحث في قسم علوم الأغذية في كلية الزراعة جامعة دمشق ومخابر مديرية المخابر في وزارة التجارة الداخلية وحماية المستهلك عام 2017، لتحديد الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص الإيثانولي والزيتي لكل من إكليل الجبل *Rosmarinus officinali* والمليسة *Mellisa officinalis* ، وذلك من خلال تعيين الفينولات الكلية والنشاط المضاد للأكسدة ومن ثم إضافتهما إلى زيت فول الصويا بتركيز مختلفة كل على حدة، وتخزينها لمدة 5 أسابيع في الفرن في درجة حرارة 65 م° ، ومقارنتهما بمضاد الأكسدة الصناعي BHA . أضيف تركيز 1000 و 2000 ppm و 2% من المستخلص الإيثانولي الجاف لإكليل الجبل والمستخلص الزيتي على التوالي، بينما أضيف تركيز 1000 و 2000 ppm و 2% من المستخلص الإيثانولي للمليسة والمستخلص الزيتي على التوالي تحت ظروف تسريع الأكسدة (اختبار الفرن). قُدِّر رقم البيروكسيد، النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة والمركبات القطبية الكلية في الزيت المخزن ثم عُنِّت النسبة المئوية لنوعية الأحماض الدهنية بواسطة الكرموتوغرافيا الغازية (GC). بينت النتائج أن قيمة الفينولات الكلية للمستخلص الإيثانولي لإكليل الجبل الجاف بلغ 34.26 ملغ/ غ مستخلص جاف والمستخلص الإيثانولي للمليسة بلغ 26.88 ملغ/ غ مادة جافة، بينما بلغت النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة 84.36 %، 68.75 %، 71.33 % لكل من المستخلص الإيثانولي لإكليل الجبل والمليسة والمضاد الصناعي BHA . لوحظ ارتفاع رقم البيروكسيد بشكل حاد ليصل إلى (331 ملي مكافئ O₂ / كغ) للشاهد في نهاية زمن التخزين في الفرن في الأسبوع الخامس، بينما كان تأثير إضافة تركيز 2000 ppm من مستخلص إكليل الجبل واضحاً بالحد من ارتفاعه ليصل (135.67 ملي مكافئ O₂ / كغ) مقارنةً مع تراكيز المستخلصات الأخرى والمضاد الصناعي BHA. كما ارتفعت النسبة المئوية للأحماض تدريجياً لتصل إلى 1.45 % كحمض أوليك للشاهد، بينما كان تأثير إضافة تركيز 2000 ppm من مستخلص إكليل الجبل واضحاً بالحد من ارتفاعه ليصل إلى 0.53 % مقارنةً مع تراكيز المستخلصات الأخرى والمضاد الصناعي BHA . كما لوحظ ارتفاع النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية في زيت فول الصويا بزيادة زمن التخزين في الفرن لتصل إلى 44.83 % لعينة الشاهد، بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز 2000 ppm واضحاً بالحد من ارتفاعه ليصل إلى 20.5 % مقارنةً مع تراكيز المستخلصات الأخرى والمضاد الصناعي BHA . كما لوحظ أيضاً انخفاض كمية الأحماض الدهنية المتعددة عدم الإشباع (حمض اللينوليك وحمض اللينولينيك) بشكل ملحوظ لتسجل 45.84 % للشاهد، بينما كان تأثير إضافة تركيز 2000 ppm من مستخلص إكليل الجبل

واضحاً بالحد من انخفاضها لتصل لـ 54.09% مقارنةً مع تراكيز المستخلصات الأخرى والمضاد الصناعي BHA، في حين ازدادت نسب الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع (حمض الأوليك) لتسجل للشاهد 30%، بينما كان تأثير إضافة تركيز 2000 ppm من مستخلص إكليل الجبل واضحاً بالحد من ارتفاعها لتصل إلى 26.22% مقارنةً مع تراكيز المستخلصات الأخرى والمضاد الصناعي BHA، كما ازدادت نسب الأحماض الدهنية المشبعة (حمض الستياريك وحمض البالمتيك) لتسجل للشاهد 23%، بينما كان تأثير إضافة تركيز 2000 ppm من مستخلص إكليل الجبل واضحاً بالحد من ارتفاعها ليصل 18.38% مقارنةً مع تراكيز المستخلصات الأخرى والمضاد الصناعي BHA.

Abstract

This research was carried out in Food Science Department (Faculty of Agriculture, Damascus University) and the directorate of laboratories- ministry of Internal Trade and consumer protection in 2017 to determine the antioxidant activity of ethanolic and oily extracts of *Rosmarinus officinalis* and *Mellisa officinalis* by using total phenol compounds and the antioxidant activity through adding different concentrations of extracts individually to soybean oil stored for 5 weeks in the oven at 65 °C and compared the results with the synthetic antioxidant (BHA). 1000 , 2000 ppm of ethanolic rosemary extracts and 2% of oily extract were added to soybean oil, whereas 1000 and 2000 ppm of ethanolic Mellisa extracts and 2% of oily extract were added to soybean oil under accelerated oxidation conditions (Schaal oven test). Peroxide value, free fatty acid% (Oleic acid), total polar compounds and changes of fatty acid profiles were determined.

Results revealed that total phenolic compound of ethanolic rosemary extract was 34.26 mg/g dry extract and the total phenolic compounds of ethanolic Mellisa extract was 26.88 mg/g dry matter. The antioxidant activity for ethanolic rosemary, ethanolic Mellisa extract and BHA were 84.36, 68.75 and 71.33% respectively. The Peroxide value increased Sharply to (331 µl Equivalent O₂ / kg) for the blank at the end of the Storage time in oven, while the effect of adding 2000 ppm of rosemary extract led to lowest decrease in Peroxide value clearly to (135 µl Equivalent O₂ / kg) comparing it to the other extracts and BHA. The value of % free fatty acids increased gradually to 1.45% oleic acid for the blank, but it decreased to the lowest 0.53% when 2000 ppm of rosemary extract when compared it to the other extracts and BHA . In addition ,The percentage of total polar compounds in soybean oil increased by storage time in oven to 44.83% for the blank, while the effect of adding the 2000 ppm of rosemary extract led to decrease TPC% to 20.5 when compared it to the other extracts and BHA . At the end of storage time in the oven, the amount of polyunsaturated fatty acids (linoleic acid and linolenic acid) decreased significantly to 45.84% for the blank, while the adding of 2000 ppm of rosemary extract reduce their decline to 54.09% when compared it to the other extracts and BHA. In addition , The amount of Saturated fatty acids (stearic acid and Palmitic acid) increased to 23% %for the blank, while it was significantly reduced to 18.38% by the adding of 2000 ppm of rosemary extract. The amount of monounsaturated fatty acids (Oleic acid) increased to 30% for the blank, while it was significantly reduced to 26.22% by the adding of 2000 ppm of rosemary extract.

أولاً: المقدمة وأهداف البحث

تؤدي المعالجة الحرارية للزيت كعمليات القلي إلى تسريع عملية الأكسدة (الأكسدة الحرارية)، والتي لها أساساً نفس مسار الأكسدة الذاتية عند درجة حرارة منخفضة وبالتالي تتشكل الهيدروبيروكسيدات والتي تمتاز بكونها غير ثابتة بشكل كبير حيث تتفكك معطيةً الأدهيدات والكيثونات، والهيدروكربونات والكحولات والعديد من المنتجات باستمرار تفاعل الأكسدة.

يتعرض الزيت خلال تخزينه على درجات حرارة معتدلة (60م°) للأكسدة الحرارية على غرار عملية القلي (180م°) ولكن من دون وجود طعام ولذلك فإن درجة الحرارة والمحتوى من الأكسجين هما المتغيران اللذان يحددان معدلات الأكسدة الحرارية.

يمكن ملاحظة حدوث الكثير من التفاعلات الكيميائية في الزيوت عند تعرضها لدرجات الحرارة المرتفعة وبوجود الأكسجين كالتحلل، البلمرة والأكسدة و المماكة والتي تنعكس سلباً على الصفات الكيميائية والفيزيائية للزيت.

وتتعرض الغليسريدات عند درجات الحرارة المرتفعة لتفاعلات تحطم وتتشكل مركبات مماكة حلقية الشكل مع زيادة في نواتج مختلفة من أحماض الغليسريدات المتعددة والثنائية نتيجة المعاملة الحرارية وزيادة الأكسدة بوجود الجذور الحرة .

تشكل نسبة الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع (اللينولييك، اللينولينيك) إلى الأحماض الدهنية المشبعة عامل أساسي في أكسدة الزيت حيث وجد بأن المحتوى المرتفع من الأحماض الدهنية عديدة عدم الإشباع يزيد من قابلية تعرض الزيت للأكسدة لذلك استخدم المنتجين مضادات الأكسدة فهي الطريقة الأنسب لمنع أكسدة الدهون، أو الحماية ضد الضرر الذي تسببه الجذور الحرة، إذ تعمل على منع أو تأخير أكسدة الدهون أثناء التخزين وتقسّم إلى مضادات أكسدة صناعية و طبيعية .

استخدمت مضادات الأكسدة الصناعية مثل Butylatedhydroxyanisidol (BHA, E 320) و Butyaltedhydroxytoluene (BHT, E 310) و Tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) و Bropylegallate (PG, E 310) لمنع عمليات أكسدة الزيوت والدهون في درجات الحرارة العادية وبشكل طفيف في درجات الحرارة المتوسطة، وتتبخّر وتتفكك في درجات حرارة قلي المواد الغذائية. ولهذا تكون مضادات الأكسدة الصناعية غير قادرة على حماية الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع من التفكك أثناء

التعرض لدرجات الحرارة المرتفعة، كما أثّرت العديد من الشكوك حول مدى سلامة مضادات الأكسدة الصناعية من الناحية الصحية إذ أصبح استعمالها مثاراً للجدل كونها مواد مسرّطنة أو ذات تأثيرات سميّة وانصب الاهتمام على المصادر الطبيعية الكامنة في النباتات ولاسيما الصالحة للأكل والتي لا تمتلك تأثيرات سمية وتعد المركبات الفينولية من أبرز مضادات الأكسدة الطبيعية والتي تشمل الفلافونيدات والتانينات والكاروتينات والحموض الفينولية واتجهت أنظار المستهلكين حالياً نحو استخدام المركبات الفينولية الطبيعية المتواجدة في النباتات الطبية والأعشاب والبهارات وخاصة مستخلصاتها الزيتية أو الكحولية لمنع تأكسد الزيوت والدهون أثناء عملية التخزين أو القلي.

وبعد الاطلاع على الأهمية البالغة للبحث عن مضادات الأكسدة الطبيعية وفوائدها الصحية ومخاوف المستهلكين حول مدى سلامة استخدام مضادات الأكسدة الصناعية، إضافة إلى انخفاض فعاليتها كمضادات أكسدة في درجات حرارة القلي المرتفعة. لذلك ندرك مدى أهمية الدراسة في البحث عن مصادر غنية بمضادات أكسدة طبيعية متوفرة في الأسواق المحلية كمادة أولية في تناول المستهلك لمعرفة فعاليتها وإمكانية استعمالها في تخزين الزيوت لفترات أطول لذلك هدف البحث إلى:

1. تعيين الفينولات الكلية والفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الكحولية والزيتية لإكليل الجبل والمليسة.
2. تحديد التركيز الأفضل للمستخلصات المضافة إلى زيت فول الصويا المعرض للأكسدة الحرارية في ثباتية الزيت المخزن لمدة خمسة أسابيع.
3. الاختبار الحسي لزيت فول الصويا المعامل بالمستخلصات بطريقة قلي البطاطا لمرة واحدة على درجة حرارة 180م°.

ثانياً: الدراسة المرجعية

2-1: مقدمة:

بلغ الإنتاج العالمي من الزيوت النباتية 186.87 مليون طن متري بنهاية موسم 2016-2017 وذلك وفقاً لبيانات وزارة الزراعة في الولايات المتحدة الأمريكية (USDA). وقد ازداد الإنتاج خلال السنوات السابقة وبخاصة من زيت النخيل وزيت فول الصويا وزيت بذور اللفت (الكانولا) وزيت عباد الشمس. وتعتبر الزيوت النباتية خياراً صحياً بالمقارنة مع الدهون الحيوانية وذلك يعود لارتفاع محتواها من الأحماض الدهنية غير المشبعة وخلوها من الكولسترول.

يعتبر زيت فول الصويا من أكثر الزيوت الصالحة للأكل انتشاراً في العالم، والمستخدم لأغراض مختلفة في عمليات الطهي والخبز والقلي، فهو غني بالأحماض الدهنية غير المشبعة (أحادية وعديدة عدم التشبع) ومنخفض المحتوى بالأحماض الدهنية المشبعة ويخلو من الأحماض الدهنية المفروقة (Sarkar et al., 2015)، وتساعد هذه التركيبة من الأحماض الدهنية على خفض الكولسترول في الدم، مما يقلل من خطر الإصابة بأمراض القلب، ولكنها تجعل زيت فول الصويا أكثر عرضة لعملية الأكسدة (Naz et al., 2005).

تُغيّر تفاعلات الأكسدة من الخصائص الحسية للزيوت (تغيرات في اللون، القوام، الرائحة) وتؤثر على فترة صلاحيتها كما تؤدي إلى فقدان القيمة الغذائية لها (Iqbal and Bhanger, 2007). ونتيجة لهذه التغيرات يرفض المستهلكون عادة استخدام المنتجات المؤكسدة، كما تعاني صناعة الزيوت من خسائر اقتصادية كبيرة، ولذلك كان لا بد للقائمين عليها من إبداء اهتمام خاص في هذا السياق، حيث أن الزيوت والأطعمة الدهنية تعاني من مشاكل متعددة في الثباتية أثناء التخزين (Valenzuela et al, 2003).

تمتاز الزيوت النباتية بمحتوى مرتفع من الأحماض الدهنية غير المشبعة، وخاصة الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع والتي هي أكثر عرضة للأكسدة، ولذلك فمن المهم تقييم ثباتية الزيوت تجاه الأكسدة oxidative stability (OS) والتي تتأثر بظروف مختلفة خلال عمليات المعالجة والتخزين والشحن والتداول. يمكن تقييم ثباتية الزيوت والدهون بعد إضافة مضادات الأكسدة (الطبيعية أو الصناعية)، بتخزينها تحت الظروف المحيطة العادية لكن سوف تستغرق الأكسدة وقتاً طويلاً من بضعة أيام إلى بضعة أشهر، وهو أمر غير عملي للتحليل الروتيني، ولذلك يتم إجراء اختبارات الأكسدة المتسارعة (Mahuya et al., 2008).

تم تصميم اختبارات الأكسدة المتسارعة لتسريع عملية الأكسدة من خلال التحكم بالظروف المحفزة للأكسدة، مثل درجة الحرارة، المحفزات المعدنية، ضغط الأكسجين، الارتجاج، والتعرض للضوء، من أجل تقييم ثباتية الزيوت أو الأطعمة التي تحتوي على الدهون في غضون وقت قصير، حيث تستخدم هذه الطرائق على نطاق واسع في الصناعات والأبحاث الأكاديمية (Frankel, 1993).

تتم مراقبة تدهور الزيت عبر قياس كمية نواتج الأكسدة، أو اختفاء الأكسجين، حيث تتم عادة عملية الأكسدة ببطء في المرحلة الأولية ثم تتبع بارتفاع مفاجئ بمعدل الأكسدة بعد مرور فترة محددة من الزمن تسمى فترة الحث (IP) Induction period أو زمن الحث (IT) Induction time (Pratt, 1996).

2-2: أنواع اختبارات الأكسدة المتسارعة:

2-2-1: اختبار الفرن (Schaal test):

يتضمن الاختبار حفظ عينة من الزيت أو الأطعمة الدهنية حوالي 50 غرام، في وعاء زجاجي مغلق في الفرن عند درجة حرارة 60-65 م°، ويستمر تتبع تأكسد عينات الزيت عن طريق التقييم الحسي حتى يتمكن فريق التقييم الحسي من كشف نقطة بداية تغيير طعم الزيت. يتم تسجيل عدد الأيام حتى يتم الكشف عن ظهور الطعم المتأكسد كنقطة نهاية للعينة (Wan, 1995).

تم إدخال العديد من التعديلات على شروط التجربة والعديد من الاختبارات للمساعدة على تحديد نقطة نهاية العينة كتقدير قيمة البيروكسيد، قيمة الأنسيتين، والمركبات المتطايرة بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية (warner and Franke., 1985).

يُعتبر اختبار الفرن أبسط اختبارات الأكسدة المتسارعة التي يمكن إجراؤها للزيوت لتقييم ثباتيتها وصلاحياتها، إذ يحتاج لمختبر بتجهيزات بسيطة طالما أن نقطة نهاية العينة يتم تحديدها بالاعتماد على الاختبارات الحسية، في حين يتطلب عادةً عينات كبيرة الحجم وزمن طويل لإتمامه حوالي 4-8 أيام عند استخدام الاختبارات للمساعدة (Wan, 1995).

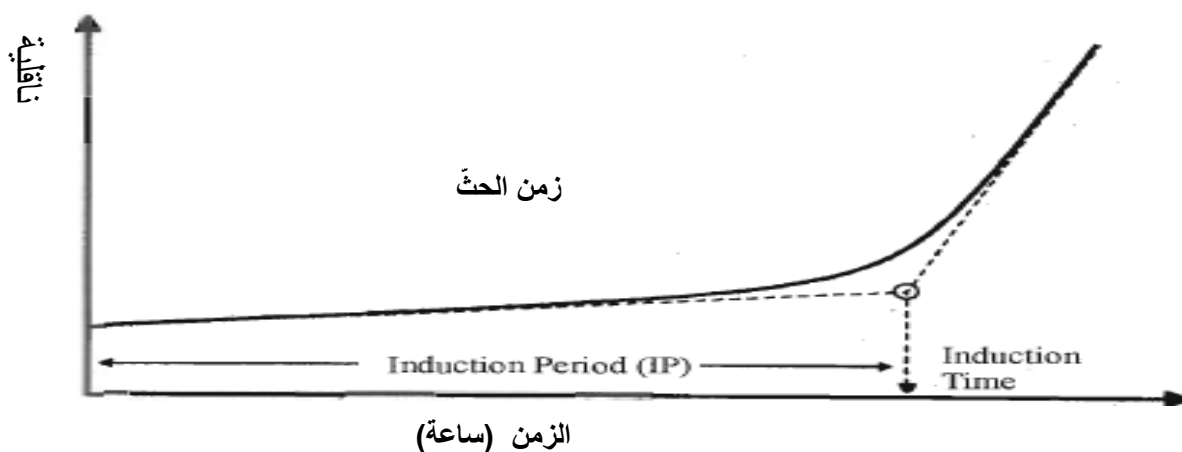
2-2-2: اختبار الأكسجين النشط (Active Oxygen Methods):

صمم اختبار الأكسجين النشط لقياس كمية البيروكسيدات المتكونة من تفاعل الأكسجين مع الزيت وتُعرف هذه الطريقة باسم اختبار (swift) وهو من أكثر اختبارات الأكسدة المتسارعة استخداماً لتقدير ثباتية الزيوت، وتعتمد على وضع 20 مل من الزيت في أنبوبة الاختبار الزجاجية وتحضن على حرارة 97.8 °م في حمام زيتي على أن تتم تهويتها بشكل مستمر بفقااعات من هواء جاف، ثم يتم أخذ 1 غ من العينة بشكل دوري لتقدير رقم قيمة البيروكسيد (Wan, 1995).

وتُعرف طريقة الأكسجين النشط لزيت ما بأنها عدد الساعات التي تحتاجها عينة الزيت حتى تبلغ قيمة البيروكسيد 100 ميلي مكافئ بيروكسيد / 1 كغ من الزيت المدروس. ويؤخذ على هذه الطريقة الحاجة لإجراء عدة عمليات معايرة لتقدير قيمة البيروكسيد على فترات مختلفة مما يجعلها تستغرق وقتاً طويلاً (Wan, 1995).

2-2-3 : مؤشر رقم استقرار الزيوت (Oil stability index):

يمكن تقدير مؤشر استقرار الزيوت بشكل مباشر بواسطة معدات متاحة تجارياً وهي: Rancimat ، Omnion OSI. بدلاً من قياس كمية البيروكسيدات كما في اختبار الأكسجين النشط تعتمد هذه الطريقة على تقدير كمية المركبات المتطايرة المتكونة في الزيت المسخن (المؤكسد حرارياً) تحت تهوية ثابتة، وتكون عادةً هذه المركبات عبارة عن أحماض عضوية قصيرة السلسلة كالفورميك، والأسيتيك، تحتجز المواد المتطايرة من الزيت في الماء وتتم مراقبة معدل تشكلها بتغير الناقلية الكهربائية (Deman et al., 1987). حيث يتم وضع (2.5 - 5) غ زيت في أنبوب زجاجي ثم يترك في حمام مائي 100-120 °م ، ويتم ضخ فقاعات الهواء النقي من خلال العينة بمعدل ثابت، ثم يتم احتجاز الغازات المتدفقة من العينة في وعاء زجاجي يحوي على ماء منزوع الأيونات ومجهّز بالكترود (AOCS, 1997, Cd 12b-92). تُقدر المركبات العضوية المتطايرة من الزيت الساخن في الماء عن طريق قياس الناقلية الكهربائية، حيث يتم تسجيل الناقلية لعينات الزيت المسخن على فترات ويتم تمثيلها بيانياً مع الزمن المقابل له (Wan, 1995).



الشكل (1): الأكسدة مقدرة بمعدل الناقلية الكهربائية ناتجة عن المركبات القطبية المتطايرة محتجزة بالماء مقابل الزمن (Wan, 1995).

وبذلك يكون مؤشر استقرار الزيت: هو الزمن (مقدراً بالساعة) لحظة حدوث ارتفاع حاد ومفاجئ بالناقلية (Hudson and Gordon, 1994). في حين أن الزمن الذي تقاوم فيه عينات الزيت الأكسدة قبل حدوث الارتفاع المفاجئ بالناقلية هو زمن الحث أو التحريض (Rossell, 1992). ويؤخذ على هذه الطريقة اختلاف الإجراءات المتبعة فيها عن ظروف التخزين الفعلية وبالتالي فإن تفسير النتائج أمر صعب وغالباً لا يمكن الاعتماد عليها.

4-2-2: طريقة استهلاك الأكسجين (Oxygen consumption methods):

يحدد هذا الاختبار مدى مقاومة الدهون للأكسدة عند تخزينها في جو من الأكسجين في نظام مغلق عند درجة حرارة مرتفعة. وتعتمد على قياس صافي التغير في الضغط الناجم عن استهلاك الأكسجين عن طريق الأكسدة وتحدد درجة الأكسدة بعد فترة معينة من الزمن من خلال تقدير الانخفاض في ضغط الأكسجين (Tian and Dasgupta, 1999)، وفي هذه الطريقة يتم وضع العينة في وعاء زجاجي، والذي يتم إدراجه في قنبلة الفولاذ المقاوم للصدأ، تكون القنبلة مغلقة ومضغوطة بالأكسجين ومغمورة في حمام من الماء المغلي، يتم قياس ضغط الأكسجين على مدى فترة من الزمن، وتسجيله وتمثيله بيانياً. ويعبر الزمن (بالدقائق) من لحظة وصول ضغط الأكسجين إلى عتبة معينة عند درجة حرارة معينة حتى الانخفاض المفاجئ في ضغط الأكسجين عن الاستقرار التأكسدي للعينة (O'brien, 1998).

وتتمتاز هذه الطريقة بأنها أسرع بـ 2-10 مرات من مؤشر استقرار الزيوت واختبار الأكسجين النشط، على الرغم من عدم إمكانية تحليل أكثر من عينة واحدة في كل مرة (Wan, 1995; O'brien, 1998).

2-2-5 : الاختبارات الحرارية:

يطلق مصطلح الاختبارات الحرارية على مجموعة من التقنيات المستخدمة لقياس الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد نتيجة تعرضها للحرارة حيث تخضع العينة للتسخين أو التبريد أو لبرنامج متساوي درجات الحرارة. ويمكن إجراء القياسات في أجواء مختلفة، وعادة ما يتم استخدام جو خامل (النيتروجين، الأرجون، الهيليوم) أو جو مؤكسد (الهواء والأكسجين)، في بعض الحالات، يتم تبديل الغازات من جو إلى آخر أثناء القياس، كما يمكن التحكم بضغط الغاز وتغييره أثناء الاختبارات. من أهم التقنيات المستخدمة:

Differential thermal analysis	التحليل التفاضلي الحراري
Differential scanning calorimetry	مسعر المسح التفاضلي
Thermo gravimetric analysis	التحليل الوزني الحراري
Dynamic mechanical analysis	التحليل الديناميكي الميكانيكي
Dielectric analysis	تحليل العزل الكهربائي
Evolved gas analysis	تحليل الغاز المبتعث
Dilatometry	مقياس تمدد السوائل

طُبِّقَت الاختبارات الحرارية على الدهون والزيوت منذ زمن طويل، فبات هنالك وفرة في البيانات المتاحة المقيسة أو المشتقة من منحنيات التحلل الحراري (Dollimore, 1996).

يعتبر (Differential Scanning Calorimetry) مسعر المسح التفاضلي من أكثر تقنيات التحليل الحراري المستخدمة لدراسة عمليات الأكسدة والتحلل في الزيوت (Ojijo *et al.*, 2004) إذ تستخدم هذه التقنية لدراسة مختلف الظواهر الحرارية عن طريق رصد التغيرات المرتبطة بها مقدرة بالانتالبية (محتوى حراري) (Cebula and Smith., 1991). ويقيس DSC الفرق في معدل تدفق الحرارة للمواد (العينة

المدروسة والعينة المرجعية) أثناء تعرضها لدرجات حرارة معينة (Höhne *et al*, 2003)، النتيجة التي يعطيها DSC هي منحنى تدفق الحرارة مقابل الزمن وتستخدم لتحديد السعة الحرارية للمادة (Boettinger *et al*, 2006). وقد وُفِّرَ (DSC) معلومات هامة عن درجة حرارة الانصهار والتبلور، كما يُستخدم لمراقبة سلوك مزيج من الغليسيريدات الثلاثية لدى تعرضها للحرارة (Cebula and Smith., 1991)، ومراقبة التحولات متعددة الأشكال في الزيوت والدهون الصالحة للأكل (Arishima *et al.*, 1991)، كما يمكن تطبيق التقنيات الرياضية والإحصائية على بيانات (DSC) لقياس المواد الصلبة في الدهون (Menard *et al.*, 1994) وللكشف عن الغش في الدهون ذات المصدر الحيواني والزبدة (Coni *et al.*, 1994) ولتقدير الرقم اليودي في زيت النخيل، وحالياً يتم استخدامه لتقدير المركبات القطبية في الزيوت المسخنة (Tan and Cheman., 1999).

2-3: آليات أكسدة الدهون والزيوت:

عندما تتأكسد الدهون أو الزيوت تتشكل الهيدروبيروكسيدات والتي تكون أكثر عرضة لعمليات الأكسدة اللاحقة والتي تتحطم فيها معطية منتجات ثانوية مثل الألدهيدات والكيونونات والأحماض العضوية والكحولات. وفي العديد من الحالات تؤثر هذه المركبات سلباً في الطعم والرائحة والقيمة الغذائية والجودة الكلية. وتستطيع العديد من أنظمة التحفيز الكيميائي Catalytic System كالحرارة والأنزيمات والمعادن والبروتينات المعدنية والصبغات والأحياء الدقيقة تسريع أكسدة الدهون، وتتضمن معظم هذه التفاعلات إنتاج بعض أنواع الجذور الحرة ويمكن أن تحصل الأكسدة إما في الظلام Autoxidation (الأكسدة الذاتية) أو بوجود الضوء Photooxidation أو بوجود الأنزيمات Enzymatic oxidation أو بفعل الحرارة Thermoxidation (Muik *et al.*, 2005).

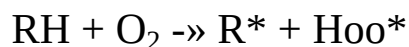
2-3-1: الأكسدة الذاتية: توصف عادةً آلية تأثير الجذور الحرة في أكسدة الدهون وفق ثلاثة مراحل

أساسية وهي: المرحلة التمهيديّة ، طور التضاعف، مرحلة قطع السلسلة (Frankel, 1985).

المرحلة الأولى (التمهيديّة):

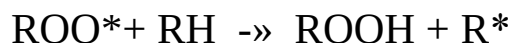
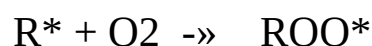
وهي تمثل بداية التفاعل (فترة التحريض) حيث يتفاعل الأكسجين مع الأحماض الدهنية غير المشبعة وبذلك تتشكل الجذور الحرة الأولية.

كما يمكن تشكل الجذور الحرة من خلال عمليات التحلل الحراري، وتفكك الهيدروبيروكسيدات، المحفزات المعدنية، التعرض للضوء (التحلل الضوئي، تفكك البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات المحفز بالأشعة فوق البنفسجية).



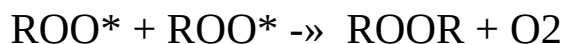
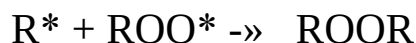
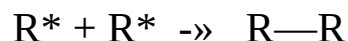
المرحلة الثانية (طور التضاعف):

يتفاعل الجذر الحر مع الأكسجين الجزيئي ويتشكل جذر البيروكسيد (ROO^*)، ومن ثم يمكن لجذر البيروكسيد أن ينتزع ذرة هيدروجين من الأحماض الدهنية غير المشبعة فتنشأ الهيدروبيروكسيدات والجذور الحرة وتكون الهيدروبيروكسيدات غير ثابتة بشكل كبير حيث تتفكك معطيةً الألدهيدات والكينونات والهيدروكربونات والكحولات والعديد من المنتجات باستمرار تفاعل الأكسدة. يمكن للجذور الحرة أن تكرر التفاعل المذكور سابقاً آلاف المرات، إذ أن لهذا التفاعل طبيعة تسلسلية، بحيث تتراكم كمية أكبر من الهيدروبيروكسيدات ومن ثم تتحلل ويحدث هذا التفاعل بمعدل متسارع.



المرحلة الثالثة (مرحلة قطع السلسلة):

تتفاعل الجذور الحرة مع بعضها البعض وتنتج مركبات غير نشطة. وهذا يحدث عند عدم وجود المزيد من الأحماض الدهنية غير المشبعة في الوسط وعدم وجود المزيد من الأوكسجين في الوسط.



2-3-2: الأكسدة الحرارية:

إن أكسدة الدهون والزيوت عند درجات الحرارة المرتفعة هي عملية معقدة للغاية وذلك لتداخل التفاعلات التأكسدية والحرارية مع بعضها البعض. فكلما زادت درجة الحرارة تقل قابلية الأكسجين للذوبان بشكل كبير في الزيت وعلى الرغم من ذلك تتسارع كل تفاعلات الأكسدة ، فتخضع الدهون لسلسلة من التفاعلات بما في ذلك تكوّن البولييميرات التأكسدية والحرارية والأكسدة الذاتية (Velasco et al., 2008).

تتعرض الأحماض الدهنية في الدهون الغذائية خلال عمليات التجهيز، وأثناء الطهي، الخبز، القلي، التحميص، التلييب، والتركيز، والبسترة والتجفيف لدرجات الحرارة المرتفعة، ولذلك ينبغي إيلاء عناية كبيرة خلال هذه العمليات لتقليل تفاعلات الأكسدة لما لها من آثار على الخصائص الكيميائية والفيزيائية وعلى النكهة والقيمة الغذائية.

تؤدي المعالجة الحرارية مثل القلي التجاري أو المنزلي إلى تسارع الأكسدة (الأكسدة الحرارية)، والتي لها أساساً نفس مسار الأكسدة الذاتية عند درجة حرارة منخفضة وبالتالي تتشكل وتحلل الهيدروبيروكسيدات والتي يمكن التنبؤ بها وفقاً لموقع وعدد الروابط المزدوجة.

عند درجات الحرارة المنخفضة أو المعتدلة تتكون الهيدروبيروكسيدات (نواتج الأكسدة الأولية) بشكل بطيء خلال فترة الحث، وبأخذ تركيزها بالتزايد تدريجياً حتى بلوغ المراحل المتقدمة من الأكسدة (بعد نهاية فترة الحث) عندها تتشكل المركبات البولييمرية (Márquez-Ruíz and Dobarganes., 2005)، في حين عند درجات الحرارة المرتفعة يصعب عزل الهيدروبيروكسيدات، مما يشير إلى أن معدل تحلل الهيدروبيروكسيدات أعلى من معدل تكوينها، في حين تتكون المركبات البولييمرية خلال المراحل المبكرة من التسخين (البولييميرات التأكسدية) (Márquez-Ruíz and Dobarganes., 2006).

وعند تواجد الأكسجين أثناء المعالجة الحرارية يمكن أن تحدث البلمرة الحرارية أيضاً. فإن الهيدروبيروكسيدات (ROOH) و البيروكسيدات (ROOR) المتشكلة خلال الأكسدة الذاتية يمكن أن تتحلل بسهولة لتشكل جذر البيروكسي وجذر الأوكسي، ويمكن للجذور الحرة الناتجة أن تنضم إلى الروابط المزدوجة في مركبات أخرى ويتشكل دايمر جذري وإما أن ينضم له الهيدروجين الأليكي أو أن ينضم إلى رابطة مضاعفة أخرى تؤدي لتشكل مركبات حلقيّة أو مركبات لا حلقيّة (Schaich, 2005). كما يمكن أن

تتشكل البوليميرات من تفاعل Diels-Alder تفاعل الرابطة المضاعفة مع (diene) مترافق لإنتاج نترات هكسين حلقي (Nawar,1985).

2-3-3: الأكسدة الأنزيمية:

تتحطم الأحماض الدهنية غير المشبعة أنزيمياً عبر تحليل الغليسيريدات الدهنية المختلفة بأنزيمات الليباز وليبوليتك أسيل هيدرولاز والفسفوليباز ويؤدي ذلك لتحرير الأحماض الدهنية غير المشبعة في الوسط، ثم تقوم أنزيمات ليبوأكسجيناز بتحويل الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى هيدروبيروكسيدات والتي تتميز بعدم ثباتيتها، وفي المرحلة النهائية تقوم أنزيمات الليباز والإيزوميراز والديهيدروجيناز بتحويل الهيدروبيروكسيدات لمركبات عديدة طيارة وغير طيارة وتشكل عندها المكونات المسؤولة بشكل مباشر عن الطعم والرائحة غير المرغوبة (المتزنخة) مثل الألدهيدات والكيونات والكحولات وغيرها من المركبات.

وتكون الظروف مثالية لعمل الأنزيمات بوجود الأكسجين حيث تكون الأكسدة بمعدلها الأعظمي، كما يمكن لبعض أنزيمات الليبوأكسجيناز أن تقوم بالأكسدة حتى في ظروف لا هوائية بعدم وجود الأكسجين مطلقاً لتتشكل عنها الجذور الحرة (Harwood and Aparicio., 2000).

2-3-4: الأكسدة الضوئية:

تعتبر الأكسدة الضوئية طريق آخر لأكسدة الدهون من خلال وجود مادة حساسة للضوء كالكلوروفيل والكاروتين مما يؤدي لتشكيل الهيدروبيروكسيدات بدءاً من الأحماض الدهنية غير المشبعة شريطة وجود الأكسجين في الوسط. ونتيجةً لتحطم الهيدروبيروكسيدات تنتج مركبات تسبب تغير اللون وتطور نكهة ورائحة غير مرغوبة (Viljanen et al.,2002).

وقد أشار (Min et al.,2003) إلى أن النكهات غير المرغوبة التي تتطور في زيت فول الصويا خلال التخزين نتيجة ظاهرة الارتداد يمكن أن تنقص أو يتم القضاء عليها بإزالة الكلوروفيل بشكل فعال من الزيت أثناء المعالجة وذلك باستخدام مواد التبييض.

4-2 : العوامل المؤثرة في ثباتية الدهون والزيوت:

تتعلق العوامل المؤثرة في ثباتية الدهون والزيوت في التركيب الكيميائي للجليسريد الثلاثي ونوعية الأحماض الدهنية وتوافر الأكسجين والحرارة والعوامل المحفزة على الأكسدة .

4-2-1: نوعية الأحماض الدهنية:

يعطي تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية معلومات هامة عن الثباتية، فكلما زادت درجة عدم التشبع يزداد معدل تشكّل وكمية نواتج الأكسدة الأولية المتراكمة بنهاية فترة الحثّ (Martin Polvillo *et al.*, 2004). وقد أشارت الدراسات إلى أن معدل الأكسدة الذاتية النسبي لكل من الأحماض الدهنية الأوليك واللينوليك واللينولينيك هو على التوالي 1:40:50 على أساس كمية الأكسجين المأخوذ (Choe and Min., 2006). كما تؤثر درجة عدم التشبع على ثباتية الزيوت، حيث لوحظ لدى المقارنة ما بين زيوت الكانولا ذات المحتوى العادي من حمض اللينولينيك (12.5%) والمنخفضة المحتوى من حمض اللينولينيك (2.5%) والمخزنة بأن زيت الكانولا منخفض المحتوى من اللينولينيك يتمتع بفترة صلاحية أطول من الزيت العادي (Malcolmson *et al.*, 1996)، وقد تمّ الحصول على نتائج مشابهة عندما تمت دراسة ثباتية زيت فول الصويا منخفض المحتوى من حمض اللينولينيك (C18:2) مع محتوى مرتفع من حمض بالميتيك (C16:0) تجاه عملية الأكسدة حيث أن خفض المحتوى من حمض اللينولينيك (C18:2) و/ أو رفع محتوى من حمض بالميتيك (C16:0) يؤدي إلى زيادة ثباتية زيت فول الصويا تجاه عملية الأكسدة (Shen *et al.*, 1997). كما يؤثر مكان توضع الأحماض الدهنية غير المشبعة في هيكل الجليسيريدات الثلاثية على ثباتية الزيوت تجاه الأكسدة، حيث أن زيادة تركيز حمض اللينولينيك في موقع ذرة كربون C-2 من هيكل الجليسيريدات الثلاثية بدلاً من C-1، C-3 له تأثير سلبي على ثباتية الزيوت (Neff and EL-agaimy., 1996).

4-2-2: توافر الأكسجين:

يعتبر الأكسجين عاملاً هاماً مؤثراً على أكسدة الزيوت فلا يمكن لعملية الأكسدة أن تتم بغياب الأكسجين إذ يؤثر تركيز الأكسجين على معدل الأكسدة ويعتمد على الضغط الجزئي للأوكسجين في الفراغ الرأسي ضمن عبوة الزيت، فيزداد ذوبان الأكسجين في الزيت عندما يكون الضغط الجزئي له في الفراغ الرأسي مرتفعاً، وكلما زاد ذوبان الأكسجين كلما ازداد معدل الأكسدة في الزيت (Andersson, 1998)، كما يزداد تأثير

تركيز الأكسجين على أكسدة الزيت عند درجات الحرارة العالية وفي وجود الضوء والمعادن مثل الحديد أو النحاس. ويستطيع كل واحد غرام من زيت من فول الصويا أن يذيب 55 ميكروغرام من الأوكسجين في درجة حرارة الغرفة، وهذه الكمية من الأكسجين كافية لأكسدة الزيت إلى قيمة بيروكسيد تعادل 10 ميلي مكافئ/كغ (Przybylski and Eskin, 1988)

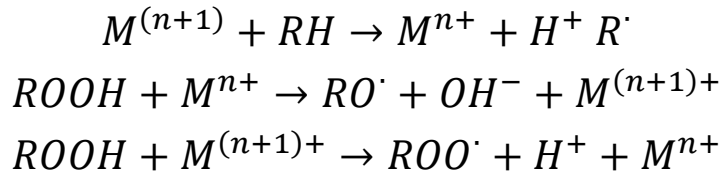
ينتقل الأكسجين في الزيت عن طريق الانتشار في حال عدم تقلبيه وخاصة أثناء التخزين في درجات حرارة منخفضة، أو عن طريق الحمل وهو المسار الآخر لاختراق الأكسجين للزيت من السطح عندما يتم تقليب الزيت وخاصة أثناء المعالجة في درجة حرارة عالية، ويمكن استبدال الأكسجين بأحد الغازات الخاملة مثل النيتروجين عند التعبئة والتي من شأنها حماية الزيوت في صهاريج التخزين، أثناء النقل السائب أو عند تعبئتها (Obrien, 1998).

2-4-3 : الحرارة:

لدرجة الحرارة أيضاً تأثير كبير على فترة صلاحية الزيوت وثباتيتها عند التخزين، إذ يتضاعف معدل تفاعل الأكسجين مع الدهون لكل زيادة في درجة الحرارة بما يعادل 10 م° (Rossell, 1992). وتتشكل نواتج الأكسدة خلال فترة الحضان ببطء عند درجات الحرارة المنخفضة أو المعتدلة، في حين يزداد معدل تشكلها مع تقدم عملية الأكسدة، كما يزداد معدل تشكل البوليمرات بشكل ملحوظ خلال المرحلة الأخيرة من فترة الحث (Márquez-Ruíz and Dobarganes.,2006). ونتيجة للآثار السلبية للحرارة على جودة الزيوت فكلما انخفضت درجة حرارة التخزين كلما كانت نوعية الزيت بعد الحفظ أفضل وأمكن بالتالي إطالة فترة التخزين .

2-4-4: العوامل المحفزة على الأكسدة:

للعوامل المحفزة على الأكسدة تأثير ضار على ثباتية الزيوت حيث تقوم المعادن بدور العوامل المحفزة على الأكسدة من خلال نقل الإلكترون والذي بواسطته تتحرر الجذور من الأحماض الدهنية أو هيدروبيروكسيدات (Gordon, 1990) كما هو الحال في التفاعل التالي:



يعود وصول المعادن للزيوت لتلوث محتمل من الآلات أو المعدات المستخدمة أثناء عمليات المعالجة وقد تكون البذور الزيتية مصدراً لها. النحاس والحديد من المعادن الأكثر نشاطاً في الحث على الأكسدة، ويتفوق النحاس على الحديد كعامل محفز على الأكسدة (Garrido et al., 1994) .

أوصى (Smouse, 1995) بأن تكون مستويات النحاس أقل من 0.02 ملغ / كغ ومستويات الحديد دون 0.1 ملغ / كغ بما يضمن ثباتية جيدة للزيوت المكررة، المزالة الرائحة والمبيضة .

5-2 : الطرق المتبعة لتحسين ثباتية الزيوت وجودتها:

1-5-2: الهدرجة:

تحدّ درجة عدم التشبع المرتفعة لزيت فول الصويا وخصوصاً ارتفاع محتواه من حمض اللينولينيك من استعملالاته الغذائية وذلك لانخفاض ثباتيته تجاه الأكسدة، ولذلك تُستخدم عملية الهدرجة لرفع نقطة الانصهار وبنفس الوقت لتحسين ثباتيته . خلال عملية الهدرجة، يتم حقن غاز الهيدروجين في الزيت السائل، مع إضافة المحفزات المعدنية، مثل النيكل أو البلاتيوم مع التحريك الملائم وبوجود درجة حرارة مناسبة حيث تتفاعل المكونات تحت التحريض في وعاء مغلق. وكلما زادت درجة الهدرجة، يزداد مقدار الأحماض الدهنية المشبعة وتتناقص كمية الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع وعديدة عدم التشبع، إن الدهون المهدرجة تماماً صلبة على درجة حرارة الغرفة وتتضمن كمية أكبر من الأحماض الدهنية المشبعة بالمقارنة مع الزيت الأصلي. في حين أن الدهون المهدرجة جزئياً سائلة على درجة حرارة الغرفة. وغالباً ما تتم هدرجة الزيوت النباتية بشكل جزئي لزيادة ثباتيتها وجودتها (Shmulovich, 1994) .

قد تكون عملية الهدرجة انتقائية أو غير انتقائية، ويشير مصطلح "الهدرجة الانتقائية" إلى أن الهيدروجين يضاف أولاً إلى الأحماض الدهنية الأكثر عدم إشباعاً، حيث يتم إشباع الروابط المضاعفة للأحماض الدهنية وفق التتابع التالي:

اللينولينيك ← اللينولييك ← الأوليك ← الستياريك

تزداد انتقائية عملية الهدرجة بارتفاع درجة الحرارة وزيادة تركيز المحفز المعدني وبانخفاض ضغط الهيدروجين والتقليل من عمليات التحريك (Erickson and Erickson, 1995) .

إنّ الزيوت المهدرجة انتقائياً أكثر مقاومة للأكسدة لأنّ عملية الهدرجة تفضّل إشباع الروابط المضاعفة من حمض اللينولينيك أولاً. وتحدث العديد من التفاعلات الثانوية خلال عمليات الهدرجة والتي يكون لها تأثيرات قوية على الخواص الفيزيائية والغذائية، ومن أهم هذه التفاعلات تشكّل مأكبات للروابط المضاعفة (تكوّن الأحماض الدهنية المفروقة) . تتمتع الروابط المضاعفة المفروقة بتكوين أكثر ثباتية لدى التعرّض لدرجات الحرارة المرتفعة من نظيرتها المقرونة ولذلك تنتج بكميات أكبر خلال عملية الهدرجة.

تمّ مؤخراً الربط بين استهلاك الأحماض الدهنية المفروقة والعديد من المشكلات الصحيّة، حيث إن استهلاك الدهون المتحولة الناتجة خلال عملية الهدرجة يزيد من فرصة الإصابة بأمراض القلب (Willet and Ascherio.,1994).

2-5-2 : دور تربية النبات في إحداث تغيرات مرغوبة في تركيب الأحماض الدهنية للبذور الزيتية:

تُعتبر الزيوت مع نسبة عالية من الأحماض الدهنية الأحادية عدم التشبع (كحمض الأوليك) أقل عرضة للتأكسد خلال عمليات التكرير، التخزين. كما يمكن لعمليات طهي الغذاء أن تتم بشكل أسرع وبدون امتصاص الكثير من الزيت. ولذلك ازداد اهتمام القائمين على الصناعات الغذائية لإنتاج المحاصيل الزيتية ذات المحتوى المرتفع من الأحماض أحادية عدم التشبع (حمض الأوليك) والمحتوى منخفض من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع (اللينوليك والأحماض اللينولينيك).

يمكن تطوير أصناف جديدة مع إحداث التغيرات المرغوبة في تكوين الأحماض الدهنية في البذور الزيتية من خلال التربية التقليدية، إلى جانب بعض الحالات التي تستخدم فيها المطفرات دون التأثير سلباً على الخصائص الزراعية لهذه البذور (Fehr et al, 1992).

من الطرائق المستخدمة لتحسين ثباتية وجودة زيت فول الصويا تغيير تكوين الأحماض الدهنية، حيث يستخدم مربي النبات وسائل مثل الانتخاب، العبور، الطفرات والهندسة الوراثية (Hammond, 1991).

يتم تحليل عدد كبير من البذور لمعرفة تكوينها من الأحماض الدهنية، البذور ذات الأحماض الدهنية المرغوبة يمكن اختيارها لتطوير المحاصيل، وذلك من خلال تهجين البذور الزيتية ذات الأحماض الدهنية المرغوبة مع البذور الزيتية ذات الأحماض الدهنية العادية وينتج بذلك بذور النسل المطلوب ذات الأحماض الدهنية المرغوبة.

تتطوي عملية التطهير على معالجة البذور بمواد مطهرة مثل أشعة جاما أو نترتير الصوديوم ومن ثم تحليل بذور النسل الناتج للآباء المعالجين من حيث تكوين الأحماض الدهنية، للعثور على البذور ذات التعديلات المرغوب فيها (Hammond, 1992).

تتضمن الهندسة الوراثية تقنيات مثل تأشيب الحمض النووي، ونقل الجينات، واستنساخ الأنسجة حيث يتم التعديل الجيني بشكل مباشر وبذلك نصل إلى الأهداف التي يصعب تحقيقها عن طريق التربية التقليدية. ونتيجة لذلك تم تطوير العديد من أصناف زيت فول الصويا المعدلة وتسويق بعضها تجارياً على نطاق واسع والتي تتلخص بالجدول رقم (1).

الجدول (1) أهم أصناف زيت فول الصويا المعدلة بتقنيات الهندسة الوراثية

التركيب %						
المرجع	18:3	18:2	18:1	18:0	16:0	الصنف
	8	54	23	4	11	تجاري
Liu,1999	9	57	31	1	3	منخفض الإشباع
Reske et al,1997	3	61	28	3	4	
Neff and list.1999	10	44	16	4	25	مرتفع محتوى من حمض بالميتيك
Shen et al,1997	4	47	21	5	23	
Neff and list.1999	8	39	18	26	9	مرتفع محتوى من حمض الستياريك
Knowlton et al,1999	3	1	63	21	11	
Neff and list.1999	10	38	9	19	24	مرتفع محتوى من حمض الستياريك وبالميتيك
Wilson,1999	10	41	9	18	22	
Fehar et al.1992	2	41	41	5	10	منخفض اللينولينيك
Fehar et al.1992	2	45	32	6	15	
Liu,1999	2	2	86	3	6	مرتفع الأوليك
Wilson,1999	6	3	79	3	9	

يمتاز زيت فول الصويا مرتفع المحتوى من حمض الأوليك (<80%) بثباتية عالية تجاه عملية الأكسدة (wolf and knowlton. 1999)، في حين يتمتع زيت فول الصويا متوسط المحتوى من حمض الأوليك (55%) بتركيب مثالي نظراً لطول فترة صلاحيته ونكهته المرغوبة كزيت للسلطات والطهي (Wilson,1999). على الرغم من إمكانية تحقيق جودة الزيوت النباتية من خلال تربية النباتات والهدرجة، إلا أن تربية النبات باتت ذات شعبية متزايدة أكثر لأنها تنتج زيوت تخلو من الأحماض الدهنية المفروقة الضارة .

3-5-2 : مضادات الأكسدة:

تُعرّف مضادات الأكسدة بأنها مركبات قادرة على منع أو إعاقة أكسدة المركبات الأخرى، إذ تقوم بتقديم إلكترونات إلى الجذور الكيميائية الحرة، وتتحول بدورها إلى جذور حرة ضعيفة غير فعّالة وغير سامة (Halliwell and Gutteridge, 1999).

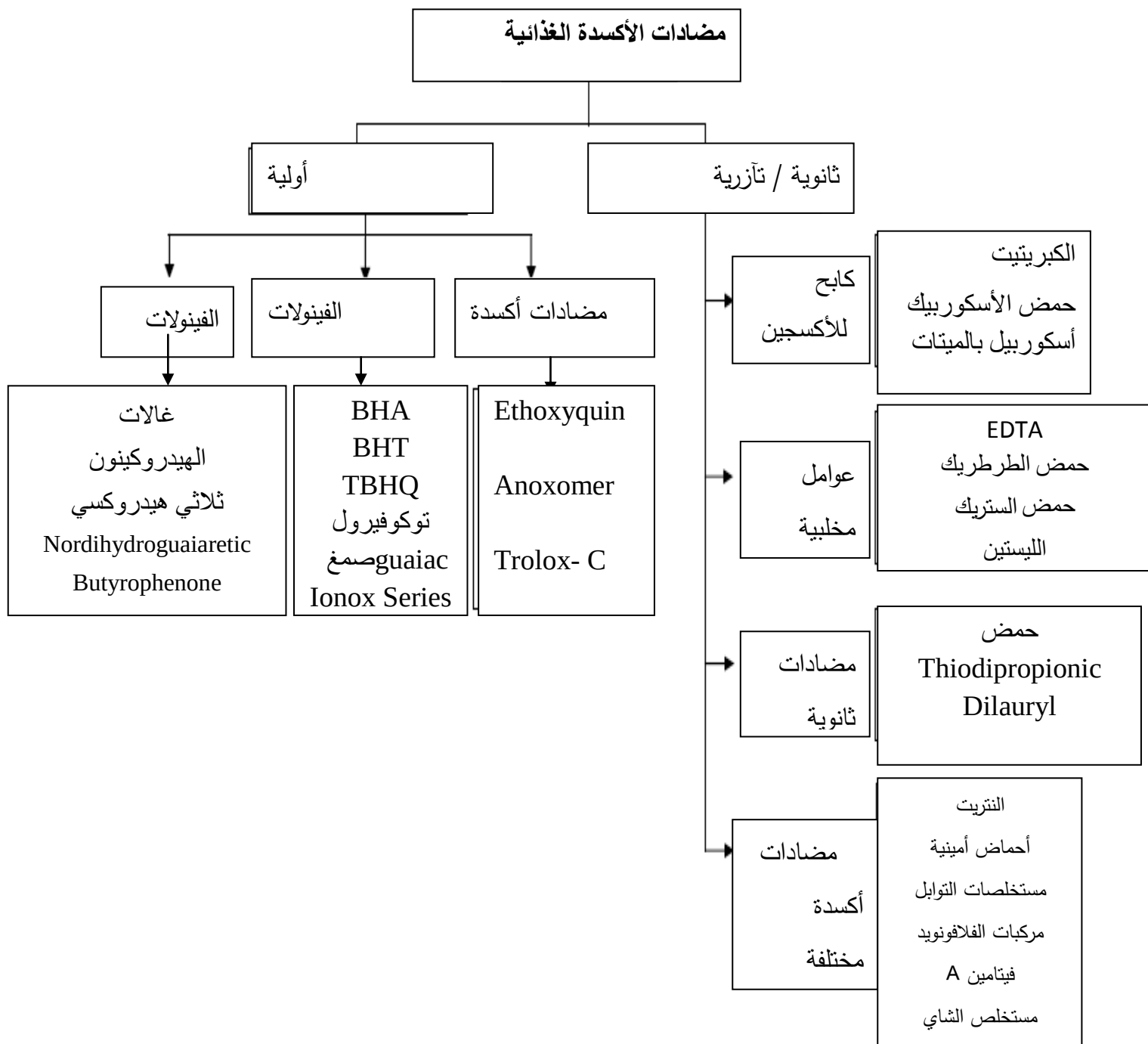
ويتم تقسيم مضادات الأكسدة إلى مضادات أكسدة أولية وثانوية حسب آلية عملها كما يمكن تصنيفها حسب مصدرها إلى مضادات أكسدة طبيعية وصناعية (Shui and Leong, 2004) .

2-3-5-1 : مضادات أكسدة أولية وثانوية :

تمتلك جميع مضادات الأكسدة الأولية المستخدمة عادة في الأطعمة إما مجموعتي هيدروكسيل أو مجموعة في الموقع أورثو أو بارا (Peterson *et al.*, 2001)، فالمركبات الفينولية المضادة للأكسدة سواء كانت طبيعية كالتوكوفيرولات أو الفلافونيدات والمركبات الصناعية المسموح بها في الزيوت والأغذية مثل (BHT, BHA, TBHQ) تمنع تفاعل الأكسدة التسلسلي من خلال عملها كمانح للهيدروجين أو مستقبل للجذور الحرة مما يؤدي إلى تشكيل منتجات أكثر استقراراً إذ أنها تتداخل مباشرة مع الجذور الحرة خلال مرحلة نمو السلسلة وتعرق تفاعل الأكسدة الذاتية التسلسلي.

أما مضادات الأكسدة التآزرية فلديها تأثير مباشر ضعيف على الأكسدة الذاتية للدهون ولكنها قادرة إلى حد كبير على تعزيز عمل مضادات الأكسدة الأولية إذ تقوم بعملها وفق آليات مختلفة كتمخبل المعادن حيث تقوم العوامل المخيلية (عوامل العزل) مثل حمض الستريك و أيزوبروبيل سترات والأحماض الأمينية وحمض الفوسفوريك وحمض الطرطريك وحمض ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك EDTA باحتجاز الأيونات المعدنية كالحديد والنحاس والتي تقوم بتحفيز أكسدة الدهن (Strlic *et al.*, 2011)

أو عن طريق إعادة توليد مضادات الأكسدة عن طريق منح ذرة هيدروجين لجذر الفينوكسي. فعلى سبيل المثال، يمكن لحمض الأسكوربيك تجديد المواد المضادة للأكسدة الفينولية من خلال توفير ذرات الهيدروجين إلى جذور الفينوكسي التي تشكلت عندما منحت المواد المضادة للأكسدة الفينولية ذرات الهيدروجين إلى الجذر الحر للحمض الدهني (Khokhar and Owusu, 2003)



تصنيف مضادات الأكسدة الغذائية (Hudson and Lewis, 1990)

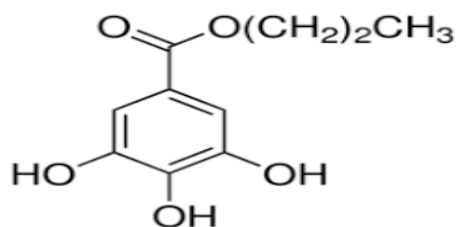
2-3-5-2: مضادات الأكسدة الصناعية والطبيعية:

يوضح الشكل رقم (2) صيغ أهم مضادات الأكسدة الصناعية المستخدمة في مجموعة واسعة من المنتجات الغذائية وهي:

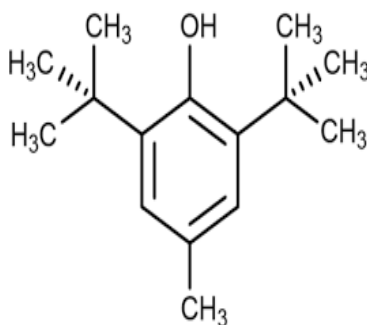
Butylatedhydroxyanisidol(BHA)

propyl gallate (PG)

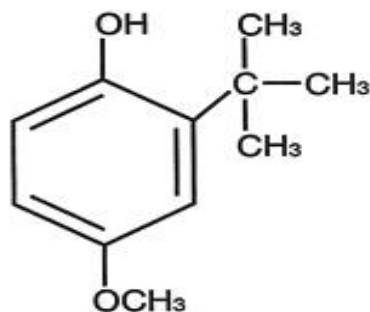
Butylatedhydroxytoluene (BHT)



(PG)



(BHT)



(BHA)

الشكل (2) صيغ مضادات الأكسدة الصناعية المستخدمة في المنتجات الغذائية

تختلف فعالية مضادات الأكسدة تبعاً لنوع الغذاء وظروف التصنيع والتخزين. ويمتاز البروبيل جالات (PG) بفعالية مرتفعة مع الدهون الحيوانية والزيوت النباتية، منتجات اللحوم، التوابل والوجبات الخفيفة.

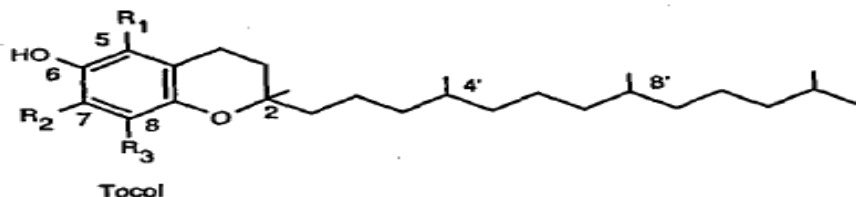
كما يمتاز BHA بنباتية وفعالية مرتفعة في الحلويات والأطعمة المحتوية على الدهون والزيوت العطرية والشموع، في حين يستخدم BHT مع الدهون الحيوانية والمواد الغذائية منخفضة المحتوى من الدسم ومنتجات الأسماك ومواد التعبئة والتغليف والبارافين والزيوت المعدنية ولكنه منخفض الفعالية في الزيوت النباتية المستخدمة بالقلي لتطايه مع الأبخرة المنبعثة من الزيت (Thorat *et al.*, 2013).

تمت إثارة العديد من الشكوك حول مدى سلامة هذه المضادات من الناحية الصحية، إذ أصبح استعمالها مثاراً للجدل كونها مواد مسرطنة وذات تأثيرات سامة (Namiki, 1990). ولذلك تناولت العديد من الدراسات التأثيرات المسرطنة لكل من BHT ، BHA باستخدام الحيوانات التجريبية وبيّنت النتائج أن له آثار مسرطنة في غير القوارض (الخنزير والقردة)، كما أنه يسبب آفات في المعدة للفئران و BHT له آثار مسرطنة على كبد الفئران (Botterweck *et al.*, 2000). وبالتالي كان من الصعب للغاية تقييم صلاحيتها للاستخدام كمضاد الأكسدة الصناعي المسموح استخدامه في بلد، قد يكون محظوراً استخدامه في بلد آخر ومثال ذلك TBHQ الذي يعتبر مضاد أكسدة آمن في الولايات المتحدة الأمريكية وفي الوقت نفسه محظور الاستخدام في بلدان الاتحاد الأوروبي. ونتيجةً للمخاوف من المشاكل الصحية المرتبطة باستخدام مضادات الأكسدة الاصطناعية، انصب الاهتمام على المصادر الطبيعية الكامنة في النباتات ولاسيما الصالحة للأكل والتي لا تمتلك تأثيرات سمية وتعدّ المركبات الفينولية من أبرز مضادات الأكسدة الطبيعية (Cai *et al.*, 2004). تشمل المركبات الفينولية: الفلافونيدات، مشتقات حمض سيناميك، توكوفيرولات،

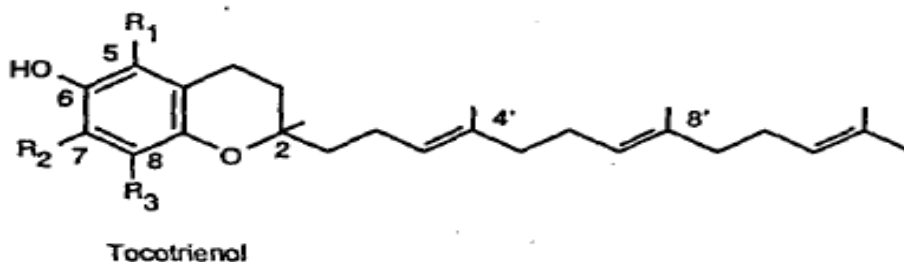
الكاروتينات، والأحماض العضوية متعددة الوظائف (Shahidi and Wansaundara, 1992) استخدمت التوكوفيرولات في صناعة الأغذية لعدة عقود بسبب قدرتها على منع أكسدة الأحماض الدهنية المتعددة عدم الإشباع في الأطعمة التي تحتوي على الدهون ولذلك باتت تضاف إلى الزيوت الصالحة للأكل خلال عمليات التخزين والمعالجة والشحن (Khan and Shahidi, 2001).

تم العثور على توكوفيرولات بكميات مرتفعة في العديد من المصادر النباتية بما في ذلك الزيوت النباتية والأوراق الطازجة من الخضروات والحبوب والمكسرات، والبذور الزيتية مثل السمسم والأرز والذرة وفول الصويا.

يبين الشكل رقم (3) أهم صيغ التوكوفيرولات، حيث تتكوّن التوكوفيرولات من ثمانية مركبات مختلفة مجمعة في عائلتين: التوكول و توكوترينول، لكل عائلة أربعة أعضاء: α ، β ، γ ، δ - توكول أو توكوترينول، مصنفة حسب عدد وموقع مجموعات الميثيل المرتبطة بحلقات الكرومان. السلاسل الجانبية من توكول مشبعة، في حين أن سلاسل جانبية من توكوترينول غير المشبعة. و يُعتقد أن النشاط المضاد للأكسدة ينخفض تدريجياً من δ إلى α (Shahidi and Wansaundara, 1992) .



5,7,8-Trimethyl tocol (α -tocopherol)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
7,8-Dimethyl tocol (β -tocopherol)	H	CH ₃	CH ₃
5,8-Dimethyl tocol (γ -tocopherol)	CH ₃	H	CH ₃
8-Methyl tocol (δ -tocopherol)	H	H	CH ₃



5,7,8-Trimethyl tocotrienol (α -tocotrienol)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
7,8-Dimethyl tocotrienol (β -tocotrienol)	H	CH ₃	CH ₃
5,8-Dimethyl tocotrienol (γ -tocotrienol)	CH ₃	H	CH ₃
8-Methyl tocotrienol (δ -tocotrienol)	H	H	CH ₃

الشكل (3) صيغ التوكوفيرولات المختلفة

من المعروف أن زيت فول الصويا غني بالتوكوفيرول والتوكوترينول مقارنةً بغيره من الزيوت، ويتم فقدان ما يقارب 30 ل 40% خلال عمليات التصنيع والتكرير حيث تعلق ضمن الترابية المستخدمة خلال مرحلتي التبييض وإزالة الرائحة كما تُفقد التوكوفيرولات خلال عمليات القلي العميق وخاصةً α -توكوفيرول ويُفقد بشكل أسرع من β ، γ ، و δ -توكوفيرول (Boskou, 1998)

كما تُفقد العديد من المواد الفعّالة مثل فيتوستيرول، استرات فيتوستيرول والفوسفوليبيدات خلال عمليات تكرير الزيت والقلي العميق (Boskou, 1998)

ويشير الجدول (2) إلى التغيير الحاصل بتركيب زيت فول الصويا الناتج عن عمليات التكرير باستخدام التقنيات الحديثة:

الجدول (2) التغييرات الحاصلة بتركيب زيت فول الصويا الناتج عن عمليات التكرير

زيت فول الصويا	زيت خام	زيت مكرر
الجليسريدات (%)	97-95	99 <
الفوسفوليبيدات (%)	2.5-1.5	0.045-0.003
مواد غير قابلة للتصبن (%)	1.6	0.3
الستيرولات النباتية (%)	0.33	0.13
توكوفيرولات (%)	0.21-0.15	0.18-0.11
هيدروكربونات (%)	0.014	0.01
أحماض دهنية حرة (%)	0.7-0.3	0.05>
نحاس (ppm)	3-1	0.3-0.1
حديد (ppm)	0.05-0.03	0.06-0.02

اتجهت أنظار المستهلكين حالياً نحو استخدام المركبات الفينولية الطبيعية المتواجدة في النباتات الطبية والبهارات وخاصة مستخلصاتها لمنع تأكسد الزيوت والدهون (Richheimers et al.,1996).

وقد بينت إحدى الدراسات في ماليزيا إلى أن إضافة مستخلص نبات الـ *Pompazia* كمصدر للمركبات الفينولية التي وصلت نسبته فيها إلى 0.49% والمضافة إلى زيت عباد الشمس في عملية قلي مستمر لمدة 12 ساعة لها دور فعال في تأخير تدهور الزيت عندما أضيفت بتركيز 0.8% و 1.2% مقارنةً مع BHT 0.2% (Gachkar et al., 2006).

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

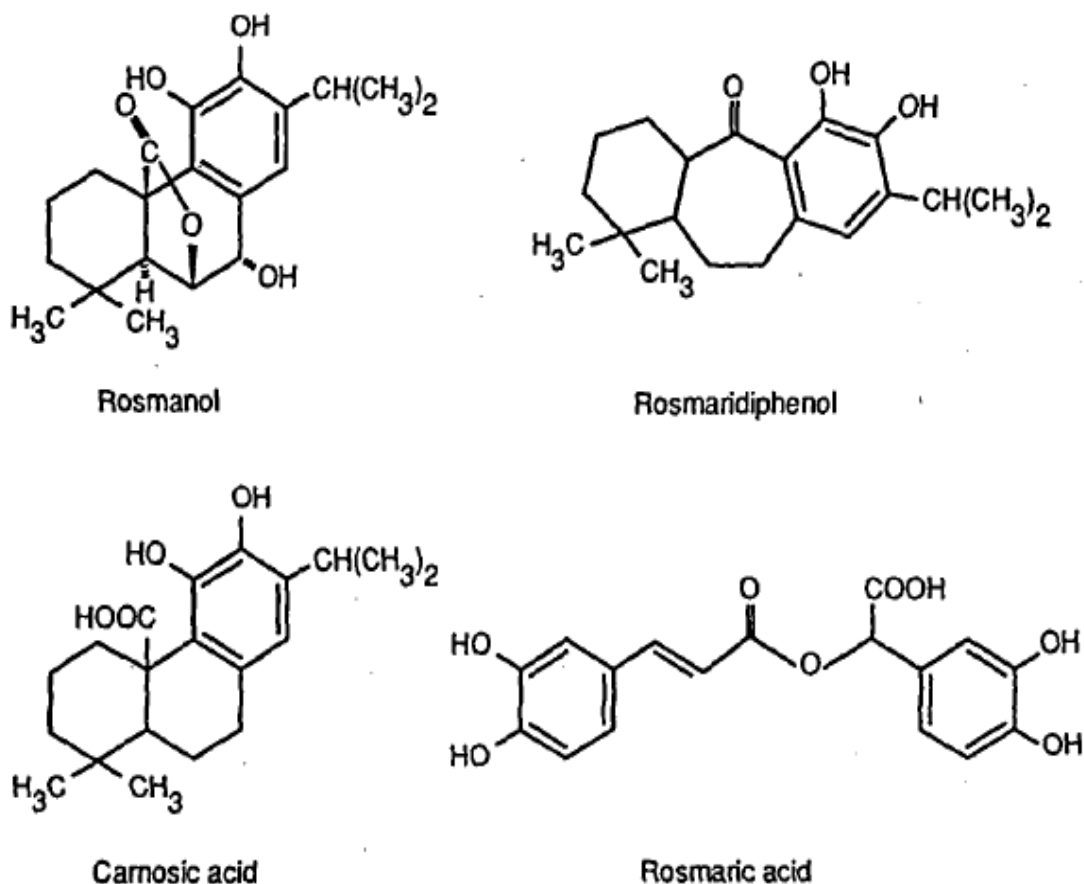
درس (Rehman, 2006) الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات قشور الحمضيات بإضافتها إلى زيت الذرة المكرر ثم خُزن هذا الأخير في درجتي 25 و 45 م° مدة ستة أشهر، ودُرست الفعالية من خلال تقدير (PV) قيمة البيروكسيد (FFA) نسبة الحوامض الدهنية الحرة، وخُصص من الدراسة إلى التوصية باستعمال مستخلصات قشور الحمضيات كمصدر طبيعي لمضادات الأكسدة لكبح تطور التزنخ في الزيوت.

كما أشارت الدراسات إلى تمتع المستخلص الكحولي للزعتر البري (*Saturejae Hortensis*) بخصائص قوية مضادة للأكسدة، كما أن له القدرة على التقليل من التغيرات الحاصلة في زيت عباد الشمس وذلك لدى تعرضه لدرجات الحرارة المرتفعة (180) م° عند القلي (Yanishlievae et al.,1997)، ويزيد من ثباتيته ضد الأكسدة الذاتية عندما يُحفظ على درجة حرارة الغرفة (Yanishlievae and marinova 1998).

يتمتع إكليل الجبل (*Rosmarinus Officinalis*)، بارتفاع نشاطه المضاد للأكسدة وأهم المركبات المسؤولة عن ذلك الأحماض الفينولية كـ *carosol* ، و *rosmanol* ، *rosmaridiphenol*.

أشارت الدراسات إلى أن أحماض *Camosic*، *rosmaric* هي المكونات ذات النشاط الأعلى المضاد للأكسدة في إكليل الجبل. وقد تبين أن حمض *rosmaric* يمتلك نشاطاً مشابهاً لنشاط لحمض *caffeic* والذي يتمتع بطيف واسع من الآثار البيولوجية في الجسم فهو مضاد أكسدة، مضاد لتشكل الأورام ويساهم بالحد من انتشار الخلايا السرطانية بالجسم (Chung , 2004) كما أكدت الدراسات تفوقه على العديد من

مضادات الأكسدة الأخرى في الحد من أكسدة الكوليسترول الضار (LDL) البروتين الدهني المنخفض الكثافة (Meyer et al., 1998). و يبين الشكل (4) التركيب الكيميائي لأهم الأحماض الفينولية الموجودة في إكليل الجبل .

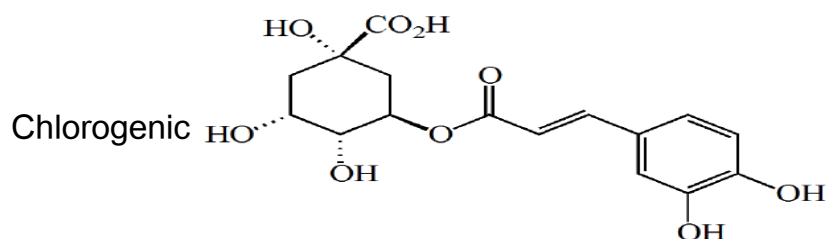
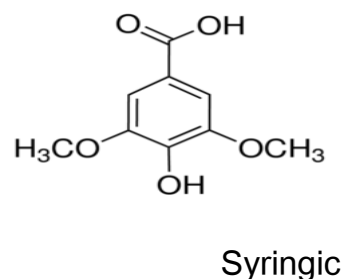
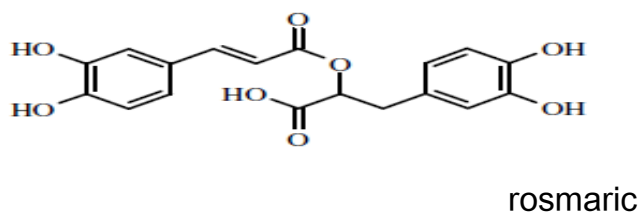
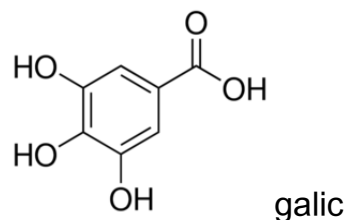
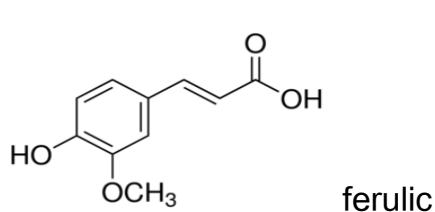


الشكل (4) التركيب الكيميائي للأحماض الفينولية الموجودة في إكليل الجبل

حسب (Peschel et al. 2007)

المليسة (*Melissa Officinalis L*) من المواد العشبية التقليدية المستخدمة على نطاق واسع في العالم. ومن المعروف استخدامها لعلاج الأمراض العصبية ، وكمضاد للبكتريا ، وكمصدر غني بمضادات الأكسدة وازداد الاهتمام باستخدامها في الصناعات الغذائية فتؤخر التدهور التأكسدي للدهون والمواد الغذائية الغنية بها وبذلك تحسّن جودة الغذاء وتزيد من قيمته الغذائية (Javanmardi et al., 2003)

والمكونات النشطة بيولوجياً والهامة كمضادات أكسدة في المليسة هي الأحماض الفينولية rosmarinic, (Arceusz and Wesolowski ,2013) ferulic, caffeic, syringic, chlorogenic, galic



الشكل (5) التركيب الكيميائي للأحماض الفينولية الموجودة في المليسة حسب (Arceusz and Wesolowski ,2013)

وقد بينت أبحاث (Sasse *et al.*, 2009) أن 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.

درس (Azizkhani *et al.*, 2006) تأثير إضافة مزيج من مضادات الأكسدة الطبيعية (التوكوفيرولات + مستخلص إكليل الجبل) للزبدة وخُص إلى امتلاكه آثار جيدة في حماية الزبدة من التزنخ وبالتالي إمكانية استخدامه كبديل لمضادات الأكسدة الصناعية مستقبلاً.

كما درس (Ghanbari *et al.*, 2006) تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل إلى زيت الكانولا وتوصل إلى قدرة المستخلص على زيادة ثباتية الزيت لغناه بالمركبات الفينولية.

وبيّنت دراسة أخرى أنّ إضافة مزيج من مستخلص الميرمية ومستخلص إكليل الجبل وحمض الستريك إلى زيت النخيل المستخدم في القلي أعطى فعالية كبيرة في تأخير تدهور الزيت مع تحسن كبير في الخصائص الحسية للغذاء المقلي في الزيت (Jaswir *et al.*, 2000)

وقد أشارت الدراسات أن لمستخلص المليسة نشاطاً قوياً مضاداً للأكسدة نظراً لمحتواه من الفلافونيدات، والمواد الكيميائية النباتية الأخرى مثل حمض rosmarinic، الأحماض الفينولية، حمض caffeic وتربينات (Dastmalchi *et al.*, 2008). وبالتالي القدرة على تحسين ثباتية زيت عباد الشمس فكان لإضافة مستخلصها بتركيز 200 PPM للزيت تأثير مشابه لإضافة 600 و 1000 PPM من BHT في منع أكسدة الدهن (Buta *et al.* 2013).

ثالثاً: مواد البحث وطرائقه

1-3: جمع العينات ومكان تنفيذ البحث:

جُمِعت عينات زيت فول الصويا المكرر، المزال الرائحة، المبيض من السوق المحلي (شركة بروتينا للزيوت النباتية حمص، سورية) خلال عام 2016-2017، و بواقع 5 عبوات سعة كل منها ليتر واحد. حُفظت العينات على درجة حرارة الغرفة في مكان معتم لمدة أسبوع قبل استخدامها وتحليلها في مديرية المخابر في وزارة التجارة الداخلية وحماية المستهلك ومخابر قسم علوم الأغذية في كلية الزراعة - جامعة دمشق، كما جُمِعت أوراق نباتات إكليل الجبل والمليسة المجففة هوائياً من أسواق مدينة دمشق وبوزن 800 غرام، وطُحنت يدوياً وحُفظت في أوعية زجاجية معتمة في درجة حرارة الغرفة لاستخلاص مضادات الأكسدة الكلية وتقديرها.

2-3: الكواشف الكيميائية:

نبين فيما يلي جميع الكيماويات والمواد القياسية المستخدمة في التجارب :

كاشف Folin-Ciocalute (Fluka-47641)، هكسان حلقي نقي (Sigma-aldrich)، إيتانول، ميتانول، كاشف DPPH 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (Sigma-aldrich)، BHA (Sigma-aldrich)، كلوروفورم، حمض الخل الثلجي، يوديد البوتاسيوم، كربونات الصوديوم، ثيوسلفات الصوديوم، ماءات البوتاسيوم، مشعر الفينول فتالئين، مشعر النشاء.

3-3: تحضير المستخلصات الإيتانولية والزيتية لإكليل الجبل والمليسة :

3-3-1: تحضير المستخلصات الإيتانولية لإكليل الجبل والمليسة :

تمت عملية الاستخلاص لإكليل الجبل وفق الطريقة الموصوفة من قبل (Harbone,1973) مع بعض التعديلات والتي تتلخص بـ (استخدام فرن التجفيف تحت التفريغ كخطوة أخيرة عند تحضير مستخلص) والتي تعتمد على أخذ 100 غ من مسحوق إكليل الجبل، وإضافة 500 مل كحول إيتلي 99.5% والمزج الجيد باستعمال المازج المغناطيسي، ثم الحفظ لمدة 24 ساعة في درجة حرارة (25م°) بعدها رُشح المستخلص باستعمال ورق ترشيح ثم رُكز الراشح بالمبخر المفرغ الدوار موديل Ika® rv1 (اسباني المنشأ) عند درجة حرارة (40م°) للتخلص من المذيب، بعدها تمت عملية التجفيف بواسطة فرن تجفيف تحت التفريغ موديل Vizion (كوري المنشأ) على حرارة (40م°) حتى حصلنا على مستخلص جاف لإكليل الجبل (الغلة w/w :

8.14%) ، وضع المستخلص الجاف في عبوة معتمدة محكمة الغلق وحُفظت في الثلاجة لحين الاستعمال، أُخذ 1 غ من ناتج التجفيف وأُذيب في 100 مل إيثانول 99.5% لتعيين كمية الفينولات الكلية والنشاط المضاد للأكسدة.

تمت عملية الاستخلاص للمليسة حسب الطريقة الموصوفة من قبل (Wada and Ou, 2002) مع بعض التعديلات من حيث الأوزان والأحجام للمادة النباتية و المادة المستخدمة بالاستخلاص، وذلك بأخذ 1 غ من عينة المليسة الجافة والمهروسة بالرمال النظيفة في ورق مخروطي 250 مل، وإضافة 20 مل إيثانول مطلق 99.5%، يُترك الدورق لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة الغرفة ، ثم ثقلت العينة بعدها بجهاز الطرد المركزي (IEC 215,Germany) على سرعة 3000 دورة بالدقيقة ولمدة 5 دقائق، ثم أخذ السائل الرائق لتعيين كمية الفينولات الكلية و النشاط المضاد للأكسدة.

3-3-2: تحضير المستخلصات الزيتية لإكليل الجبل والمليسة :

استُخدمت طريقة النقع وذلك بوضع كمية معينة من المادة النباتية الجافة المطحونة في الزيت لمدة تتراوح بين 12-18 ساعة في درجة حرارة معتدلة وهي طريقة تستعمل في استخلاص المواد الفعالة للنباتات الطبية التي لا تتحمل درجات الحرارة العالية (Khetouta,1987) وذلك بوضع 2 غ من الأوراق الجافة المطحونة من إكليل جبل أو المليسة في 100 غ زيت فول الصويا وتترك لمدة 18 ساعة على حرارة الغرفة، ثم تتم عملية الترشيح فنحصل على مستخلص زيتي يحوي 2% من إكليل الجبل و مستخلص زيتي يحوي 2% مليسة.

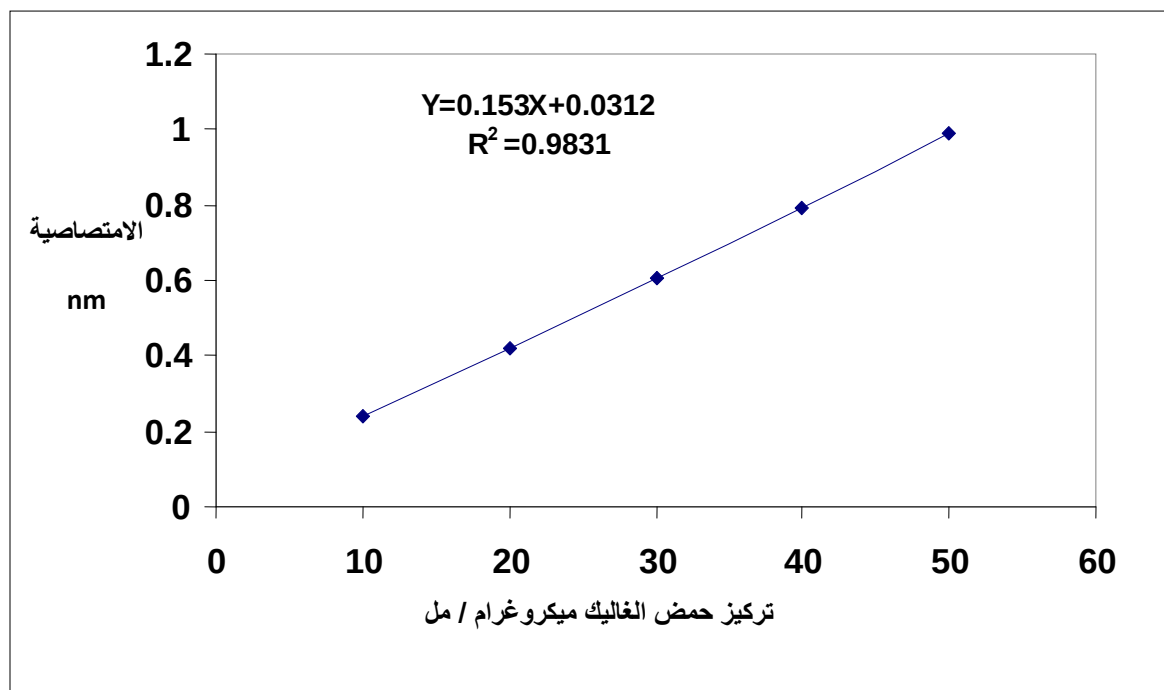
3-3-3: إضافة مستخلصات المليسة الإيثانولية للزيت:

تمت إضافة المستخلص الإيثانولي للمليسة بتركيز (ppm2000) للزيت حسب الطريقة التالية: بإضافة 40 غ من أوراق المليسة المجففة والمطحونة لـ 20 مل من الإيثانول 99.8% تترك على درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة ثم تتم تصفيتها. يضاف 20 مل من المستخلص لـ 940 مل من الزيت ولأن الإيثانول لا يذوب في الزيت، تتم إضافة البروبيلين غليكول للزيت تدريجياً للمساعدة على انحلال الإيثانول في الزيت مع التحريك بواسطة محرك مغناطيسي حتى يتم الحجم إلى لتر ويستمر ذلك لحوالي ربع ساعة ثم تتم متابعة الخلط يدوياً بهدوء حتى يختلط المستخلص بالزيت ونحصل على مظهر متجانس للزيت ثم يوزع الزيت على العبوات الزجاجية العاتمة بمعدل 50 مل زيت لكل عبوة. كما تمت إضافة المستخلص

الإيتانولي للمليسة بتركيز (ppm1000) وذلك بإضافة 20 غ من أوراق المليسة المجففة والمطحونة لـ 20 مل من الإيتانول 99.8% ومتابعة العمل حسب الطريقة المذكورة سابقاً. (Mohamadi et al.,2014)

4-3: تقدير كمية الفينولات الكلية (TPC) :

تم تعيين الفينولات كمياً باستخدام طريقة (Folin – Ciocalteu) المذكورة من قبل (Asami et al.,2004) ، بأخذ 2 مل من مستخلص العينة الذي سبق تحضيره وأضيف له 3 مل من الماء المقطر و 0.2 مل كاشف فولين، ثم وضع في دورق حجمي معياري سعة 10 مل، ورج المزيج باستخدام محرك الأنابيب لنحو دقيقتين في حرارة الغرفة، ثم أضيف بعدها 4 مل من Na_2CO_3 7% وأكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، خلط المزيج السابق وترك لمدة ساعتين على حرارة الغرفة، وتم قياس امتصاصه بالمطياف الضوئي T 70 (uv-vis, UK) على طول موجة 750 نانومتر. تم استعمال حمض الغاليك كمحلول معياري مرجعي لتحضير المنحني المعياري بتركيز يتراوح ما بين 0-50 ميكروغرام/مل وحُسبت معادلة المنحني المعياري ($Y=0.1531X+0.0312$) وكذلك معامل التعيين ($R^2=0.9831$) كما هو موضح بالشكل (6).



الشكل (6) المنحني المعياري لحمض الغاليك

3-5: تعيين النشاط المضاد للأكسدة وفق طريقة الجذر الحر ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل (DPPH):

تمّ قياس النشاط الكابح للجذور الحرة لمستخلص الملية وفقاً للطريقة المتبعة من قبل (Singh et al., 2002) وفق الآتي:

يضاف إلى المستخلص الإيتانولي الذي سبق تحضيره نفس الحجم من محلول DPPH (60 ميكرومول في الإيتانول) وبعد خلط المزيج السابق بخلاط الأنابيب (vortex) يقاس امتصاصه بالموجة 517 نانومتر بعد مضي 30 دقيقة، أُخذت عينة شاهدة وُعُمِلت بنفس طريقة العينات السابقة حيث يستخدم 1 مل من الإيتانول كبديل للعينة.

تمّ قياس النشاط الكابح للجذور الحرة للمستخلص الإيتانولي الجاف لإكليل الجبل وفقاً للطريقة المتبعة من قبل (Chun et al., 2005) وفق الآتي :

يضاف 3 مل من محلول DPPH (60 ميكرومول في الإيتانول) إلى 1 مل من المستخلص الإيتانولي الذي سبق تحضيره وبعد خلط المزيج السابق بخلاط الأنابيب (vortex) يقاس امتصاصه بالموجة 517 نانومتر بعد مضي 15 دقيقة، أُخذت عينة شاهدة وُعُمِلت بنفس طريقة العينات السابقة حيث يستخدم 1 مل من الإيتانول كبديل للعينة. أُجريت تجربة على BHA (5 مغ / 100 مل إيتانول مطلق) للمقارنة مع النتائج التي تعطيها عينات المستخلصات .

يُعبّر عن النشاط الكابح للجذور الحرة بحساب النسبة المئوية لتنشيط الأكسدة من المعادلة:

$$\% \text{ Inhibition} = [(A-A')/A] \times 100$$

حيث: A: امتصاص الشاهد. A': امتصاص العينة.

3-6: تحضير معاملات الزيت بإضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة والمعالجة الحرارية المطبقة عليها:

تم استخدام زيت فول الصويا المكرر الخالي من أية مضادات أكسدة وتقسيمه إلى 8 أقسام ومن ثم معاملته بالمستخلصات كما يرد في الجدول (3) :

الجدول (3): إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة الإيثانولية والزيتية لعينات الزيت

الرمز	مستخلصات المليسة	مستخلصات إكليل الجبل	BHA	الشاهد	
B	-	-	-	دون أي إضافات	القسم الأول
BHA	-	-	ppm 200	-	القسم الثاني
RO1	-	ppm 1000 إيثانولي	-	-	القسم الثالث
RO2	-	ppm 2000 إيثانولي	-	-	القسم الرابع
%RO2	-	2%(زيتي)	-	-	القسم الخامس
ML1	ppm 1000 إيثانولي	-	-	-	القسم السادس
ML2	ppm 2000 إيثانولي	-	-	-	القسم السابع
%ML2	2% (زيتي)	-	-	-	القسم الثامن

حيث وزعت عينات الزيت في كل قسم على 5 عبوات زجاجية عاتمة سعة كل منها 100مل مغلقة بقطع من ورق السولفان بمعدل 50 مل لكل عينة بحيث تمت دراسة كل عبوة وفق زمن التخزين المحدد (كل أسبوع) .خُزنت العبوات الزجاجية المعتمدة في الفرن عند درجة حرارة 65 م° لمدة خمسة أسابيع وتم إجراء التحاليل التالية بشكل أسبوعي.

3-7: التحاليل الكيميائية:

حُلَّت عينات زيت فول الصويا المخزنة في الفرن عند درجة حرارة 65 م° كيميائياً لتقدير رقم البيروكسيد (PV) معبراً عنه بوحدة (مللي مكافئ O₂/ كغ) والحموضة الحرة (FFA) حسب (AOCS,1998) بالأرقام Cd8-53 و Ca5a-40 على التوالي.

8-3: تحليل المركبات القطبية بطريقة قياس فرق الكمون (TPC):

حُللت عينات زيت فول الصويا المخزنة في الفرن عند درجة حرارة 65 م° لتحديد المركبات القطبية الكلية باستخدام جهاز Ebro نموذج FOM 310 (ألماني المنشأ) والذي يعتمد على مبدأ قياس فرق الكمون للمركبات القطبية خلال 20 ثانية بدرجة حرارة 65 م° معبراً عنها بنسبة مئوية في الزيت.

9-3: تحليل نسب الأحماض الدهنية في عينات زيت فول الصويا:

حُدِدت نسب الأحماض الدهنية للعينات المدروسة بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (GC 17-AFW) موديل 1998 Shimadzu 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 (600A Peak-series)، وحاسوب مع برنامج إخراج البيانات والمسمى CLASS-GC10.

استُخدم في التحليل عمود شعري ماركة Teknokorma إسباني المنشأ يحمل الرمز TR-140533 والرقم التسلسلي M2056295، طول العمود 30 متر، وقطره 0.32 mm، 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

تم تحضير العينات حسب الطريقة الموصى بها في (AOAC,1993) رقم 969.33 والتي تعتمد على أسترة الغليسيريدات بتفاعلها مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الميثيلي 2 نظامي والمحضر بإذابة 11.2 غ من KOH في 100 مل من الميثانول. وحُقن 1 ميكروليتر من الطبقة العلوية (استرات الميثيل) في جهاز GC بنسبة تجزئة 1:10 وبواقع ثلاثة مكررات لكل عينة لتحديد نسب الأحماض الدهنية الموجودة فيها كنسب مئوية مقرونة لنسبة الأحماض الدهنية الكلية مقارنة مع محاليل قياسية من الأحماض الدهنية (FAME) من إحدى الشركات الأمريكية (Supelco company).

10-3: التحليل الحسي :

تم إجراء التقييم الحسي لعينات الزيت المدعمة بمستخلصات إكليل الجبل بطريقة قلي البطاطا على درجة حرارة 180م° باستخدام اختبار Hedonic Scale وإعطاء كل صفة من الصفات الحسية 9 درجات، طلب من المقيمين وعددهم 10 تقييم اللون والرائحة والطعم والتقييم العام من خلال نموذج أعد لهذه الغاية، (Lawless and Heymann., 1999) وأعطيت العينات أرقام متسلسلة دون الإشارة إلى أي معلومات عن طبيعة معاملته. مع الإشارة لعدم إجراء تقييم حسي لعينات الزيت مدعمة بمستخلصات المليسة بطريقة قلي البطاطا وذلك لارتفاع الكمية المستخدمة من البروبيلين غليكول عن الحد المسموح به حسب المواصفة القياسية السورية (المضافات الغذائية- المواد الحاملة) والذي بلغ (1000ملغ / لتر)

المعاملة	اللون	الطعم	الرائحة	القبول العام
A				
B				
C				

8-9 ممتاز ، 6-7 جيد ، 5-4 متوسط ، 3-2 ضعيف ، 1-2 غير مقبول.

11-3: التحليل الإحصائي للنتائج:

حُللت نتائج اختبارات عينات زيت فول الصويا المخزّنة بالفرن أسبوعياً حيث تم إجراء الاختبارات بمعدل 3 مكررات لكل تجربة وسجلت النتائج كالمتوسطات $\pm$ الانحراف المعياري، كما أجري تحليل التباين ANOVA باستخدام برنامج SPSS باستخدام LSD ، وحددت الفروق المعنوية على مستوى ثقة 95 % .

رابعاً: النتائج والمناقشة

1-4: تقدير الفينولات الكلية (TPC) في مستخلصات إكليل الجبل والمليسة:

يبين الجدول (4) متوسط كمية مضادات الأكسدة المتواجدة في المستخلص الإيتانولي الجاف لإكليل الجبل والمستخلص الإيتانولي للمليسة والمقدرة حسب طريقة (Wada and Ou, 2002)، وفيه يُلاحظ بأن المتوسط العام لكمية المركبات الفينولية في المستخلص الإيتانولي الجاف لإكليل الجبل 34.26 مغ حمض غاليك/غ مستخلص جاف، ولوحظ انخفاض هذه القيمة بالمقارنة مع كمية المركبات الفينولية في المستخلص الإيتانولي الجاف لإكليل الجبل المقدرة من (Ranjbar *et al.*, 2014) حيث بلغت 45.71 مغ حمض غاليك/غ، وأيضاً انخفاضها بالمقارنة مع كمية المركبات الفينولية في المستخلص الميثيلي الجاف لإكليل الجبل المقدرة من قبل (Emamjome and Tavassoli, 2011) حيث بلغت 49.9 مغ حمض غاليك/غ، في حين بلغ المتوسط العام لكمية المركبات الفينولية في المستخلص الإيتانولي للمليسة 26.88 مغ حمض غاليك/غ مادة جافة، ولوحظ انخفاض هذه القيمة بالمقارنة مع كمية المركبات الفينولية في المستخلص الميثانولي للمليسة المقدّر من قبل (Mohamadi *et al.*, 2014) حيث بلغت 31 مغ حمض غاليك/غ مادة جافة.

الجدول(4): متوسط كمية الفينولات الكلية في المستخلصات الإيتانولية لإكليل الجبل والمليسة

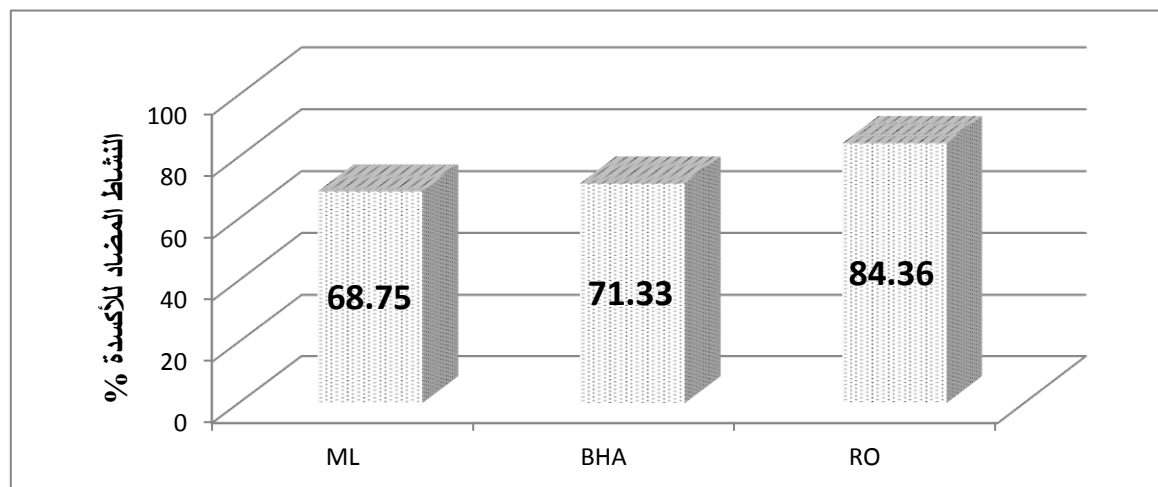
كمية الفينولات الكلية ملغ/غرام مستخلص جاف إكليل الجبل	كمية الفينولات الكلية ملغ/غرام مادة جافة مليسة	
33.97	27.43	مكرر1
34.55	26.45	مكرر2
34.21	26.75	مكرر3
34.26 ± 0.29	26.88 ± 0.5	المتوسط العام

وتعزى هذه الاختلافات في القيم لكل من المليسة و إكليل الجبل لوجود العديد من العوامل المؤثرة في كفاءة عملية الاستخلاص كنوع النبات وطريقة تجفيفه (هواء ساخن /تجفيف شمسي)، المنشأ، ظروف الاستخلاص كدرجة الحرارة، نوع المادة المستخدمة بالاستخلاص وحجمها (Rhim *et al.*, 2009).

2-4: تقدير النشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات إكليل الجبل والمليسة وفق طريقة DPPH:

يُعرف (Molyneux, 2004) جزيئة DPPH كيميائياً بأنها جذر حر ثابت، ذو فعالية عالية عندما يتحرر من مداره، يتميز بلون بنفسجي غامق، يذوب في الميثانول بسهولة.

استخدمت طريقة الـ DPPH لمعرفة قدرة المواد الفعالة في المستخلص الإيثانولي الجاف لإكليل الجبل والمستخلص الإيثانولي للمليسة على كبح الجذور الحرة، أو بتعبير آخر لتعيين القدرة المضادة للأكسدة في هذه المستخلصات. يوضح الشكل رقم (7) النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات إكليل الجبل والمليسة بالمقارنة مع BHA، بلغت النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة للمستخلص الإيثانولي الجاف لإكليل الجبل 84.36% وللمستخلص الإيثانولي للمليسة 68.75% في حين بلغ لمضاد الأكسدة الصناعي BHA 71.33%.



الشكل رقم (7) : النشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات إكليل الجبل والمليسة و BHA معبراً عنه كنسبة مئوية

حيث:

RO: المستخلص الإيثانولي لإكليل الجبل ML: المستخلص الإيثانولي للمليسة BHA: المستخلص الإيثانولي لـ BHA

ارتفعت النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة للمستخلص الإيثانولي الجاف لإكليل الجبل إلى 84.36% في حين لم تتجاوز 68.75% لمستخلص المليسة وقد أشارت العديد من الدراسات للعلاقة المباشرة بين النشاط المضاد للأكسدة والمحتوى الكلي من الفينولات الكلية، وبأن النشاط المضاد للأكسدة هو نتيجة للتآزر بين مختلف المركبات الفينولية ولا يمكن أن يعزى إلى مكون واحد فقط على وجه التحديد (Arnous et al. 2002) (Lee et al., 2003).

3-4: تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في تطور رقم البيروكسيد (PV) لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°:

يبين الجدول (5) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في رقم بيروكسيد زيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م° حيث يلاحظ أن قيمة رقم البيروكسيد للشاهد في الزمن صفر كانت 4.66 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) لترتفع إلى 26.33 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) في نهاية الأسبوع الأول، وليستمر الارتفاع في القيمة لتصل إلى 130.66 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) في نهاية الأسبوع الثاني، ومن ثم بلغت 331 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) عند نهاية عملية التخزين في الفرن في الأسبوع الخامس، ولوحظ نفس الاتجاه لجميع المعاملات الأخرى، ولكن معدل الزيادة كان أقل من معدل العينة الشاهد.

إن هذا الارتفاع الحاد والمستمر في قيمة البيروكسيد للعينات يتفق مع ما أشارت إليه دراسة (Ibraheem and Abou-Zaid, 2014) حيث بلغت قيمة البيروكسيد لعينة الشاهد من زيت فول الصويا 19.2 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) في اليوم الثامن من التخزين في الفرن على 65 م°، وليستمر الارتفاع في القيمة لتصل إلى 109 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) في اليوم الرابع عشر عند نهاية عملية التخزين في حين تمكنت مستخلصات قشور الرمان الإيتانولية المضافة للزيت والمستخدم في الدراسة بتراكيز 900 ppm و 600 ppm من خفض قيمة رقم البيروكسيد المسجلة لـ 30.8 و 33 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) على التوالي مقارنةً بالشاهد عند نهاية عملية التخزين. كما يتفق مع ما أشارت إليه الدراسة (Kiralán et al., 2008) حيث بلغت قيمة البيروكسيد لعينة الشاهد من زيت عباد الشمس 305.89 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) بعد مرور 12 يوما من التخزين في الفرن عند 60 م° في حين تمكنت مستخلصات بذور حبة البركة بتراكيز 500 و 1000 من خفض قيمة البيروكسيد مقارنةً بالشاهد لتسجل 209.44 و 166.45 (ميلي مكافئ O₂/كغ زيت) على التوالي. يبين الجدول (5) تفوق مستخلص إكليل الجبل الإيتانولي الجاف (RO2) على كافة الإضافات الأخرى في الحد من ارتفاع قيمة رقم البيروكسيد في الزيت خلال فترة التخزين.

الجدول(5) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في قيمة رقم البيروكسيد لزيت فول الصويا المخزن بالفرن 65 م °* .

الزمن /الأسبوع	B	BHA	%RO2	RO1	RO2	ML1	ML2	%ML2
صفر	4.66 ± 0.28							
الأول	26.33±0.51 ^a	17±0.69 ^b	20.2±0.21 ^c	10.73±0.33 ^d	8.4±1.15 ^e	19.33± 0.57 ^c	11.6± 0.57 ^d	21.66 ± 0.58 ^f
الثاني	130.66±1.15 ^a	41±0.67 ^b	89.33±0.57 ^c	20.33±0.58 ^d	17±0.57 ^e	92.33±0.57 ^f	32±1.73 ^g	103±1.21 ^h
الثالث	188.33±1.52 ^a	62.33±1.15 ^b	125.66±0.57 ^c	42.67±1.15 ^d	31.67±0.57 ^e	128.66±0.57 ^f	52.33±0.57 ^g	142.66±1.15 ^h
الرابع	251±1.21 ^a	114.33±0.57 ^b	175.33±0.57 ^c	100 ±1.73 ^d	96.66±0.57 ^e	157.33± 0.58 ^f	106.33 ± 0.57 ^g	167 ± 0.57 ^h
الخامس	331±0.58 ^a	153.33±1.53 ^b	201.67±1.53 ^c	155.33±0.57 ^{bd}	135.67±1.15 ^e	197.33±1.15 ^f	157.67±1.15 ^d	212±1.15 ^g

*- القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات مع الانحراف المعياري(SD) .

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

حيث:

B: الشاهد
 RO1: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 1000 ppm
 ML1: مستخلص المليسة الإيتانولي بتركيز 1000 ppm
 BHA: بتركيز 200 ppm
 RO2: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 2000 ppm
 ML2: مستخلص المليسة الإيتانولي بتركيز 2000 ppm
 %RO2: مستخلص إكليل الجبل زيتي (2%)
 % ML2: مستخلص المليسة الزيتي 2%

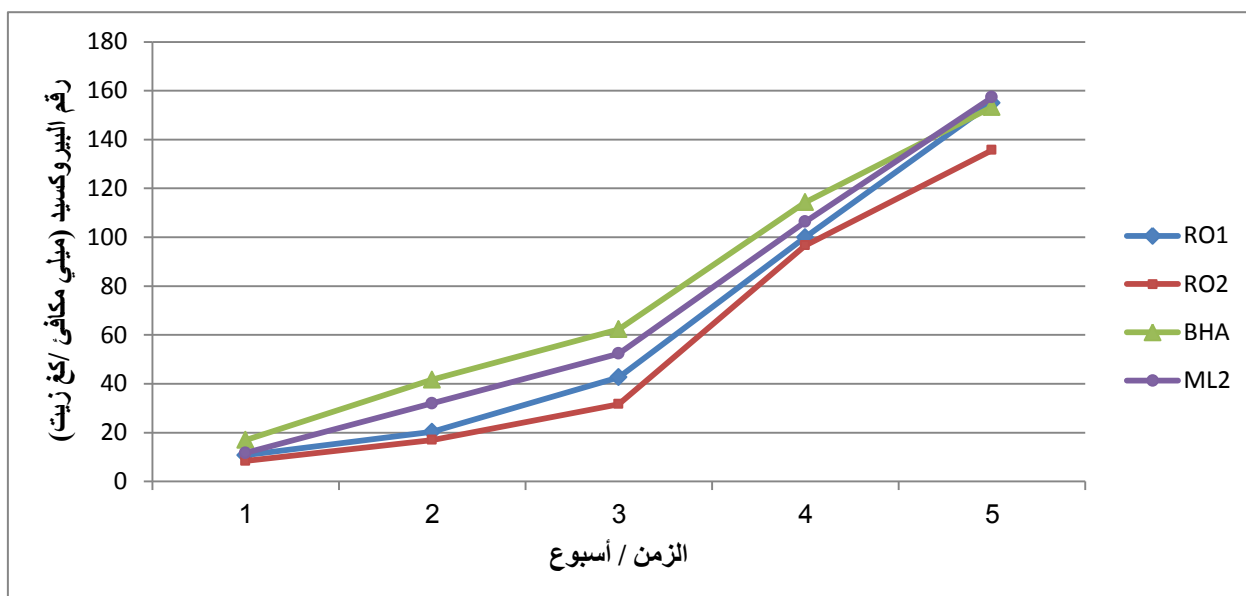
ويعود التأثير المخفف لأكسدة زيت فول الصويا إلى تأثير مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل والتي تتألف بمعظمها من فينولات طبيعية مثل Carnosol، Carnosonic acid، Rosmanol، Rosmanic acid، Rosmaridiphenol و Rosmariquinonel وجميعها قادرة على حماية الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع من التفكك (Peschel et al. 2007) وتكون فعالية تلك المركبات أعلى بأربع مرات من استخدام فيتامين C (Wang et al., 2008).

من ناحية أخرى، بين الجدول (5) ضعف تأثير المستخلصات الزيتية لكل من إكليل الجبل RO2% والمليسة ML2% ومستخلص المليسة ML1 في الحد من ارتفاع قيم رقم البيروكسيد، وأكد التحليل الإحصائي على وجود فروق معنوية في متوسطات قيم رقم البيروكسيد على مستوى ثقة (5% < P) لكافة المعاملات.

عند نهاية فترة التخزين بالفرن في الأسبوع الخامس لوحظ عدم وجود فروق معنوية بين BHA و RO1 و ML2 ويرتفع رقم البيروكسيد بشكل كبير بكافة المعاملات ويعود ذلك لتدهور المادة الفعالة في المستخلصات بفعل الحرارة وطول زمن التخزين، إذ أشارت الدراسات إلى أن جميع مضادات الأكسدة تظل فعالة خلال فترة زمنية محددة ، ومع مرور الوقت تنقص فعاليتها وتصبح في النهاية غير فعالة أثناء عملية التخزين الطويل أو القلي المستمر (Laandrault et al., 2001).

تنشط مضادات الأكسدة الفينولية أكسدة الدهون على حساب نشاطها، وبالتالي تتحلل وتتدهور بنفسها مع مرور الزمن (Anwar et al., 2000) وبالتالي يجب أن تمتاز مضادات الأكسدة المستخدمة بالفعالية الجيدة خلال فترات طويلة من الزمن تحت ظروف قاسية غير ملائمة (Shahidi and Wanasundara, 1997).

يبين الشكل رقم (8) تفوق مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية ومستخلص المليسة ML2 بالمقارنة مع BHA حيث أبدت فعالية أكبر حتى نهاية الأسبوع الرابع. ويعود التأثير المخفف لأكسدة زيت فول الصويا إلى تأثير مضادات الأكسدة الموجودة في نبات المليسة والتي تتألف بمعظمها من الفلافونيدات، الأحماض الفينولية chlorogenic, galic ferulic, caffeic, syringic, rosmaric والأحماض التربينية (oleanolic, rsulic) (Dastmalchi et al., 2008).



الشكل (8): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل و المليسة في رقم بيروكسيد زيت فول الصويا مقارنةً مع BHA حيث:

BHA: بتركيز 200 ppm

RO1: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 1000 ppm

ML2: مستخلص المليسة الإيثانولي بتركيز 2000 ppm

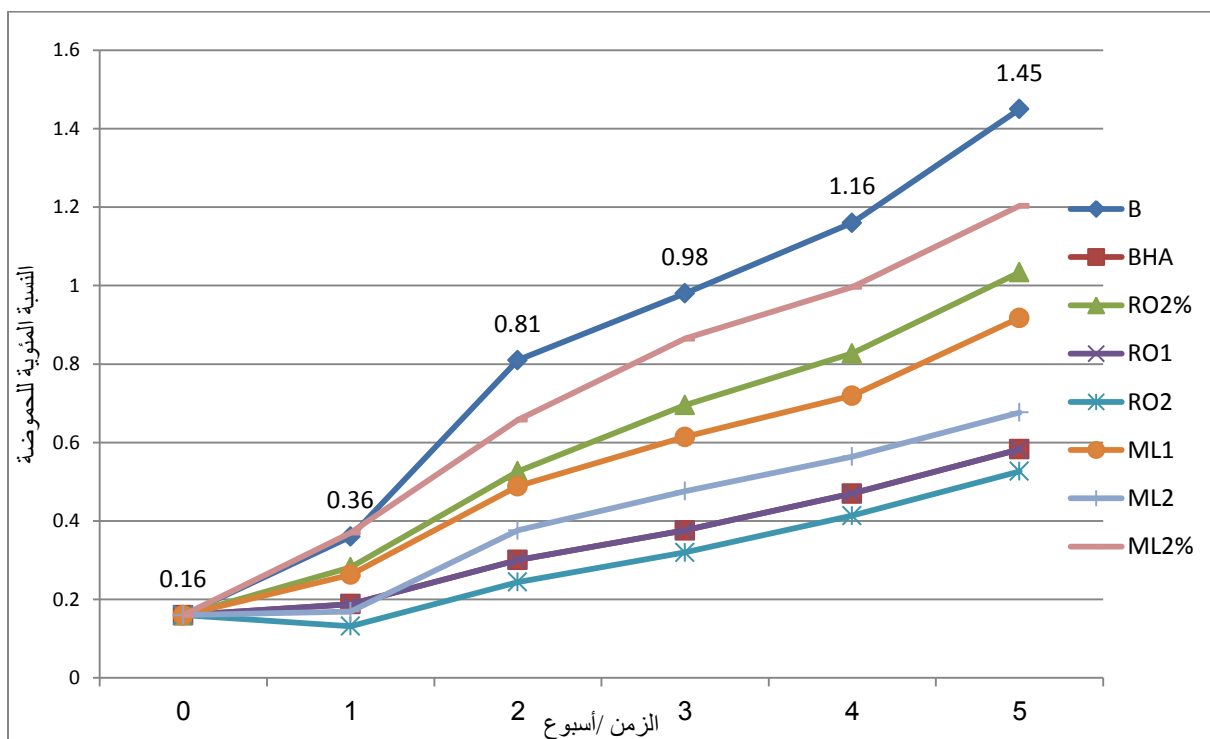
RO2: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 2000 ppm

اتفقت هذه النتائج مع ما أشار إليه (Shariatifar *et al.*, 2014) حيث أدت إضافة مستخلصات إكليل الجبل الإيثانولية المجففة بتركيز 400 و 800 ppm لزيت فول الصويا لتسجيل قيمة البيروكسيد 40 و 38 (ميلي مكافئ O_2 / كغ زيت) على التوالي، بعد 14 يوم من التخزين في الفرن عند 65 °م في حين سجلت عينة الشاهد 70 (ميلي مكافئ O_2 / كغ زيت).

كما اتفقت أيضاً مع ما أشار إليه (Adel *et al.*, 2010) حيث ساهمت إضافة المستخلصات الإيثانولية لقشور البطاطا بتركيز 100 و 200 ppm وإضافة مستخلص لب الشوندر السكري بتركيز 200 ppm لزيت فول الصويا مخزن على 70 °م لمدة 72 ساعة بخفض معدل تزايد قيمة رقم البيروكسيد بصورة أكبر مقارنةً بعينة الشاهد وبمضادات الأكسدة الصناعية BHT و BHA عند تركيز 200 ppm

4-4: تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في تطور الحموضة الحرة (FFA) لزيت فول الصويا المخزن عند درجة حرارة 65 م°:

يبين الشكل (9) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في تغيير حموضة زيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°. حيث يلاحظ أن قيمة الحموضة للشاهد في الزمن صفر كانت 0.160 (حمض الأوليك %)، لترتفع في الأسبوع الأول إلى 0.36 (حمض الأوليك %) ولتستمر في الارتفاع كما هو متوقع تدريجياً بمرور الزمن خلال عملية التخزين في الفرن لتصل إلى 1.45 (حمض الأوليك %) عند نهاية عملية التخزين في الفرن 65 م° في الأسبوع الخامس.



الشكل (9) تأثير إضافة مستخلصات أوراق إكليل الجبل والمليسة في الحموضة الحرة لزيت فول صويا المخزن في درجة حرارة 65 م°

B: الشاهد
 RO1: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 1000 ppm
 ML1: مستخلص المليسة الإيثانولي بتركيز 1000 ppm
 BHA: بتركيز 200 ppm
 RO2: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 2000 ppm
 ML2: مستخلص المليسة الإيثانولي بتركيز 2000 ppm
 RO2: مستخلص إكليل الجبل زيتي (%2)
 ML2: مستخلص المليسة الزيتي (%2)

يعزى هذا الارتفاع التدريجي إلى تراكم الأحماض الدهنية الحرة في الزيت الناتجة عن التحلل المائي للغليسريدات الثلاثية ونواتج تدهور للغليسريدات الثلاثية المؤكسدة (Aladedunye and Przybylshi, 2013)

ولوحظ نفس الاتجاه لجميع المعاملات الأخرى، ولكن معدل الزيادة كان أصغر من معدل العينة في الشاهد، تم تسجيل أفضل تأثير في الحد من تطوّر الحموضة (مقارنة بعينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل RO2 وتمائل التأثير لمستخلص إكليل الجبل RO1 مع BHA بتركيز (200 ppm) تبعهما مستخلصي المليسة ML1 و ML2 على التوالي.

من ناحية أخرى، تم تسجيل تأثير ضعيف في الحد من تطوّر الحموضة في الزيت (مقارنة مع عينة الشاهد) للمستخلصات الزيتية لكل من إكليل الجبل و المليسة.

وقد اتفقت هذه النتائج مع نتائج (Zhang *et al.*, 2010) حيث ساعدت إضافة حمض كارنوسيك إلى زيت عباد الشمس في خفض الحموضة الحرة (حمض الأوليك %) بشكل ملحوظ بنهاية عملية التخزين (بعد مرور 21 يوم) عند درجة حرارة 60 م° مقارنةً مع الشاهد.

كما اتفقت هذه النتائج مع نتائج (Ibraheem and Abou-Zaid ., 2014) حيث ساعدت إضافة مستخلص قشور الرمان بتركيز (900 ppm) إلى زيت فول الصويا في خفض نسبة الحموضة فيه لـ 0.28 (حمض الأوليك %) مقارنة بعينة الشاهد والتي بلغت 0.82 (حمض الأوليك %)، في نهاية عملية التخزين في الفرن بعد مرور 14 يوماً عند درجة حرارة 65 م°.

وهذا يدل على إمكانية التخفيف من تطور الحموضة في الزيت باستخدام مستخلصات نباتي إكليل الجبل والمليسة لغناهما بالمركبات الفينولية والتي لها دور جيد في التخفيف من تفكك بنية الغليسريدات الثلاثية إلى نواتج من ضمنها المركبات الحامضية مثل الحوامض الكربوكسيلية قصيرة السلسلة والحوامض أحادية وثنائية الكربوكسيل والحوامض الهيدروكسيلية، خلال المعاملات الحرارية (Shan *et al.*, 2005) ، (Mohamadi *et al.*, 2014).

5-4: تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في المركبات القطبية الكلية (TPC) لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°:

يبين الجدول (6) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية لزيت فول الصويا المخزن بدرجة حرارة 65 م° حيث كانت النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية في الشاهد عند الزمن صفر 2.66%، لترتفع في الأسبوع الأول إلى 5.16% ولتستمر في الارتفاع إلى 16.16% في الأسبوع الثاني ولتصل في نهاية زمن التخزين إلى 44.83%، ويعود السبب في ذلك إلى تكون مركبات طيارة قصيرة السلسلة (ذات وزن جزيئي منخفض) ومشتقات مواد غير متطايرة مؤكسدة وبوليميرات وديميرات ومواد حلقة لديها قطبية أعلى بالمقارنة مع الغليسيريدات الثلاثية تذوب في الزيت المتدهور وتعرف كمنتجات قطبية (المركبات القطبية) ناتجة عن التحلل المائي، الأكسدة، التدهور الحراري للزيت. (Gharachorloo et al., 2010).

ولوحظ نفس الاتجاه لجميع المعاملات الأخرى، وكلما زاد زمن التسخين زاد معدل تكوّن المركبات القطبية ولكن معدل الزيادة فيها كان أصغر من معدل الزيادة في عينة الشاهد. وقد اتفقت هذه النتائج مع النتائج التي أشار إليها (Reblova et al., 1999) في دراسته العلاقة بين كمية المركبات القطبية الكلية في زيت الكانولا وزمن التسخين وخُصّصت الدراسة إلى أن تكوين المركبات القطبية سيزداد بشكل كبير مع زيادة زمن التسخين.

يبين الجدول رقم (6) تفوق مستخلص إكليل الجبل الإيتانولي الجاف (RO2) على كافة الإضافات الأخرى في الحد من تكوّن المركبات القطبية (مقارنة بعينة الشاهد)، من ناحية أخرى تم تسجيل أقل تأثير في الحد من تكوّن المركبات القطبية الكلية في الزيت (مقارنة مع عينة الشاهد) للمستخلصات الزيتية لكل من إكليل الجبل RO2% و المليسة ML2% ومستخلص المليسة ML1، وأكد التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية في متوسطات النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية على مستوى ثقة (5% < P) لكافة المعاملات في الأسابيع الثالث والرابع والخامس.

الجدول(6) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية لزيت فول الصويا المخزن بالفرن 65 م °* .

الزمن /أسبوع	B	BHA	% RO2	RO1	RO2	ML1	ML2	%ML2
صفر	2.66±0.47							
1	5.16±0.51 ^a	3.16±0.29 ^b	4.5±0.28 ^c	3±0.32 ^b	2.66±0.28 ^b	4.5±0.51 ^c	3.16±0.28 ^b	4.83± 0.28 ^{ac}
2	16.16±0.76 ^a	8.16±0.28 ^b	9.16±0.28 ^c	7.33±0.28 ^d	5.5±0.51 ^e	8.66±0.57 ^{bcd}	8.17±0.28 ^{bf}	14.33±0.57 ^g
3	25.5±0.51 ^a	16.16±0.28 ^b	18.16±0.28 ^c	13.16±0.28 ^g	7.5±0.31 ^e	17±0.41 ^f	14.83±0.76 ^d	23.33±0.57 ^h
4	37.83±0.28 ^a	23±0.53 ^b	32.33±0.76 ^c	17.16±0.28 ^d	15.16±0.76 ^e	26.5±0.51 ^f	18.5±0.55 ^g	33.83±0.28 ^h
5	44.83±0.77 ^a	26.83±0.76 ^b	35.5±0.52 ^c	22.16±0.29 ^d	20.5±0.52 ^e	30±0.51 ^f	24.16±0.28 ^g	37.33±0.57 ^h

*- القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات مع الانحراف المعياري (SD) .

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

حيث:

ML1 : مستخلص المليسة الإيتانولي بتركيز 1000 ppm

ML2 : مستخلص المليسة الإيتانولي بتركيز 2000 ppm

%ML2 : مستخلص المليسة الزيتي 2%

RO1 : مستخلص إكليل الجبل بتركيز 1000 ppm

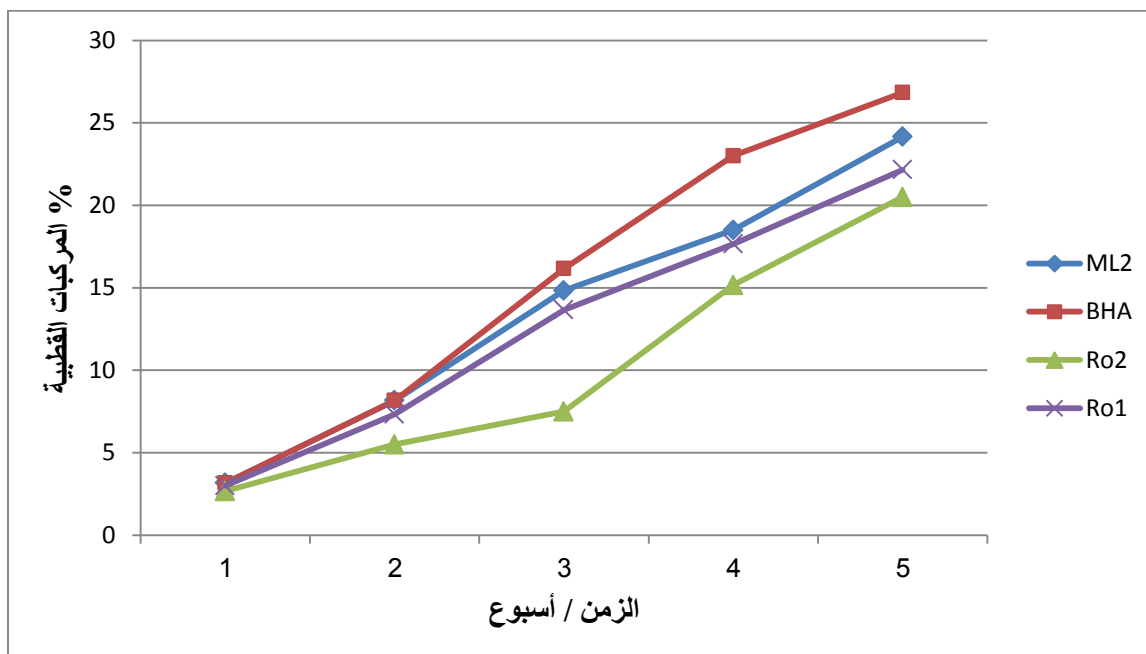
RO2 : مستخلص إكليل الجبل بتركيز 2000 ppm

%RO2 : مستخلص إكليل الجبل زيتي (2%)

B: الشاهد

BHA: بتركيز 200 ppm

يبين الشكل رقم (10) تفوق مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية ومستخلص المليسة ML2 بالمقارنة مع BHA حيث أبدت فعالية أكبر في الحد من تكون المركبات القطبية في الزيت حتى نهاية الأسبوع الخامس.



الشكل (10): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية

في زيت فول الصويا مقارنةً مع BHA

حيث:

BHA: بتركيز 200 ppm

RO1: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 1000 ppm

ML2 : مستخلص المليسة الإيتانولي بتركيز 2000 ppm

RO2: مستخلص إكليل الجبل بتركيز 2000 ppm

واتفقت هذه النتائج مع النتائج التي أشار إليها (Ruhollah et al.,2017) حيث ساعدت إضافة مستخلص إكليل الجبل بتركيز 3000 ppm لزيت فول الصويا على التخفيف من حدة تشكل المركبات القطبية والتي بلغت 19.75% بالمقارنة مع عينة الشاهد والتي سجلت 40.02% عند نهاية عملية التخزين في الفرن بعد مرور 20 ساعة عند درجة حرارة 180 °م .

4-6: تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في تغير نسب الأحماض الدهنية لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65م°:

يبين الجدول (7) تأثير إضافة مستخلص إكليل الجبل والمليسة في نسب الأحماض الدهنية لزيت فول الصويا المخزن في الفرن عند درجة حرارة 65م° في الأسبوع الأول والثالث والخامس. بينت النتائج أن زيادة زمن التسخين أدى لانخفاض في نسبة حمض اللينوليك (C18:2) واللينولينيك (C18:3) في جميع المعاملات. فبعد خمسة أسابيع من التخزين عند درجة حرارة 65م° في الفرن تناقصت نسبة حمض اللينوليك في المعاملات المختلفة وفق التسلسل التالي:

B (%21.66)، ML2 (%19.92)، ML1 (%18.29)، RO2 (%17.97)، ML2 (%13.49)، BHA (%13.14)، RO1 (%12.77)، RO2 (%2.36).

كما انخفضت نسبة حمض اللينولينيك في المعاملات المختلفة وفق التسلسل التالي:

B (%49.7)، ML2 (%47.93)، ML1 (%42.8)، RO2 (%40.82)، ML2 (%38.85)، BHA (%36.88)، RO1 (%30.96)، RO2 (%21.1).

وبالتالي فإن الانخفاض الحاصل في نسبة حمض اللينولينيك (C18:3) أكبر من الانخفاض في نسبة حمض اللينوليك (C18:2) خلال عملية الأكسدة الحرارية وبذلك يكون حمض اللينولينيك (C18:3) هو الحمض الأكثر تأثراً واتفقت هذه النتائج مع تلك التي أشار إليها

(Ruhollah et al.,2017) حيث كان الانخفاض بنسبة حمض اللينولينيك أكبر من الانخفاض بنسبة حمض اللينوليك بعينات زيت فول الصويا بعد مرور 20 ساعة من التخزين بالفرن عند درجة حرارة 180م°.

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 بين رابطتين مزدوجتين فإن حمض اللينوليك يتفاعل بسرعة تعادل عشرة أضعاف سرعة تفاعل حمض الأوليك الذي تنقصه مجموعة مثلها ويتأكسد حمض اللينولينيك الذي يحتوي على مجموعتين ميثيليتين نشطتين بسرعة تبلغ ضعف سرعة أكسدة حمض اللينوليك (Meltzer et al.,1981).

الجدول (7): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في نسب الحموض الدهنية لزيت فول الصويا المخزن في الفرن عند درجة حرارة 65 م° في الأسبوع الأول والثالث والخامس

النسبة المئوية لانخفاض حمض C18:3 بنهاية الأسبوع الخامس	النسبة المئوية لانخفاض حمض C18:2 بنهاية الأسبوع الخامس	الأحماض الدهنية %					الزمن/أسبوع	المعاملات
		C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	C16:0		
		5.07	55.26	22.42	4.15	11.93	0	B
%49.7	%21.66	4.3	51.59	25.3	4.9	12.8	1	B
		3.3	48.07	27.03	5.5	15.16	3	
		2.55	43.29	30	6.2	16.8	5	
%36.88	%13.14	4.77	53.34	24.43	4.43	12.3	1	BHA
		3.8	50.47	25.8	4.9	13.31	3	
		3.2	48	27.2	5.56	14.4	5	
%30.96	%12.77	4.8	53.42	24	4.39	12.28	1	RO1
		4.1	51.05	25.5	4.7	13.3	3	
		3.5	48.2	26.8	5.3	14.25	5	
%21.1	%2.36	5.09	54.12	23.5	4.19	11.9	1	RO2
		4.5	52.49	25.02	4.49	12.43	3	
		4	50.09	26.22	5.08	13.3	5	
%40.82	%17.97	4.61	52.54	24.9	4.6	12.6	1	%RO2
		3.72	49.03	26.5	5.2	14.45	3	
		3	45.33	28.23	5.91	16.22	5	
%42.8	%18.29	4.61	52.22	24.77	4.7	12.5	1	ML1
		3.72	49.4	26.3	5.1	14.35	3	
		2.9	45.15	28.21	6	16.52	5	
%38.85	%13.49	4.75	53.12	24.22	4.5	12.33	1	ML2
		4.05	51.05	25.5	5.09	13.46	3	
		3.1	47.81	27.11	5.6	14.45	5	
%47.93	%19.92	4.5	51.72	25.2	4.8	12.85	1	%ML2
		3.35	48.35	27.13	5.3	14.55	3	
		2.64	44.25	29.33	6.1	16.52	5	

كما يلاحظ من الجدول (7) ارتفاع محتوى عينة الشاهد من حمض البالمتيك وحمض الستياريك من 11.93 و 4.15 % على التوالي في الزمن صفر، إلى 16.8 و 6.2 % على التوالي، كما ارتفع المحتوى حمض الأوليك من 22.42 % إلى 30 % وذلك بعد مرور 5 أسابيع من التخزين عند درجة حرارة 65 م° ولوحظ نفس الاتجاه لجميع المعاملات الأخرى، فكان هنالك ارتفاعات بطيئة وتدرجية في المحتوى من الأحماض الدهنية المشبعة (حمض الستياريك (C18:0)، حمض البالمتيك (C16:0)) وحمض أوليك (C18:1) أحادي عدم التشبع لكافة المعاملات .

اتفقت هذه النتائج مع نتائج (Juarez et al.,2011) التي وجدت أن محتوى زيت فول الصويا من حمض البالمتيك وحمض الستياريك ارتفع من 10.3 و 4.9 % على التوالي في الزمن صفر ، إلى 11.5 و 5.6 % على التوالي بعد مرور 14 ساعة من التخزين على 180 درجة مئوية.

اتفقت هذه النتائج مع نتائج (Ibraheem and Abou-Zaid .,2014) التي وجدت أن محتوى زيت فول الصويا من حمض البالمتيك وحمض الستياريك ازداد من 9.13 و 4.02 % في الزمن صفر على التوالي، إلى 10.8 و 4.96 % على التوالي، وارتفعت نسبة حمض الأوليك من 24.05 % في الزمن صفر إلى 25.09 % بعد مرور 14 يوم من التخزين عند درجة حرارة 65 م° .

كما يبين الجدول (8) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في محتوى زيت فول الصويا من الأحماض الدهنية المشبعة وأحادية عدم التشبع وعديدة عدم التشبع في الأسبوع الأول والثالث والخامس من التخزين في الفرن عند درجة حرارة 65 م° .

بلغ محتوى عينة الشاهد من الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع في الزمن صفر 60.33 % لتتخفض في الأسبوع الأول لـ 55.89 % ولتستمر في الانخفاض لتصل في نهاية الأسبوع الثالث إلى 51.37 % ولتبلغ في نهاية زمن التخزين إلى 45.84 %. في حين بلغ محتوى الزيت من الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع 22.42 % في الزمن صفر و يرتفع إلى 25.3 % في نهاية الأسبوع الأول وليستمر في الارتفاع إلى 27.13 % في الأسبوع الثالث وليصل في نهاية زمن التخزين إلى 30 %، كما بلغ محتوى الزيت من الأحماض الدهنية المشبعة في الزمن صفر 16.43 % ليرتفع في الأسبوع الأول إلى 17.7 % ليرتفع إلى 20.06 % في الأسبوع الثالث وليصل في نهاية زمن التخزين إلى 23 %.

الجدول (8): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في محتوى زيت فول الصويا من الأحماض الدهنية المشبعة وأحادية عدم التشبع وعديدة عدم التشبع في الأسبوع الأول والثالث والخامس من التخزين في الفرن عند درجة حرارة 65 °م

زمن التسخين			
المعاملات/ أسبوع	أول	الثالث	خامس
الأحماض عديدة عدم التشبع: (C18:2) + (C18:3) = 60.33%			
B	55.89± 0.16 ^a	51.37 ±0.03 ^a	45.84 ±0.18 ^a
BHA	58.11 ±0.11 ^b	54.27 ±0.08 ^b	51.2 ±0.11 ^b
RO1	58.22 ±0.14 ^b	55.15 ±0.08 ^c	51.7 ±0.1 ^c
Ro2	59.21 ±0.16 ^c	56.99 ±0.25 ^d	54.09 ±0.09 ^d
%RO2	57.15 ±0.14 ^d	52.75 ±0.17 ^e	48.33±0.16 ^e
ML1	56.83 ±0.17 ^e	53.12 ±0.1 ^f	48.05±0.09 ^f
ML2	57.87 ±0.15 ^f	55.1 ±0.1 ^c	50.91 ±0.1 ^g
%ML2	56.22 ±0.11 ^g	51.7 ±0.1 ^g	46.89 ±0.14 ^h
الأحماض الأحادية عدم التشبع (C18:1): 22.42%			
B	25.3 ±0.1 ^a	27.13± 0.11 ^a	30 ± 0.11 ^a
BHA	24.43± 0.16 ^b	25.8± 0.07 ^b	27.2± 0.08 ^b
RO1	24± 0.17 ^b	25.5± 0.12 ^c	26.8± 0.1 ^c
RO2	23.5± 0.02 ^c	25.02± 0.15 ^d	26.22± 0.12 ^d
%RO2	24.9 ± 0.1 ^d	26.5± 0.08 ^e	28.23 ± 0.09 ^e
ML1	24.7± 0.1 ^d	26.3± 0.19 ^e	28.21 ± 0.1 ^e
ML 2	24.22± 0.17 ^b	25.5± 0.1 ^b	27.11 ± 0.11 ^b
%ML2	25.2 ± 0.11 ^a	27.03± 0.1 ^a	29.33 ± 0.06 ^f
الأحماض المشبعة: (C16:0) + (C18:0) = 16.43%			
B	17.7 ± 0.05 ^a	20.06 ± 0.11 ^a	23± 0.15 ^a
BHA	16.73 ± 0.1 ^b	18.21 ± 0.15 ^b	19.96± 0.1 ^b
RO1	16.67± 0.09 ^b	18 ± 0.11 ^b	19.55 ±0.11 ^c
RO2	16.09± 0.11 ^c	16.92 ± 0.1 ^c	18.38± 0.1 ^d
%RO2	17.2± 0.1 ^d	19.65 ± 0.12 ^d	22.13 ±0.1 ^e
ML1	17.2± 0.1 ^d	19.45 ± 0.09 ^d	22.52 ±0.12 ^f
ML 2	16.83± 0.09 ^b	18.55 ± 0.1 ^e	20.05 ±0.08 ^b
%ML2	17.55± 0.05 ^a	19.85 ± 0.1 ^a	22.62 ±0.09 ^f

* - القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات مع الانحراف المعياري (SD) .

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

يلاحظ من الجدول (8) أنه بإضافة المستخلصات أو غيابها (عينة الشاهد)، ازدادت كمية الأحماض الدهنية المشبعة والأحادية عدم التشبع بشكل تدريجي، بينما أظهرت الأحماض الدهنية المتعددة عدم التشبع انخفاضاً ملحوظاً بعد خمسة أسابيع من التخزين في الفرن عند درجة حرارة 65 م° ولكن امتازت كافة المعاملات بمعدل زيادة في الأحماض الدهنية المشبعة والأحادية عدم التشبع أقل مما هو عليه في العينة الشاهد في حين كان معدل الانخفاض في الأحماض الدهنية المتعددة عدم الإشباع أقل مما هو عليه في العينة الشاهد.

وقد بينت نتائجنا تفوق مستخلص إكليل الجبل بتركيز 2000 ppm على كافة المعاملات الأخرى حيث حافظ على أكبر كمية من الأحماض الدهنية المتعددة عدم الإشباع وترافق ذلك مع أقل زيادة في نسب الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع والمشبعة خلال الأسابيع الأولى والثالث والخامس من عملية التخزين في الفرن.

في حين لوحظ أكبر انخفاض في نسب الأحماض الدهنية المتعددة عدم الإشباع لمستخلص المليسة الزيتي بتركيز 2% والذي ترافق مع أكبر زيادة في نسب الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع والمشبعة خلال الأسابيع الأولى والثالث والخامس من عملية التخزين في الفرن .

يلاحظ من الجدول (8) أنه في نهاية عملية التخزين في الأسبوع الخامس تم تسجيل أفضل تأثير في الحد من تفكك الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع (مقارنة بعينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل (RO2) متبوعاً بـ (RO1).

كما تشير النتائج إلى تفوق مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية بالمقارنة مع BHA حيث حافظت على نسبة أكبر من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع متبوعاً بمستخلص المليسة ML2 ثم بمستخلص إكليل الجبل الزيتي RO2 % فمستخلص المليسة ML1 ليتبعاً بمستخلص المليسة الزيتي ML2 % .

كما تم تسجيل أفضل تأثير في الحد من ارتفاع نسبة الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع (مقارنة بعينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل (RO2) متبوعاً بـ (RO1).

و تشير النتائج إلى تفوق مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية بالمقارنة مع BHA بينما لم يظهر مستخلص المليسة ML 2 فروق معنوية لدى مقارنته مع BHA من ناحية أخرى، تم تسجيل تأثير

ضعيف في الحد من ارتفاع نسبة الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع لكل من مستخلص إكليل الجبل RO2 % ومستخلص المليسة ML1 اللذين لم تظهر بينهما فروق معنوية ليتبعاً بمستخلص المليسة الزيتي ML2 %.

و تم تسجيل أفضل تأثير في الحد من ارتفاع نسبة الأحماض الدهنية المشبعة (مقارنة بعينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل (RO2) متبوعاً بـ (RO1) كما تشير النتائج إلى تفوق مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية من حيث التأثير بالمقارنة مع BHA و مستخلص المليسة ML2 اللذين لم تظهر بينهما فروق معنوية.

من ناحية أخرى، تم تسجيل تأثير ضعيف في الحد من ارتفاع نسبة الأحماض الدهنية المشبعة لمستخلص إكليل الجبل RO2 % ليتبعاً بمستخلص المليسة ML1 ومستخلص المليسة الزيتي ML2 % اللذين لم تظهر بينهما فروق معنوية.

والتحليل الإحصائي يؤكد على وجود فروق معنوية في متوسطات النسب المئوية للأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع، عديدة عدم التشبع، المشبعة لكافة العينات على مستوى ثقة ($P < 5\%$). تعتبر أكسدة وبلمرة الأحماض الدهنية المتعددة عدم الإشباع الأسباب الرئيسية لانخفاض نسبها وتحطمها في الزيوت النباتية خلال العمليات الحرارية (Warner, 2009)، وغالباً ما يترافق هذا الانخفاض في نسب الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع مع زيادة نسبية في كمية الأحماض الدهنية المشبعة لدى تعرض الزيوت للحرارة (Velasco et al., 2004).

وهذا يدل على إمكانية التخفيف من تفكك الأحماض الدهنية غير المشبعة والتقليل من تفاعلات الأكسدة باستخدام مضادات الأكسدة الموجودة في نباتي إكليل الجبل و المليسة وخاصة المركبات الفينولية والتي لها دور جيد في منع تفكك الأحماض الدهنية غير المشبعة (Ruhollah et al., 2017). (Mohamadi et al., 2014).

7-4: التقييم الحسي :

يبين الجدول رقم (9) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة للزيت في الخصائص الحسية (اللون، الطعم، الرائحة، القبول العام) لعينات البطاطا المقلية فيه. يلاحظ من الجدول أن العينة B أثرت معنوياً على مستوى ثقة $p < 0.05$ في كل من اللون والطعم لرقائق البطاطا. في حين لم يلاحظ وجود أي فروق معنوية من حيث الرائحة بين العينة B والعينة C، وحصلت العينة B على أفضل تقييم من حيث المؤشرات المدروسة. وكان القبول العام متفوقاً معنوياً على مستوى ثقة $p < 0.05$ للعينة B عند مقارنتها مع معاملة A و C بقيمة بلغت 8.1 .

الجدول رقم (9): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة للزيت في الخصائص الحسية لعينات البطاطا المقلية.

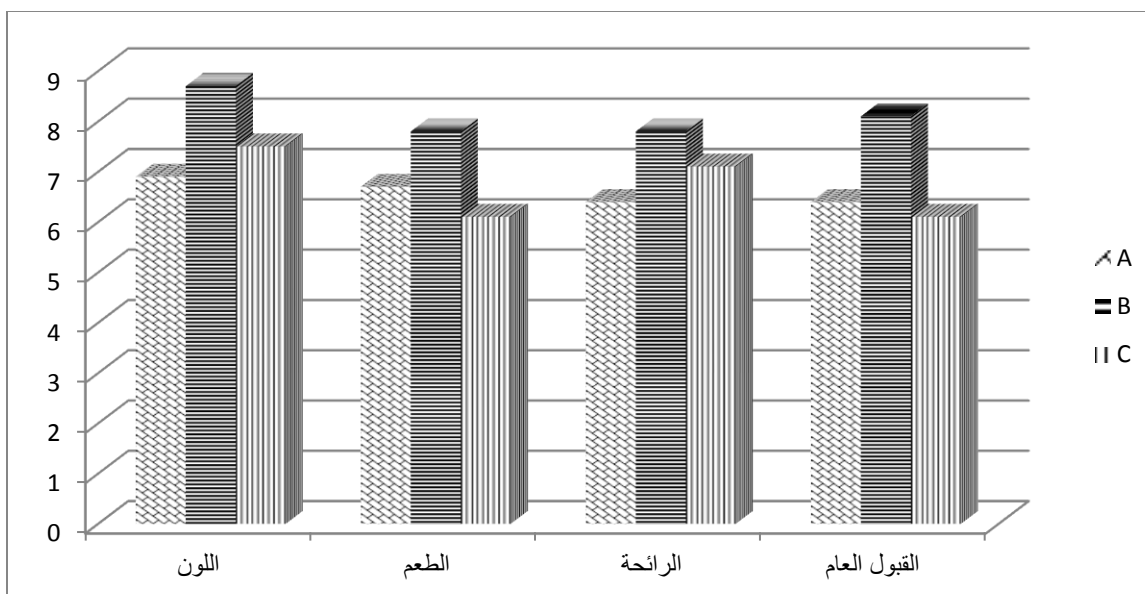
المعاملة	اللون	الطعم	الرائحة	القبول العام
A	6.9 ^a	6.7 ^a	6.4 ^a	6.4 ^a
B	8.7 ^b	7.8 ^b	7.8 ^b	8.1 ^b
C	7.5 ^a	6.1 ^a	7.1 ^{ab}	6.1 ^a

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

حيث:

A : عينات البطاطا التي تم قليها بالزيت دون أي B : عينات البطاطا التي تم قليها بالزيت مضاف له C : عينات البطاطا التي تم قليها بالزيت مضاف له إضافات (الشاهد) مستخلص إكليل جبل جاف بتركيز 1000 ppm مستخلص إكليل جبل جاف بتركيز 2000 ppm

يتشكل لون ونكهة رقائق البطاطا المقلية بشكل رئيسي عن طريق تفاعل ميلارد. ويبدو أن إكليل الجبل كمضاد للأكسدة لا يتوقف دوره عند الحد من الأكسدة فقط ولكن أيضاً في عرقلة تفاعل ميلارد بشكل غير مباشر حيث يساهم في تقليل اللون الداكن لرقائق البطاطا أثناء القلي . فعندما يتم استخدام أصناف من البطاطا ذات محتوى مرتفع من السكريات الحرة، يُلاحظ ظهور لون داكن لرقائق البطاطا أثناء القلي ويعود ذلك بشكل رئيسي إلى التفاعل بين السكريات الحرة والأحماض الأمينية (تفاعل ميلارد) وهذه النقطة ذات أهمية كبيرة في صناعة رقائق البطاطا المقلية حيث من الممكن الحد من ظهور اللون الداكن عن طريق استخدام مواد غنية بمضادات الأكسدة كإكليل الجبل أثناء عملية القلي (Lalas and Dourtoglou.,2003)



الشكل (11): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل الإيثانولية الجافة للزيت في الخصائص الحسية لعينات البطاطا المقلية فيه.

A : عينات البطاطا التي تم قليها بالزيت دون أي : عينات البطاطا التي تم قليها بالزيت مضاف له C : عينات البطاطا التي تم قليها بالزيت مضاف له إضافات (الشاهد) مستخلص إكليل جبل جاف بتركيز 1000 ppm مستخلص إكليل جبل جاف بتركيز 2000 ppm

يلاحظ من الشكل (11) تفوق العينة B على العينتين A و C من حيث كافة الخصائص الحسية المدروسة (اللون، الطعم، الرائحة، القبول العام) وقد لوحظ ظهور طعم مر خفيف في العينة C الأمر الذي يعزى لارتفاع التركيز المضاف من إكليل الجبل للزيت. و قد اتفقت هذه النتائج مع نتائج (Saoudi et al., 2016) حيث ساعدت إضافة إكليل الجبل للزيت فول الصويا المستخدم بقلي رقائق البطاطا ليس فقط في الحفاظ على جودة الزيت، ولكن أيضاً بتحسين الخصائص الحسية لرقائق البطاطا و زيادة قبولها لدى المستهلكين.

الاستنتاجات

1. تفوق مستخلص إكليل الجبل الإيتانولي الجاف على مستخلص المليسة من حيث محتوى الفينولات الكلية بقيمة بلغت 34.26 ملغ/غرام مستخلص جاف إكليل الجبل مقابل 27.33 ملغ/غ مادة جافة مليسة.
2. ارتفعت قيمة النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة للمستخلص الإيتانولي الجاف لإكليل الجبل مقارنة بمستخلص المليسة.
3. ساهمت مستخلصات إكليل الجبل والمليسة في زيادة ثباتية زيت فول الصويا المضافة له خلال فترة التخزين في الفرن مقارنة بعينة الشاهد (دون أي إضافات) وذلك من خلال المؤشرات الكيميائية المدروسة .
4. تفوّقت مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة في الحد من ارتفاع رقم البيروكسيد عند مقارنتها مع مستخلصات المليسة و BHA خلال فترة التخزين في الفرن.
5. انخفضت قيمة الحموضة الحرة (% كحمض أوليك) بوجود مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة لدى مقارنتها بالمستخلصات الأخرى خلال فترة التخزين بالفرن.
6. تفوّقت مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة في الحد من ارتفاع النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية في الزيت عند مقارنتها مع مستخلصات المليسة و BHA خلال فترة التخزين في الفرن
7. تفوّقت مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة في الحفاظ على أعلى محتوى من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع (حمض اللينوليك وحمض اللينولينيك)، وقد ترافق بأقل زيادة ممكنة الأحماض الدهنية المشبعة (حمض الستياريك، حمض البالمتيك) والأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع (حمض الأوليك) عند مقارنته مع مستخلصات المليسة و BHA خلال فترة التخزين في الفرن.
8. ساهمت مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة بتركيز ppm1000 المضافة للزيت بتحسين الخصائص الحسية لعينات البطاطا المقلية فيه.

التوصيات

إمكانية استخدام مستخلصات إكليل الجبل الإيتانولية الجافة بتركيز ppm1000 كبديل آمنة وفعالة لمضادات الأكسدة الصناعية في حفظ الزيوت والدهون والمواد الغذائية الغنية بها وتأخير تدهور الزيت خلال التخزين الطويل.

العمل على إيجاد طريقة ملائمة للحصول على مستخلص إيتيلي جاف للمليسة من السهل تطبيقه في حفظ الزيوت والدهون والمواد الغذائية.

المراجع الأجنبية

Adel, A. M. , Mohamed ,S., Awad, M., Mohamed, F., Iryna, S.(2010). Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection. Food Chemistry,123,1019-1026.

Aladedunye, F. and R. Przybylski .(2013).Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content. Food Chemistry, 141, 2373-2378.

Andersson K. (1998). Influence of reduced oxygen concentrations on lipid oxidation in food during storage [Ph.D thesis]. Chalmers Reproservice, Sweden: Chalmers University of Technology and the Swedish Institute for Food and Biotechnology

Anwar, F., Bhanger, M. I . and Kazi , T. G. (2000). Activity of phenolic antioxidants on the storage ability of soybean cooking oil . Pakistan Journal of Biological Sciences, 1333–1335.

AOCS.(1993). Official methods and recommended practices of the American oil Chemists' Society (4th edn). Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society, ed. D. Firestone.

AOCS, (1997). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 5th ed, , Champaign, Illinois, Cd 12b-92

AOCS.(1998). Free Fatty Acid. Official Methods Ca5a-40. Official Methods of Analysis ,Sampling and Analysis of Commercial Fat and Oil.

AOCS.(1998).Peroxide Value. Official Methods Cd8–53. Official Methods of Analysis ,Sampling and Analysis of Commercial Fat and Oil.

Arceusz, A., Wesolowski , M .(2013). Quality consistency evaluation of *Melissa officinalis* L. commercial herbs by HPLC fingerprint and quantitation of selected phenolic acids . J. Pharm. Biomed. Anal,83:215-220

Arishima, T., N. Sagi, H. Mori, and K. Sato. (1991). Polymorphism of POS. I. Occurrence and Polymorphic Transformation, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68:710–715

Arnous, A., Makris, D. P., & Kefalas, P. (2002). Correlation of pigment and flavanol content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15(6), 655-665.

Asami, D., K. Hong. Y-J., Barrett, D., M. and A. E. Mitchell.(2004). Comparison of the total phenolic and ascorbic acid content of freeze-dried and air-dried marionberry, strawberry, and corn grown using conventional, organic, and sustainable agricultural practices, *J. Agric. Food Chem.* 51:1237-124

Azizkhani, M., Zandi, P., Gaiini, I., Safafar ,H. and Akhavan Attar, Z. (2006). The impact of mixture natural antioxidants on oxidative stability of margarine. *Iranian food science and nutrition.*, (2), 35-44.

Boettinger, W. J., Kattner, U. R., Moon, K. W. (2006). DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing; Metallurgy Division, Material Science and Engineering Laboratory, National Institute of Standards and Technology.

Boskou D.(1998). Frying temperatures and minor constituents of oils and fats. *GRASAS Y ACEITES*, 49 (3-4): 326-330.

Botterweck, A. A. M., Verhagen, H., Goldbohm, R. A., Kleinjans, J., & van den Brandt, P. A. (2000). Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands Cohort Study. *Food and Chemical Toxicology*, 38(7), 599-605.

Buta ,N., Popa, N., Roman, L. and Bordea ,G. (2013). The antioxidant effect of *Melissa officinalis* extract regarding the sunflower oil used in food thermal applications. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*,19(2), 276-279.

Cai, Z., Luo, Q., Sun, M. and Corke, H. (2004). Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer. *Life Sci.*, 74: 2157-2184.

Cebula, D.J. and Smith, K.W. (1991). Differential Scanning Calorimetry of Confectionery Fats. Pure Triglycerides: Effects of Cooling and Heating Rate Variation. *Ibid.* 68:591–595

Choe ,E. and Min, D.B. (2006). Mechanism and factors for edible oils oxidation. *Food and Biotechnology*, 1:104-110.

Chun, S.; Shetty, K.; Vatter, D. A.; Lin, Y.(2005). Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 2, p. 809-816.

Chung, T.W. (2004). Novel and therapeutic effect of caffeic acid and caffeic acid phenyl ester on hepatocarcinoma cells: complete regression of hepatoma growth and metastasis by dual mechanism. *FASEB Journal* 18: 1670-1681.

Coni, E., M. Di Pasquale, P. Coppolelli, and A. Bocca . (1994). Detection of Animal Fats in Butter by Differential Scanning Calorimetry: A Pilot Study, *Ibid.* 71:807–810.

Dastmalchi K., Dorman H.J.D., Oinonen P.P., Darwis Y., Laakso I., Hiltunen R. (2008): Chemical composition and *in vitro* antioxidative activity of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) extract. *LWT-Food Science and Technology*, **41**: 391–400.

Deman, J.M., Tie, F. and Deman, L .(1987). Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method . *Journal of the American Oil Chemists ' Society*, 64: 993-996

Dollimore, D. (1996). Thermal Analysis. *Analytical Chemistry Journal*. 68(10):63R–71R

EmamJomeh, Z . and Tavassoli, S. (2011). Total Phenols, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity of Methanol Extract of Rosemary (*Rosmarinusofficinalis*L.). ISSN 1992-6197 *Global Veterinaria*, **7(4)**: 337-341.

Erickson, D.R. and Erickson, M.D .(1995). Hydrogenation and base stock formulation procedures ,in partial hand book of Soybean Oils processing and utilization (ed D.R. Erickson),Aocs Press, Champaign, IL ,pp. 218-238

Fehr, W. R., Welke ,G.R., Hammond, E.G., Duvick, D.N. and cianzio, S.R. (1992). Inheritance Of reduced linoleic acid Content in soybean oil genotype A16-A17 .*Crop Sci.*,32,903-906.

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.

Frankel, E.N. (1993). In Search of Better Methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids. *Trends Food Sci. Technol.* 4:220–225.

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

Garrido, M.D., Frias, I., Diaz, C. and Hardisson, A. (1994). Concentrations of metals in vegetable edible oils. *Food Chemistry*, 50: 237-243

Ghanbari, R., Ghavami, M. and Safavar, H. (2006). The study of antioxidant activity of metanolic extract of *Rosmarinus officinalis* L. on stability of Kanola oil. *Security, Waste reduction, Innovation* 12-13 April 2006 Gorgan-Iran

Gharachorloo, M.; Ghavami, M.; Mahdiani, M.; Azizinezhad, R. (2010). The Effects of Microwave Frying on Physicochemical Properties of Frying and Sunflower Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87, 355–360.

Gordon, M.H. (1990). The mechanism of antioxidant action in vitro. In: Hudson, B.J.F. (Ed), *Food Antioxidants*. Elsevier Science Publishers, London, UK, pp 1-18.

Halliwell, B. and Gutteridge, J.M.C. (1999). *Free Radical Biology and Medicine*, 3rd edition *Annals of the New York Academy of Sciences*, 587: 181-188.

Hammond, E.G., (1991). Organization of Rapid Analysis of Lipids in Many Individual Plants, in *Modern methods of plant analysis*. New series, Vol 12, eds. H.F. Linskens and J.F. Jackson, Springer-Verlag, Berlin, pp. 321-330.

Hammond, E.G. (1992). Genetic Alteration of Food Fats and Oils, in *Fatty Acids in Foods and Their health implication*, edited by C.K. Chow, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 313-328

Harbone, J. B. (1973). *Phytochemical methods*. Chapman and Hall, London, New York. P:150-155

Harwood, g., Aparicio, R .(2000). *Hand book of olive oil .Analysis and properties*. Gathersburg Aspen . publications

Höhne, G. H., Hemminger, W. F., Flamm, H. J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*; Springer Verlag Heidelberg, New York.

Hudson, B. J. F. and Lewis, J. I. (1990). Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible oils: structural criteria for activity, *Food Chem.*, 10, 47

Hudson, B . J.F. and Gordon, M.H.(1994). Evaluation of oxidative rancidity techniques. In: Allen J. C. and Hamilton R. J. (Eds), *Rancidity in Foods*. Blackie Academic and Professional, Glasgow, pp 54-67

Ibraheem, A. A. E. and Abou-Zaid, F. O. F. (2014). utilization of natural antioxidant extracts of pomegranate peels and guava seeds in vegetable oils stability .J. Food and Dairy Sci. Vol. 5 (12): 905 - 618

Iqbal, S. and Bhangar, M.I . (2007). Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage . Food Chemistry , 100, 246-254.

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

Juarez, M. D., Osawa, C. C., Acuna, M. E., Samman, N., and Goncalves, L. A. G. (2011).Degradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods. Food Control, 22: 1920-1927.

Javanmardi , J., Stushnoff , C., Locke, E., Vivanco, M. (2003). Antioxidant activity and total phenolic content of Iranian *Ocimum* accessions. Food Chemistry, **83**:547–550.

Khan, M. A. and F. Shahidi.(2001). Effects of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of borage and evening primrose triacylglycerols. Food Chemistry. 75 (4): 431-437

khetouta m., (1987). Comment se soigner par les plantesmédicinales .Edition Marocaines et internationales .Tanger.113p

Khokhar, S. and Owusu Apenten, RK . (2003). Iron binding characteristics of phenolic compounds: some tentative structure activity relations. Food Chem. 81: 133-140.

Kiralan, M., Bayrak, A., and Calikoglu, E.(2008). Effect of Nigella Seed Extract on Oxidative Stability of Refined sunflower oil.Asian Journal of Chemistry, 20, (5), 3313-3318.

Knowlton, S., Kostows, C, M. and Kelly, E.F.(1999).Functional performance genetically modified hight stearic soybean 90th American Oil Chemists' Society Meeting Abstract 90 , orland ,FL,. Aocs Press, Champaign, Illinois, S30.

Lalas , S. and Dourtoglou, V. (2003) .Use of Rosemary Extract in Preventing Oxidation During Deep-Fat Frying of Potato Chips. JAOCS. 80, 579–583 .

Laandrault, N., Pouchert, P., Ravel, P., Gase, F., Cros, G., & Teissedro, P.-L. (2001). Antioxidant activities and phenolic level of French wines from different varieties and vintages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3341–3343

Lawless, H. T., and Heymann, H. (1999). Sensory evaluation of food principle and practices, Chapman Hall Food Science. Springer. U.S.A.

Lee, K. W., Kim, Y. J., Lee, H. J., & Lee, C. Y. (2003). Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(25), 7292-7295.

Liu, K. (1999). Soy oil modification: products and application. *Inform*, 10, 868-878.

Mahuya, B., Runu, C. and Utpal, R. (2008). Antioxidant activity of natural plant sources in dairy dessert (Sandesh) under thermal treatment. *LWT*, 41, 816– 825.

Malcolmson, L. J., Vaisey-Genser, M., Przybylski, R., Ryland, D., Eskin, N.A.M. and Armstrong, L., (1996). Characterization of stored regular and low-linolenic canola oils at different levels of consumer acceptance. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 1153-1160

Márquez-Ruíz, G. and Dobarganes, M.C. (2005). Analysis of non-volatile lipid oxidation compounds by high-performance size-exclusion chromatography. In: *Analysis of Lipid Oxidation*. pp. 40-69 (ed. by A. Kamal-Eldin and J. Pokorny, AOCS Press, USA)

Márquez-Ruíz G. and Dobarganes, M.C. (2006). 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. by M.D. Erickson. AOCS Press, USA)

Martin-Polvillo, M., Marquez-Ruiz, G. and Dobarganes, MC. (2004). Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *J Am Oil Chem Soc* 81:577–83

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 .

Menard, K.P., R. Rogers, and K. Huff . (1994). Prediction of SFI Values by Differential Scanning Calorimetry [Abstract], *INFORM* 5:523 .

Meyer, A.S., Donovan, J.L., Pearson, D.A., Waterhouse, A.L. and Frankel, E.N. (1998). Fruit hydroxycinnamic acids inhibit low density lipoprotein oxidation *in vitro*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 46: 1783-87.

Min, DB., Callison, AL., Lee, HO.(2003). Singlet oxygen oxidation for 2-pentylfuran and 2- pentenylfuran formation in soybean oil. J Food Sci 68:1175–8.

Mohamadi, S., Kiarostami, Kh., Nazem Bokaii, Z. (2014).The Study of antioxidant property of metanolic extracts of *Melissa officinalis* L. and *Salvia officinalis* L. on stability of soybean oil. Journal of Agroalimentary Processes and Technologies , 20(4), 293-297

Molyneux,P.(2004). The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl for Estimating antioxidant activity. *J. Sci. Tech.*26,211-219.

Muik, B., Lendle, B., Molina –Diaz, A. and Ayora Canada, M. J .(2005). Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier Transform Raman Spectroscopy. Chemistry and physics of lipids 134:173-182.

Namiki, M. (1990). Antioxidants and anti mutagens in food .critical reviews in food science and nutrition.. 29:273-300

Nawar, W. W.(1985) . Lipids. In Food Chemistry, ^{2nd}Edition, revised and expanded Marcel Dekker, Inc.: New York,; pp 205-213.

Naz, S., Siddiqi, R., Sheikh, H. and Sayeed, S.A. (2005). Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep frying. *Food Res Int*, 38, 127–134.

Neff, W.E. and EL-agaimy, M.(1996). Effect of linoleic acid position III triacylglycerols on their oxidative stability. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 29: 772-775

Neff, W. E . and List, G. R .(1999). Oxidative stability of natural and randomized high palmitic acid and high stearic acid oil from genetically modified soybean varieties. J.Am. oil chemistry .Soc.,64 ,1341-1347

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

O'brien, R.D. (1998). Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania

Ojijo, N.K.O., Kesselman, E., Shuster, V., Eichler, S., Eger, S., Neeman, I., and Shimoni, E.(2004). Changes in microstructural, thermal and rheological properties of olive oil/monoglyceride networks during storage. *Food Research International*, Vol. 37., pp. 385-393.

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.

Peterson, D.M., Emmons, Ch. L. and Hibbs, A. H. (2001). Phenolic antioxidants and antioxidant activity in pearling fractions of oat groats. *Journal of Cereal Science*, 33: 97–103.

Pratt, D.E. (1996). Antioxidants: Technical and Regulatory Considerations, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* 3:523–545 .

Przybylski, T. and Eskin, NAM . (1988). A comparative study on the effectiveness of nitrogen or carbon dioxide flushing in preventing oxidation during the heating of oil. *J Am Oil Chem Soc* 65:629–33.

Ranjbar, N , E., Sadeghi, A., Ghorbani, M., and Kashaninejad, M . (2014). Antioxidant Properties of Individual vs. Combined Extracts of Rosemary Leaves and Oak Fruit . *J. Agr. Sci. Tech.*, 16: 1575-1586

Reblova, Z.; Kudrnova, J.; Trojakova, L.; Pokorny, J.(1999) Effect of Rosemary Extracts on the Stabilization of Frying Oil During Deep Fat Frying. *Journal of Food Lipids*. 6, 13–23.

Rehman, Z. (2006). Citrus peel extract – A natural source of antioxidant. *Food Chemistry* 99, 450–454.

Reske, J., Siebrecht, A. and Hazebork ,g.(1997).Triacylglycerol composition and structure in genetically modified soybean and sunflower oils .*J.Am. oil chemistry .Soc.*,74 ,989-998

Rhim, J. W., Xi, Y., Jeong, W. C., Ham, K. S., Chung, H. S., and Kim, E. S. (2009). Effect of Drying Methods on Antioxidant Activity of Jiwhang (*Rehmannia glutinosa*). *Food Sci. Biotech.*, **18**: 1464-1469

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

Rossell, J. B. (1992). Measuring resistance to oxidative rancidity. *Lipid Technology*, 4:39-44

Ruhollah. S., Saber. J& Mahdi .G . (2017). Thermoxidative stability of soybean oil by natural extracted antioxidants from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). *International Journal of Food Properties*, 20:2, 436-446.

Saoudi. S., Chammem. N., Sifaoui. I ., Bouassida-Beji. M., Ignacio, A. and Jiménez Isabel, L.(2016). Influence of Tunisian aromatic plants on the prevention of oxidation in soybean oil under heating and frying conditions . *Food Chemistry* , 212 : 503–511.

Sarkar, A ., Golay, P.-A ., Acquistapace, S. and Craft, B.D. (2015). Increasing the oxidative stability of soybean oil through fortification with antioxidants. *International Journal of Food Science & Technology*, 50(3), 666–673.

Sasse, A., Colindres, P. and 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.

Schaich, K. M.(2005). Lipid oxidation: theoretical aspects. In *Bailey's industrial oil and fat products (6th Edition)*, Shahidi, F., Ed. John Wiley & Sons, Inc.: New York, pp 269-355.

Shahidi, F. and Wansaundara .P.(1992). Phenolic antioxidants. *Critical reviews in food science and nutrition*, 32 (1): 67-103.

Shahidi, F., & Wanasundara, U. N. (1997). Measurement of lipid oxidation and evaluation of antioxidant activity. In F. Shahidi (Ed.), *Natural antioxidants, chemistry, health effects and applications* (pp. 1–10). IL, USA: AOCS Press Champaign

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.

Shariatifar, N., Jahed, R. G ., Tooryan , F., Rezaei, M .(2014) . Stabilization of Soybean oil by Rosmarinus officinalis L. extracts during accelerated storage. *International Journal of Pharm Tech Research* ,6, 1724-1730.

Shen, N., Fehr, W., White, p. and gonson, L.(1997). Oxidative stability of soybean oil with elevated palmitic acid and reduced linolenic acid content. *J. Am. oil chemistry Soc.*,74, 299-302.

Shmulovich, V.G. (1994). Interrelation of Contents of Unsaturated Fatty Acids and Vitamin E in Food Product Lipids, *Appl. Biochem. Micro.* 30:547-551

Shui, G. H., & Leong, L. P. (2004). Analysis of polyphenolic antioxidants in star fruit using liquid chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1022**, 67–75

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

Smouse, T.H. (1995). Factors affecting oil quality and stability. In: Warner, K. and Eskin, N.A.M. (Eds), *Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-containing Foods*, AOCS Press, Champaign, Illinois, pp 17-36

Strlič, M., Cigič, I.K., Možir, A., de Bruin, G., Kolar, J. and Cassar, M .(2011). The effect of volatile organic compounds and hypoxia on paper degradation. *Polym Degrad Stab* 96:608–615

Tan, C.P., and Cheman, Y.B. (1999). Quantitative Differential Scanning Calorimetric Analysis for Determining Total Polar Compounds in Heated Oils, *Ibid.* 76:1047–1057.

Thorat, ID., Jagtap, DD., Mohapatra, D., Joshi ,DC., Sutar, RF. and Kapdi, SS .(2013). Antioxidants, their properties, uses in food products and their legal implications. *International Journal of Food Studies*, 2 (1): 81-104.

Tian, K., & Dasgupta, P. K. (1999). Automated measurement of lipid hydroperoxides in oil and fat samples by flow injection photometry. *Analytical Chemistry*, 71(10), 2053-2058.

United States Department of Agriculture .(2017). Major Vegetable Oils: World Supply and Distribution (Commodity View) **Table 47** [<https://www.ers.usda.gov/data-products/oil-crops-yearbook.aspx>].

Valenzuela, B. A., Sanhueza, J. and Nieto, S. (2003). Antioxidantes naturales en alimentos funcionales: De la seguridad alimentaria a los beneficios en la salud. *Grasas y Aceites*, 54, 295–303.

Velasco, J., Marmesat, S. and Dobarganes, M.C. (2008). Chemistry of Frying. In: *Deep Fat Frying of Foods*, pp. 33-56 (ed. by S. Sahin and G. umnu, Taylor and Francis, USA) .

Velasco, J.; Marmesat, S.; Bordeaux, O.; Marquez-Ruiz, G.; Dobarganes, C. (2004). Formation and Evolution of Monoepoxy Fatty Acids in Thermoxidized Olive and Sunflower Oils and Quantitation in Used Frying Oils from Restaurants and Fried-Food Outlets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* . 52, 4438–4443.

Viljanen, K., Sundberg, s., Ohshima, T., Heinonen, M . (2002). Carotenoid as antioxidants to prevent photooxidation .*European journal of lipid science and technology* 104: 356-359.

Wada, L and Ou, B. (2002). Antioxidant and phenolic content of Oregon caneberries. *J. Agri. Food Chem.* 54: 3495-3500

Wan, P.J.(1995). Accelerated stability methods. In: Warner, K. and Eskin, N.A.M. (Eds), *Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat containing Foods*, AOCS Press, Champaign, Illinois, pp 179-189

Wang, W., Wu, N., Zu, Y.G., Fu, Y.J.(2008). Antioxidative activity of *Rosmarinus Officinalis*. Essential oil compared to its main components. *Food Chem.* 108(3),1019-1022.

Warner, K . and Frankel, E.N. (1985). Flavor stability of soybean oil based on induction periods for the formation of volatile compounds by gas chromatography. *Journal of the American Oil Chemists ' Society*, 62: 100-103

Warner, K.(2009). Oxidative and Flavor Stability of Tortilla Chips Fried in Expeller Pressed Low Linolenic Acid Soybean Oil. *Journal of Food Lipids*. 16, 133–147.

Willet, W.C. and Ascherio, A .(1994). Trans fatty acids: are the effects only marginal. *Am J Public Health* 84:722–724

Wilson, R . F.(1999). Alternative to genetically modified soybean-the better bean initiative
Lipid techno.,10,107-110.

Wolf, R. F. and knowlton,S.(1999).Edible applications of hight oleic soybean oil,90th
American Oil Chemists' Society Meeting Abstract 90 , Aocs Press, Champaign, Illinois,
S24.

Yanishlievae, NV., Marinova, EM., Marekov, IN. and Gordon, MH. (1997) The effect
of an ethanol extract from saturejae hortensis L. on the stsbility of sun flower oil at frying
temperatrure Journal of the science Food and agriculture 74,524-530.

Yanishlievae, NV. and Marinova, EM.(1998). Activity and mechanisms of action of
natural antioxidants in lipid Recent research development in oil chemistry 2,1-14

Zhang, Y., L. Yang, Y. Zu, X. Chen, F. Wang and F. Liu (2010). Oxidative stability of
sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during
accelerated storage. Food Chemistry, 118, 656-662.