جامعه حماه
كليه الصيدله
كيمياء الأغذيه و مراقبتها

عبدالكريم مغمومه

المضافات الغذائية

المحاضره (7)

مقدمة تاريخية:

- الفراعنة استخدموا ملونات ونكهات غذائية
- الرومان استخدموا نترات البوتاسيوم وبعض أنواع التوابل والملونات أثناء حفظ بعض الأغذية أولتحسين مظهرها
- معظم الطباخين استخدموا مغلظات قوام لتحضير الصلصات
- البحث دائماً عن طرق لحفظ المحصول حتى بدء الموسم القادم

ال 50 سنة الأخيرة: تطور علمي وتقدم تقني متزايد في عالم الصناعات الغذائية

النتيجة: **زيادة وتنوع المواد المضافة**

تعريف المضاف الغذائي:

(وفق دستور الأغذية)

هو كل مادة **غير مستهلكة عادة كسلعة غذائية لوحدها** ، **وغير مستعملة كمكون أساسي** في السلعة الغذائية، هذه المادة يمكن أن تكون **ذات قيمة غذائية أو لا تكون** ، والتي تكون إضافتها للمادة الغذائية بهدف تقني أو لتحسين استساغتها من قبل المستهلك خلال أحد مراحل التصنيع أو التحضير والمعالجة أو خلال مراحل التوضيب والتعبئة أو النقل والتخزين للمنتج الغذائي، محدثاً تغييراً مباشراً لخصائص المنتج الغذائي بحيث لا تشمل هذه الإضافة الملوثات أو المواد التي تضاف بغية تحسين أو المحافظة على خصائص القيمة الغذائية للمنتج.

مادة غير مستهلكة كسلعة غذائية لوحدها:

- ✓ حمض الليمون
- ✓ أحمر الشوندر
- ✓ البكتين

لا يمكن استهلاكها كمواد غذائية لوحدها

غير مستعملة كمكون أساسي للسلعة الغذائية:

المقصود بالمكون الأساسي هو المادة التي لابد منها للحصول على السلعة الغذائية، والتي تبقى في المنتج النهائي أيضاً إما على شكلها الأولي أو بشكل معدل ومختلف

- ✓ الطحين هو مكون أساسي لصناعة البسكويت
- ✓ السكر هو مكون أساسي لصناعة المربيات أو الشرابات

في حين أن

- ❖ حمض الأسكوربيك هو مادة مضافة للبسكويت كمانع أكسدة
- ❖ البكتين يستخدم كمضاف للمربى للحصول على جيليه

ذو قيمة غذائية أم لا:

يستخدم الليسيتين كعامل استحلاب لكثير من الأغذية وهو ذو قيمة غذائية

أما التارترازين فيستعمل كملون وهو لا يعطي أي فائدة تغذوية

مهما كان مصدر المضاف:

- (طبيعي أو صناعي)
- أو قيمته الغذائية

فإنه يصنف مع المواد المضافة بحسب الهدف من استخدامه في المنتج

كيف نستخدم المضاف الغذائي ؟

المقدار اليومي المسموح به : ADI (Acceptable Daily Intake)

كمية الغذاء أو الشراب والتي يمكن تناولها يوميا مدى الحياة دون خطر

يعبر عنها وزنياً: مغ / كغ من وزن جسم الإنسان

(يقدر عل أساس متوسط وزن الجسم 60كغ)

يتم تحديد المقدار الأعلى الذي لايسبب أي ضرر للأكثر حيوانات التجربة حساسية للمركب، ثم يتم تقسيم المقدار على 100(هامش أمان) للحصول على الـ ADI

لماذا هامش الأمان ؟

1. لأن تجارب تقدير المقدار الذي لايسبب ضرر تجري على الحيوانات وليس على الإنسان.

2. لأن الدراسة تتم على عدد محدود من حيوانات التجربة ولأنواع محددة، في حين أنه سيتم السماح باستعمال المركب لجميع أفراد البشر (أطفال ومسنين، حوامل ومرضعات...)

- يمكن مراجعة الـ ADI عند الحاجة (تغيير في العادات الاستهلاكية)

تشريعات السوق الأوربية المشتركة:

اللائحة الموجبة E:

تضم لائحة المواد المضافة المسموح استخدامها ونسب استخدامها في الأغذية (بعد التأكد من عدم سميتها بالمقادير الواردة لكل مضاف)

شجرة الأمان

التشريعات السورية

1994 تم تشكيل لجنة وطنية لوضع مواصفات للمواد المضافة المسموح استخدامها في سورية:

هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية

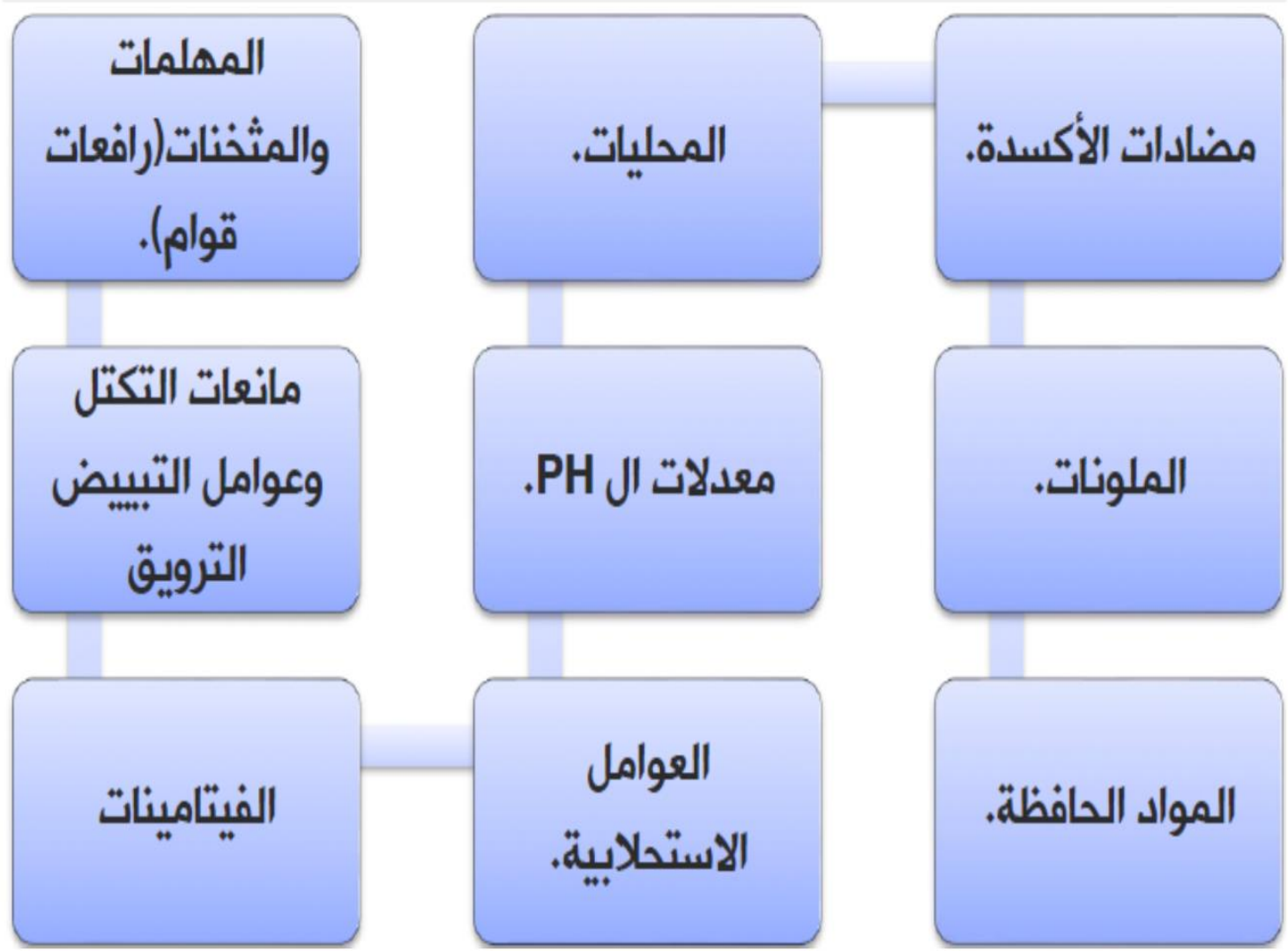
Syrian Arab Standards and Metrology Organization

www.sasmo.org

- مواصفة قياسية للملونات الغذائية
- مواصفة قياسية للمواد الحافظة الغذائية
- مواصفة قياسية لمانعات الأكسدة الغذائية

- تم تعديل مواصفة الملونات عام 2005
- تم تعديل مواصفة المواد الحافظة عام 2006-2007

أنواع المضافات الغذائية



تصنيف المضافات الغذائية

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

- 100 - 181 ترمز للملونات. Colourings
- 200 - 285 المواد الحافظة. Preservatives
- 300 - 340 مضادات الأكسدة. Antioxidants
- 400 - 499 محسنات قوام و مواد استحلاب. Thickeners / Emulsifiers
- 550 - 572 عناصر مقاومة للتكتل. Anti -caking Agent
- 600 - 650 محسنات النكهة. Flavour Enhancers
- 900 - 910 عناصر ملمعة. Glazing Agents
- 950 - 970 محليات Sweeteners ومواد أخرى

مضادات الأكسدة Antioxidants

A. تعريف عملية الأكسدة

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

B. تأثيرات الأكسدة على المادة الدسمة:

1. تغير الخصائص الحسّية:
   - ظهور الرائحة الزنخة Rancid أو النكهة غير المستحبة. off flavor
   - تغير اللون والقوام.
   - عدم تقبّل المستهلك.
   - الخسارة الاقتصادية.
2. فقدان الجودة التغذوية:
   - خسارة الحموض الدسمة الأساسية 3ω و. 6ω
   - خسارة الفيتامينات.
3. المخاطر الصحية:

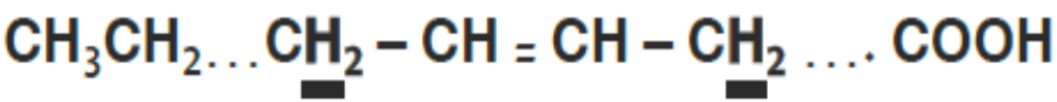
- بعض نواتج الأكسدة مضرة بالصحة (ألدهيدات-كيتونات-هيدروكربونات.)
- قد تسبب تأخر النمو.
- و أمراض القلب والأوعية

أكثر الأغذية تعرّضاً للأكسدة هي الدسم والأغذية التي تحتوي روابط مضاعفة، فكلّما ازداد عدد الروابط المضاعفة كانت قابلية أكسدة المادة أكبر، ω3 و ω6 يحويان روابط مضاعفة وبالتالي هما عرضة للتأكسد و الخرب ولذلك يكون حفظ الزيوت أصعب من حفظ الدهون، لأن الزيوت غنيّة بالروابط غير المشبعة، المسؤولة أصلاً عن وجودها في شكل السائل.

C. مراحل عملية الأكسدة

1. المرحلة الأولى – مرحلة البدء Initiation :

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



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

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

$$RH \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$$

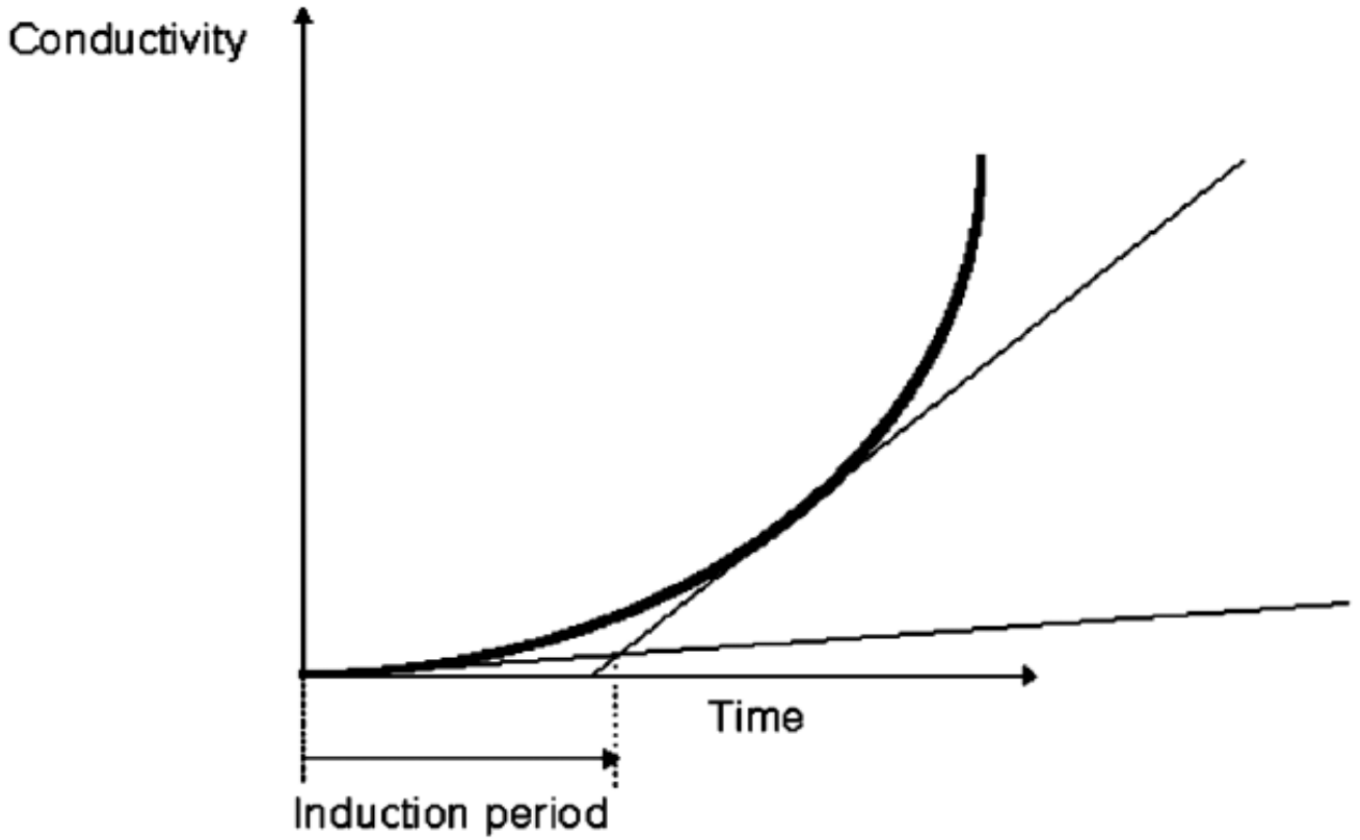
ولكن ما العوامل التي تحفز اقتلاع الهيدروجين من الحمض الدسم؟

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

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

تدعى الفترة اللازمة للوصول إلى عتبة مرحلة الانتشار فترة التحريض أو فترة الحثّ

لا تظهر علامات حسية تدل على المرحلة الأولى من الأكسدة (طعم- رائحة كريهة)



2. المرحلة الثانية – مرحلة الانتشار: Propagation

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

(فوق أكسيد)

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + R_1H \longrightarrow ROOH + R_1^{\bullet} \qquad (*)$$

Peroxy radical — Hydroperoxide (فوق أكسيد)

كما أن ROOH ممكن أن يتفكك بطريقتين إما:

$$ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + OH$$

$$RO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROH + R^{\bullet}$$

RO• فعال

أو

$$ROOH \longrightarrow ROO^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

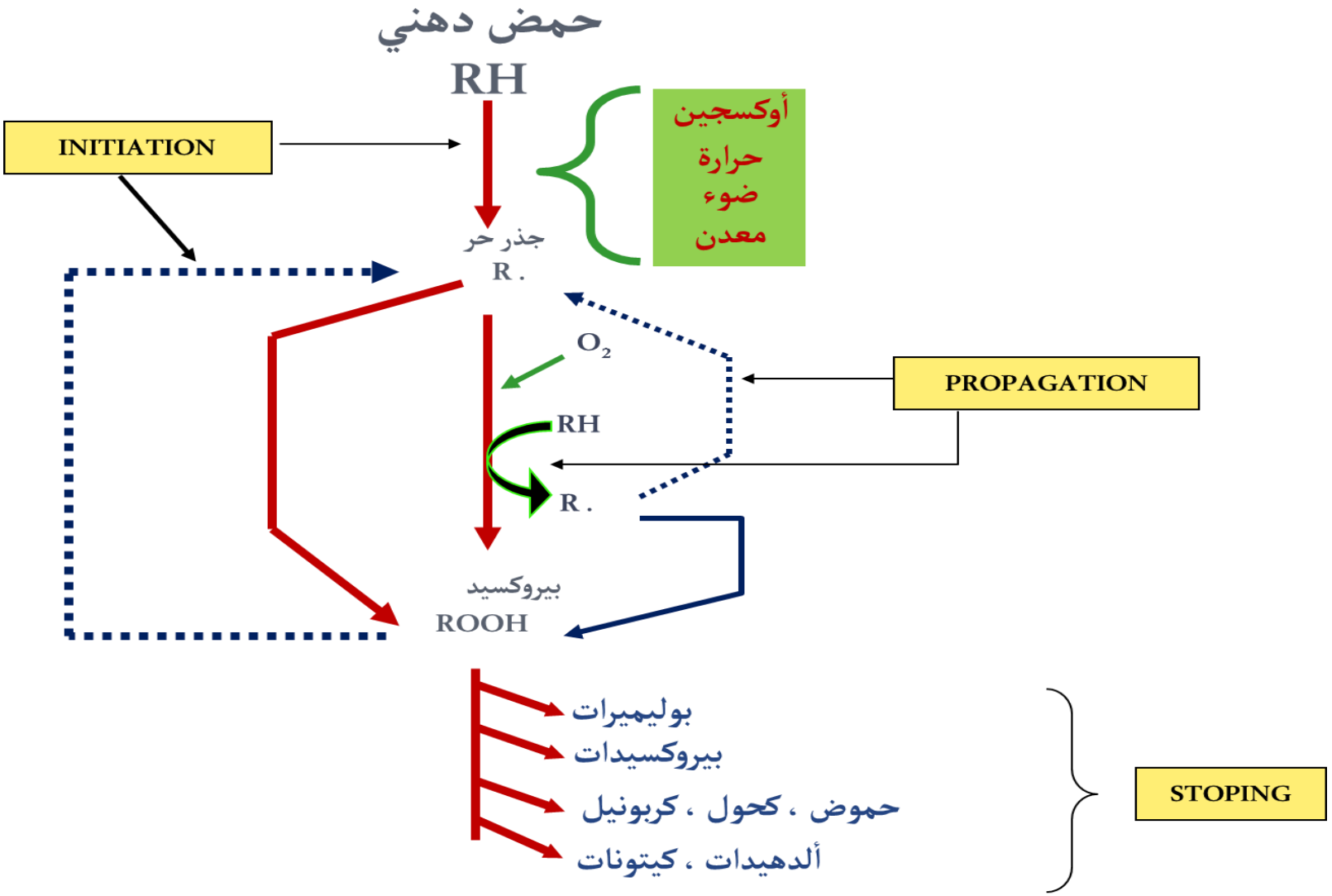
ROO• فعال

وهكذا...

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

3. المرحلة الثالثة – مرحلة الإنهاء: Termination

يتشكّل في هذه المرحلة مركبات ثابتة حيث تنفد مصادر بدء التفاعلات السابقة(الحموض الدسمة)، تتفكك في هذه المرحلة الهيدروبيروكسيدات المتشكلة في مرحلة الانتشار



العوامل الداخلية المؤثرة بعملية الأكسدة

ونقصد بها العوامل المتعلقة بالمادة الدسمة المتأكسدة بحد ذاتها

1. عدد الروابط المضاعفة.

فكلما ازداد عدد الروابط المضاعفة في الحمض الدسم كانت سرعة الأكسدة أكبر، تم الاصطلاح على أن سرعة أكسدة حمض السيتاريك 18:0C تساوي1 ، وعليه فقد تم قياس سرعة أكسدة الحموض الدسمة الأخرى، فمثلاً تبلغ سرعة أكسدة حمض الزيت 100(C18:1)، أي أنه يتأكسد أسرع بمئة مرة من حمض الستياريك.

-يبين الجدول سرعات أكسدة بعض الحموض الدسمة:

الحمض الدسم	سرعة تفاعل الأكسدة
C18:0	1
C:18:1, Δ9	100
C18:2, Δ9,12	1200
C18:3Δ9, 12, 15	2500

لاحظ أن مجرد وجود رابط مضاعف واحد فقط □ أدى إلى تضاعف سرعة التفاعل 100 مرة، وأن وجود اثنين فقط أدى إلى تضاعفها 1200 مرة، فلك أن تتخيل سرعة أكسدة الحموض C20:5أوC22:6 أو غيرها.

ولكن هل تتأكسد الحموض الدسمة المشبعة؟

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

2. وجود الحموض الدسمة الحرّة:

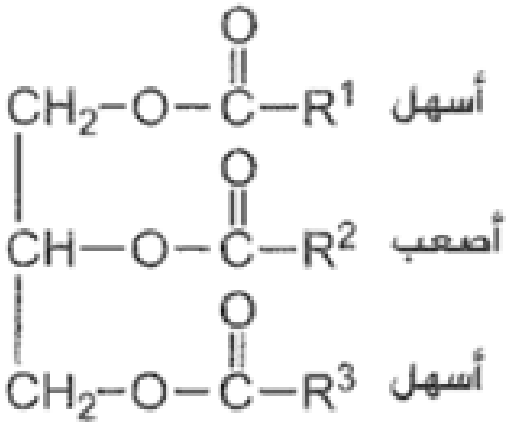
نعلم أن المادة الدسمة غالباً ما توجد بشكل ثلاثيات غليسريد(إسترات .)حينما تكون المادة الدسمة بشكل حموض دسمة حرّة فإن أكسدتها تكون أسهل من كونها بشكل ثلاثيات غليسريد.

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

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

3. موضع الحمض الدسم في ثلاثي الغليسريد:

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



4. مساحة سطح التماس:

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

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

5. نوع الطعام(المادة الدسمة:)

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

6. وجود مضادات اكسدة طبيعية ضمن المادة الغذائية نفسها:

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

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

7. تناوب الروابط المضاعفة:

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

8. نمط التصاوغ:

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

العوامل الخارجية المؤثرة بعملية الأكسدة

1. الضوء و الأكسدة الضوئيةPhoto oxidation

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

2. الأنزيمات:

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

ويبقى هذا الأنزيم فعالاً بدرجة حرارة منخفضة.

3. الحرارة:

تقوم بتحريض نزع H من الحمض الدسم وتشكيل الجذر الحر.

4. المعادن:

5. فاعلية الماء: Activity of water
6. طرق المعالجة: Used methods

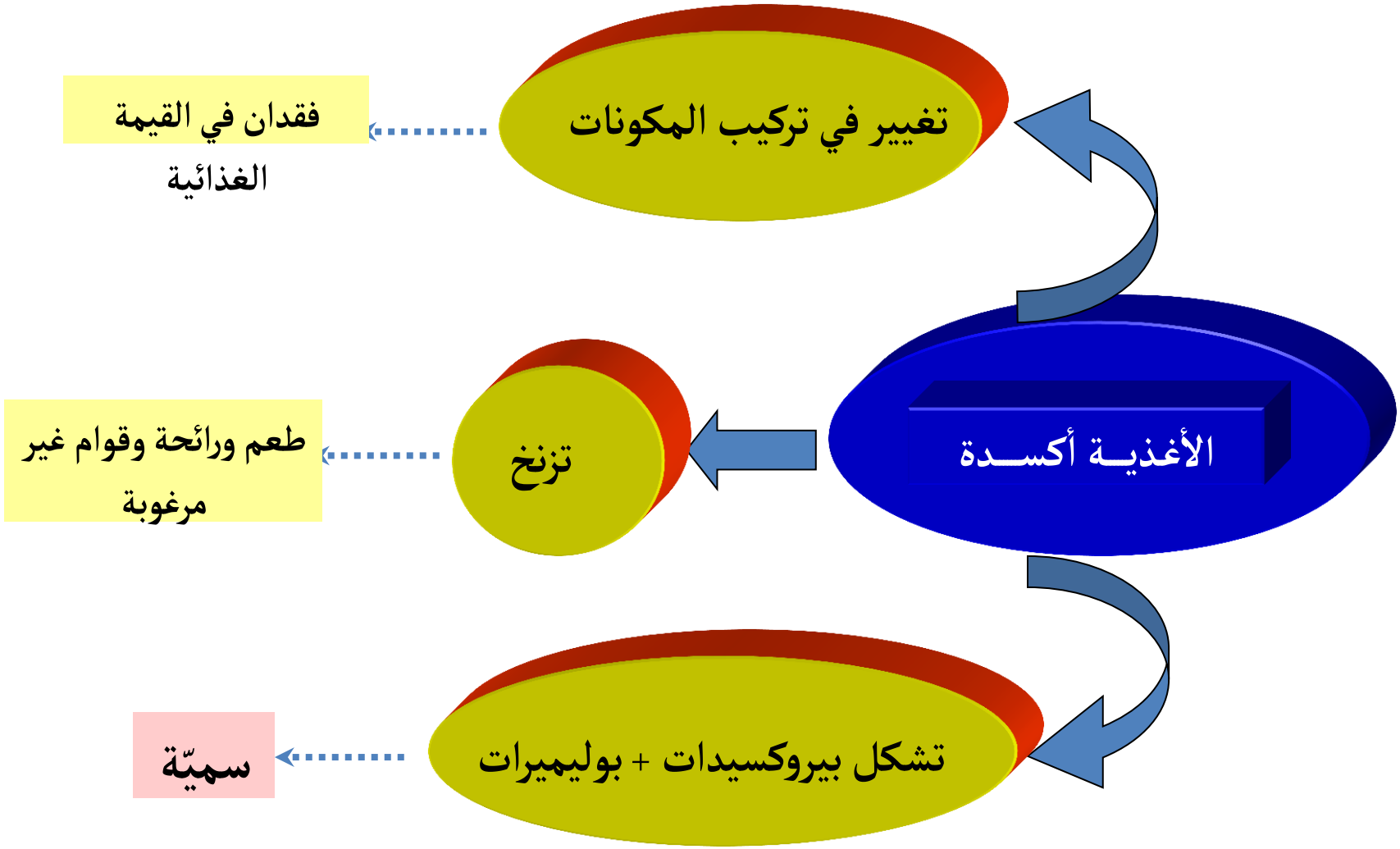
وهي تضم تفاعلات التحضير، كطحن المواد الغذائية مما يؤدي إلى زيادة سطح التماس وزياد معدل الأكسدة.

طرق كبح تفاعلات الأكسدة

- الحفظ في الظلام بعيداً عن الضوء.
- التخلص من فعل المحسسات الضوئية Elimination of photo sensitizers وذلك بالحفظ في حاويات عاتمة للضوء أو سميكة لا تمرر الضوء(كالتنك الذي يعبّأ به الزيت.)
- الحفظ في درجة حرارة منخفضة بعيد عن الضوء.
- عدم تجزئة الطعام إن لم نكن نرغب في تناوله في وقت قريب(فرم اللحوم.)
- فمثلا إذا كانت لدينا تنكة زيت فعند استعمالها يقل حجم الزيت في التنكة ويصبح الزيت عرضة للأكسدة لذلك يفضل دائماً نقل الزيت إلى عبوات أخرى صغيرة واستعمالها بشكل مستمر وسريع.
- إضافة خالبات المعادن
- التخلص من الأوكسجين بتمرير غاز خامل كالآزوت فيحل محل الأكسجين، أو بالتعبئة بالتخلية . vacuum packaging

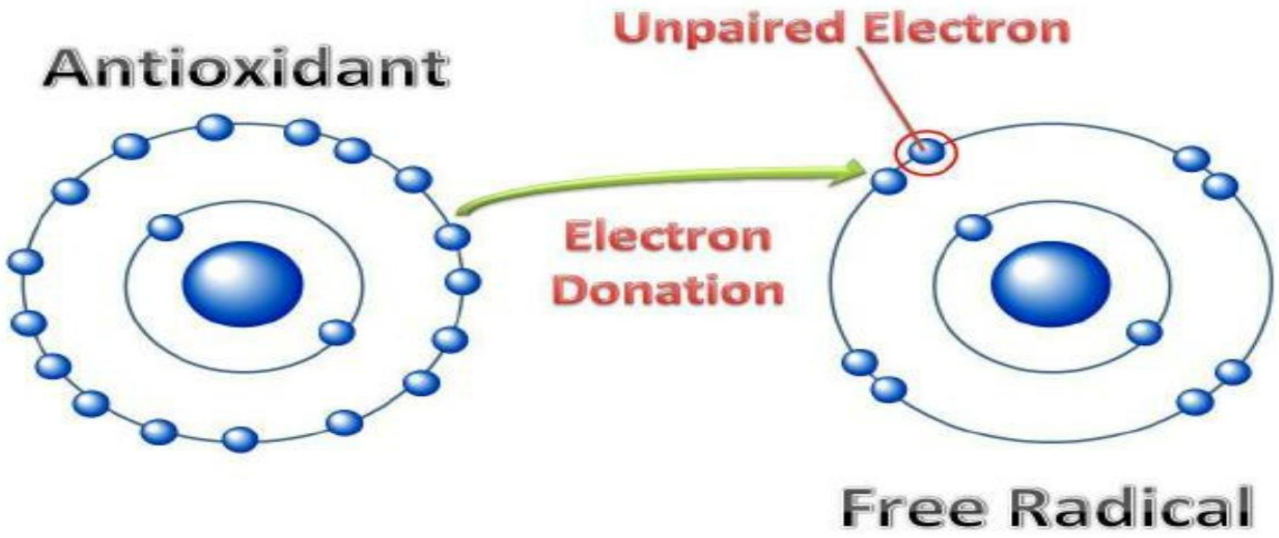
مانعات الأكسدة

Antioxidants



مضادات الأكسدة

- ✓ عندما نريد التخلص من الجذور الحرة ($R^{\bullet}$, $RO^{\bullet}$,$ROO^{\bullet}$) فنحن نعمد إلى تثبيتها وذلك عن طريق إعطاءها هيدروجين أو e وبالتالي لا تأخذ الهيدروجين من الحمض الدسم بالتالي لا تؤكسده وتسمى المادة التي تعطيه الهيدروجين :
- ✓ مضاد الأكسدة وهو عامل مرجع يرمز له AH (Antioxidant) قادر على إعطاء H) يعمل من خلال إعطاء هيدروجين خاص به إلى الجذر الحر معيداً إياه إلى حمض دسم مجدداً ويتحول بدوره إلى جذر حر $A^{\bullet}$.



لكن ألم ينتج عن فعل مضاد الأكسدة للجذور الحرة جذر حرمجدداً؟

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

أنماط مضادات الأكسدة

- معطية للهيدروجين. Hydrogen donating compounds
- ممخلبات للمعادن. Metal chelators
- كانسات للأوكسجين Oxygen scavengers المثار single
- تعمل بعض الأنزيمات كمضادات أكسدة(كابحات أوكسجين-ممخلبات معادن-معطيات هيدروجين)ومثال ذلك إنزيم الغلوتاتيون أوكسيداز في الجسم.
- أيضاً هناك حموض أمينية وبروتينات تعمل كمضادات أكسدة مثال :الكوألبومين

تصنيف مضادات الأكسدة

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

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

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

- من أهم أمثلتها BHA :و BHT و - □ التوكوفيرول.

2) **مضادات الأكسدة الثانوية: Secondary antioxidants**

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

3) **مضادات الأكسدة المتنوعةMiscellaneous antioxidants –**

بعض مضادات الأكسدة تستطيع العمل بالآليتين الأولية والثانوية معا

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

b) كما تقسم حسب مصادرها Resources إلى:

1) مضادات أكسدة صنعية: Synthetic

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

تتضمن أهم مضادات الأكسدة الصنعية:

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

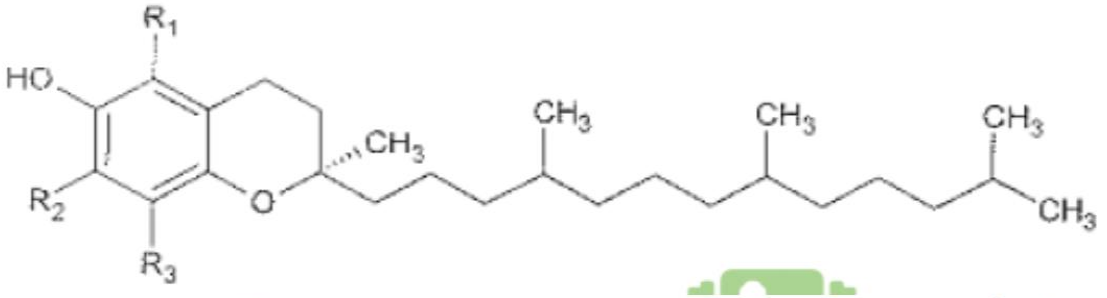
2) مضادات أكسدة طبيعية: Natural

عموماً هي polyphenols و flavonoids و amino acids و phenolic acids و protein hydrolysatesهلامة بروتينية...

التوكوفيرولات

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

الصيغة العامة لها



✓ أنواع التوكوفيرول بحسب اختلاف السلاسل الجانبية:

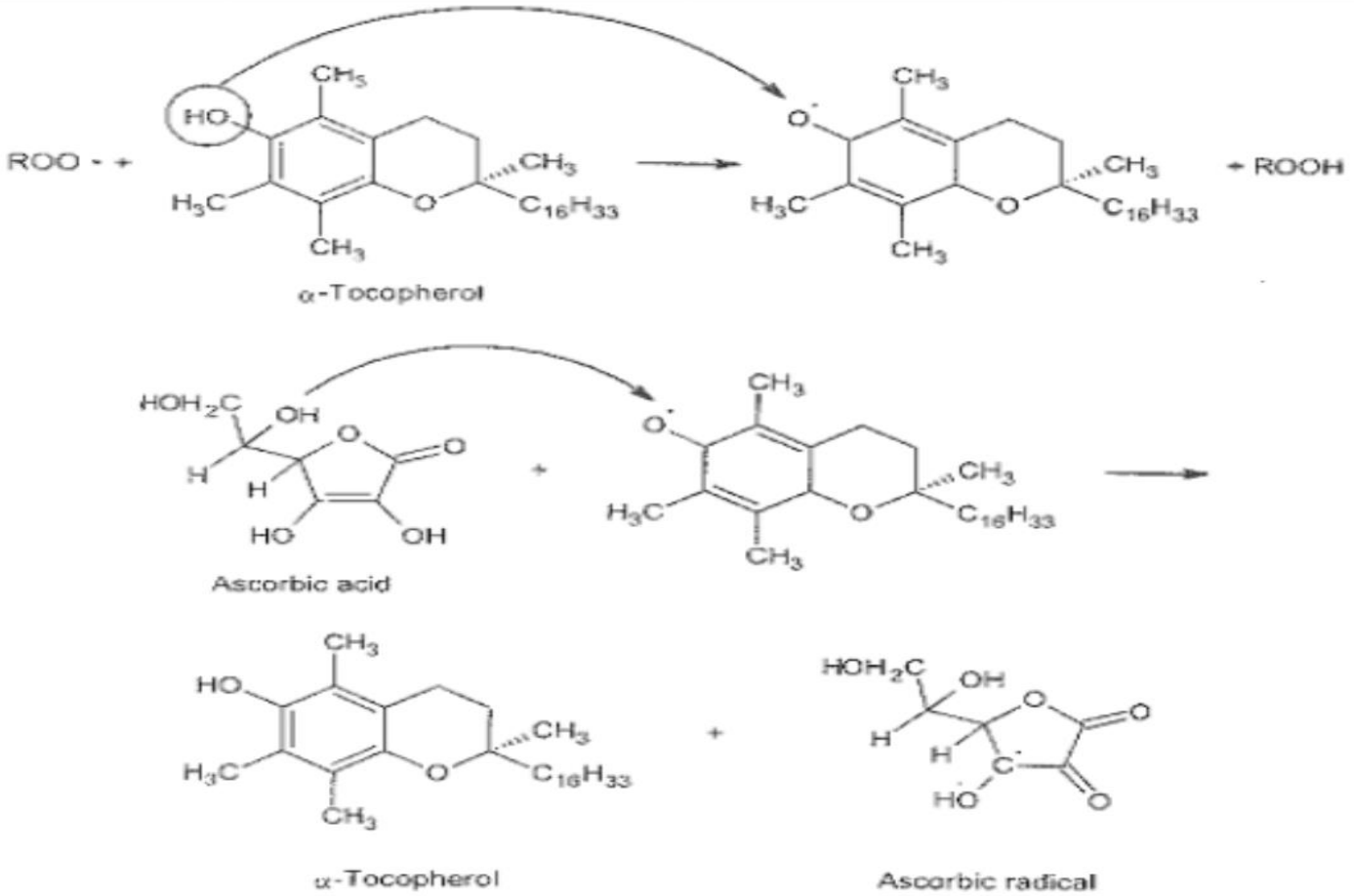
R_3	R_2	R_1	الاسم الكيميائي	الاسم الشائع
CH_3	CH_3	CH_3	5,7,8-Trimethyltocol	α - توكوفيرول
CH_3	H	CH_3	5,8-Dimethyltocol	β- توكوفيرول
CH_3	CH_3	H	7,8,-Dimethyltocol	γ - توكوفيرول
CH_3	H	H	8-Methyltocol	σ - توكوفيرول

ازدياد الفعالية المضادة للأكسدة

حمض الأسكوربيك

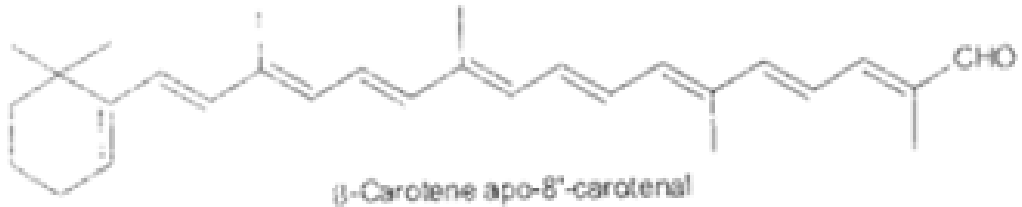
يتميز بأنه يعمل بالأليتين (الأولية والثانوية)حيث أنه:

- يعطي هيدروجينه إلى الجذور الحرة متحولاً إلى دي هيدروكسي حمض الأسكوربيك (Hydrogen donating compoundsدور أولي.)
- يكنس جزيئات الأوكسجين(دور ثانوي.)
- يمخلب المعادن.

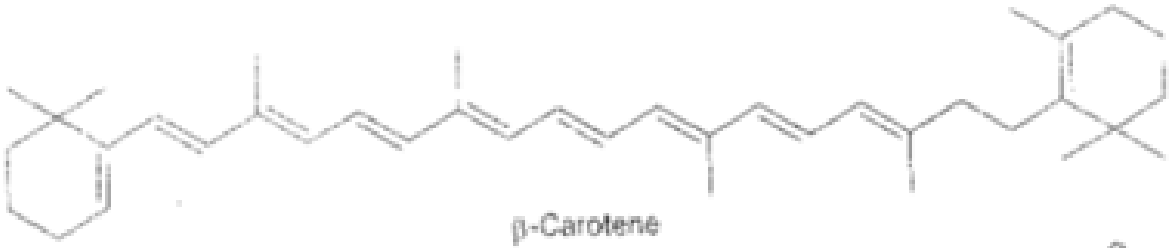


الكاروتينوئيدات

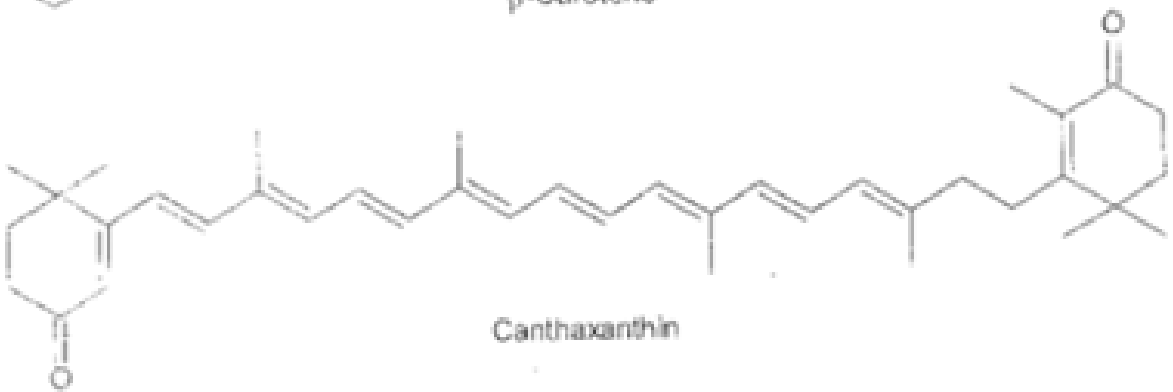
وأهمها بيتا – الكاروتين والليكوبين الذي يكثر وجوده في البندورة فالكاروتينونيدات لا تمتلك مجموعة OH ، لكنّها تعمل كانسات للأوكسجين المثار (فهي ثانوية.)



β-Carotene apo-8'-carotenal



β-Carotene



Canthaxanthin

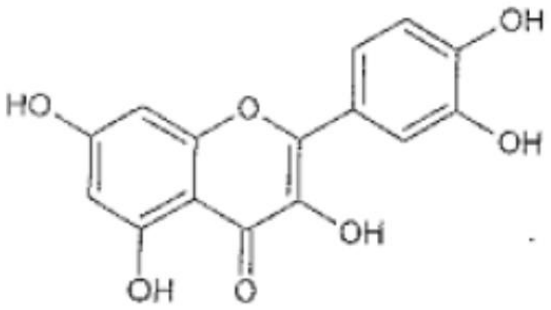
الفلافونوئيدات

من أهم مصادر الفلافونوئيدات:

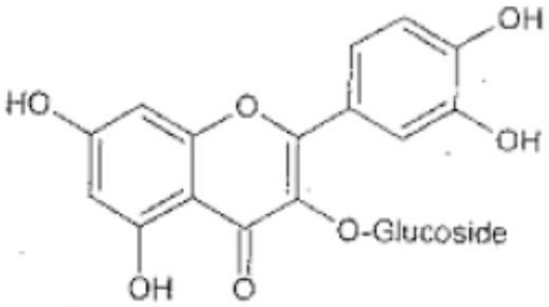
a) الفواكه والخضراوات:

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

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



Quercetin flavonols

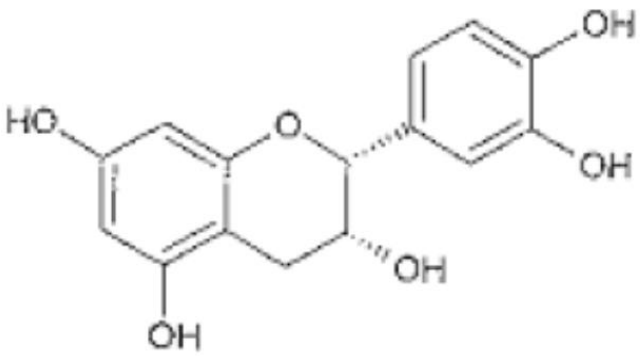


Cyanidin-3-glucoside anthocyanins

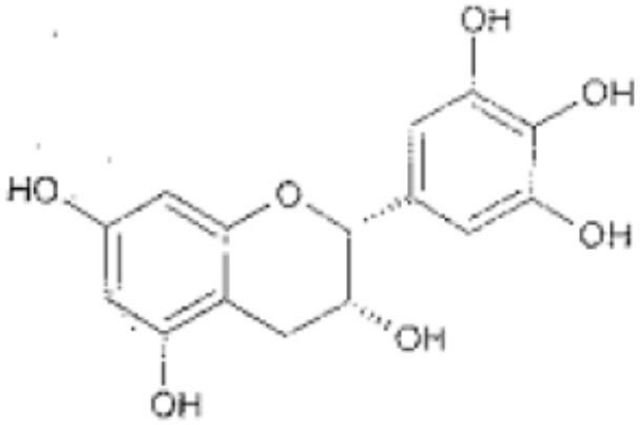
b) الشاي:

الشاي نبات يمتلك مضادات أكسدة مثل الإيبي كاتشين والإيبي غالوكاتشين.

الشاي الأخضر أكثر غنى بمضادات الأكسدة من الشاي الأحمر.



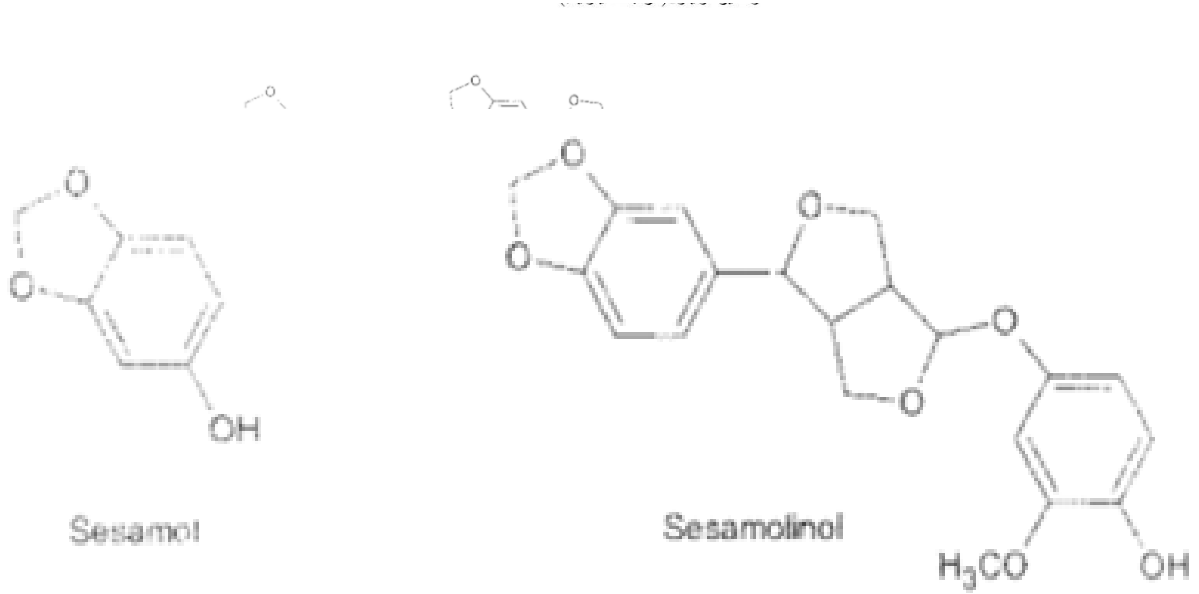
Epicatechin



Epigallocatechin

c) بذور السمسم:

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



d) الأعشاب والتوابل:

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

خالبات المعادن

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

- ✓ تقي من دائرة الأكسدة والإرجاع redox cycling في المعادن.
- ✓ تشكّل معقدات غير منحلة مع المعادن.
- ✓ تشكّل عائقاً فراغياً steric hindrance أمام تفاعلات المعادن مع المركبات الدسمة الوسيطة.

تتضمن أهم خالبات المعادن ما يلي:

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

الاعتبارات المأخوذة في الحسبان لدى اختيار مضاد الأكسدة

تتضمن صفات مضاد الأكسدة المثالي Ideal Antioxidants ما يلي:

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

وظهر مؤخراً توجه نحو استخدام مضادات الأكسدة الطبيعية أكثر من الصنعية

قياس التزنخ

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

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

- **قيمة البيروكسيد PV peroxide value**

بالتعريف: هي عدد مكافئات الأوكسجين الفعّال الموجدة في كذا كيلوغراماً من المادة الدسمة، أو هي عدد الميكروغرامات من الأوكسجين المتثبتة على 1 غ من المادة الدسمة.
المقدار النمطي لقيمة البيروكسيد في الزيت الطازج 10 وحدة دولية/كغ.
مقدار قيمة البيروكسيد في الزيت الزنخ هو20-40 وحدة دولية/كغ.
قيمة البيروكسيد تعبر عن مرحلة الانتشار propagation: فكلما كانت قيمة البيروكسيد أعلى كانت الأكسدة متقدمة أكثر في الغذاء، القيمة العالية تدل على أننا بمرحلة الانتشار (ROOH كميتها كبيرة)لكن إذا كانت منخفضة PV فنحن أمام احتمالين:
*أن تكون الأكسدة بمرحلة البدء أي أن الهيدروبروكسيدات لم تتشكل بعد.
* أو أن تكون الأكسدة وصلت مرحلة الإنهاء وتفككت فوق الأكاسيد وأعطت مركبات التزنّخ.

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

- **قرينة التيوباربيتوريك(TBA)**

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

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

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

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

PV منخفضة + TBA منخفضة ← الأكسدة في مرحلة البدء.

PVمنخفضة + TBA مرتفعة ← الأكسدة في مرحلة الانتهاء.

- **تفاعل كرايس**

يستخدم تفاعل كرايس للكشف عن التزنخ المتقدم في المواد الدسمة(مرحلة التوقف)، أي الكشف malondialdehydeعن المركبات الانشطارية وخاصة الألدهيدات كالألدهيد المالوني المضاعف والذي Epihidrinic aldehyde التي تتحول في وسط حمضي إلى إيبي هيدرينيك ألدهيد(MDA) يعطي مع الفلوروغليسين مركباً ملوناً تدل درجته اللونية على مدى التزنخ.

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

PV منخفضة + TBA مرتفعة + كرايس إيجابي ← الأكسدة بمرحلة التوقف.

- **الكروماتوغرافيا الغازية**

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

تقيس GC تناقص الأحماض الدسمة في العينة مع تقدم عملية الأكسدة

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

- **قرينة اليود**

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