# تأثير مضادات الأكسدة الطبيعية المستخلصة من أوراق إكليل الجبل في ثباتيّة زيت فول الصويا المعرّض للأكسدة الحرارية

**شادن سليم*** **أنور الحاج علي****

## الملخص

أُجري هذا البحث في مديرية المخابر في وزارة التجارة الداخلية وحماية المستهلك ومخابر قسم علوم الأغذية في كلية الزراعة_ جامعة دمشق، في عام 2017 لتحديد الفعالية المضاد للأكسدة للمستخلص الزيتي والمستخلص الإيتانولي لإكليل الجبل Rosmarinus officinalis وذلك من خلال إضافتها إلى زيت فول الصويا، وتخزينها لمدة 5 أسابيع في الفرن في درجة حرارة 65 م°، ومقارنتها بمضاد الأكسدة الصناعي BHA. قُدرت الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص الكحولي لإكليل الجبل بتركيز 1000 و2000 ppm والمستخلص الزيتي بتركيز 2% تحت ظروف تسريع الأكسدة (اختبار الفرن) من خلال تقدير رقم البروكسيد والحموض الدهنية الحرة % (كحمض أوليك) والمركبات القطبية الكلية في الزيت. أظهرت النتائج تفّوق مستخلص إكليل الجبل الإيتانولي بتركيز 2000 ppm على كافة المعاملات الأخرى وكان مستخلص إكليل الجبل الزيتي 2% ذو تأثير ضعيف في حماية زيت فول الصويا من التدهور خلال التخزين.

**الكلمات المفتاحية:** إكليل الجبل، المستخلص الكحولي، المستخلص الزيتي، زيت فول الصويا، رقم البروكسيد، الحموض الدهنية الحرة %، المركبات القطبية الكلية.

*طالبة ماجستير.
**أستاذ في قسم علوم الاغذية– كلية الزراعة– جامعة دمشق.

# Effect of Natural Antioxidant Extracted From Rosemary Leaves On Stability Of Soybean Oil Under Thermoxidation

**Shaden Slim*** **Anwar Hajj Ali****

## Abstract

This research was carried out in the directorate of laboratories-ministry of Internal Trade and consumer protection and also the Department of Food Science - Faculty of Agriculture, Damascus University to determine antioxidant activity of ethanolic and oily extracts of Rosemary ( Rosmarinus officinalis). The extracts were added to soybean oil stored for 5 weeks in the oven at 65 °C and compared with the synthetic antioxidant (BHA). The antioxidant efficacy of ethanolic rosemary extracts with different concentrations (1000 and 2000 ppm) and oily extract 2% was estimated in accelerated oxidation conditions (Schaal oven test) by estimating peroxide value, free fatty acid% (Oleic acid) and total polar compounds. The results showed that Rosmary ethanolic extract with 2000 ppm had the highest antioxidant effect, while oily extract 2% had little effect on the protection of soybean oil from degradation during storage.

**Keywords**: Rosmary ,ethanolic extract, oily extract, soybean oil, peroxide value, free fatty acids%, total polar compounds.

* Master Degree student.

** Professor in the Department of Nutrition Sciences - Faculty of Agriculture - Damascus University.

**المقدمة:**

يُعد زيت فول الصويا من الزيوت الصالحة للأكل الأكثر انتشاراً في العالم، والمستخدم لأغراض مختلفة في عمليات الطهي والخبز والقلي، فهو غني بالأحماض الدهنية غير المشبعة ومنخفض المحتوى بالأحماض الدهنية المشبعة ويخلو من الأحماض الدهنية المفروقة (Trans fatty acids) (Sarkar وزملاؤه،2015). تساعد 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 وزملاؤه،2005). تُغير تفاعلات الأكسدة الخصائص الحسية للزيوت (كالطعم واللون والرائحة) وتؤثّر على فترة صلاحيتها كما تؤدي إلى فقدان القيمة الغذائية له (Iqbal *et al*.,2007). ونتيجة هذه التغيرات في الخصائص الحسّية والفيزيائية، تعاني صناعة الزيوت من بعض الخسائر الاقتصادية، ولذلك كان لابد للقائمين عليها من إيلاء اهتمام خاص في هذا السياق، حيث أن الزيوت والأطعمة الدهنية تعاني من مشاكل متعددة في الثباتيّة في أثناء التخزين (Valenzuela وزملاؤه،2003). يمكن تقييم ثباتية الزيوت والدهون بتخزينها تحت الظروف المحيطة العادية لكن سوف تستغرق الأكسدة وقتاً طويلاً، بضعة أيام إلى بضعة أشهر، وهو أمر غير عملي للتحليل الروتيني (Mahuya وزملاؤه،2008). ولذلك تم تصميم اختبارات الأكسدة المتسارعة لتسريع عملية الأكسدة من خلال التحكم بالظروف المحفزّة 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 (Frankel،1993). من اختبارات الأكسدة المتسارعة اختبار الفرن (اختبار Schaal) واختبار الأكسجين النشط (اختبار Swift) واختبار امتصاص الأوكسجين(اختبار Sylvester) والتي تعتمد على مراقبة التغيرات الحاصلة في الزيوت أثناء تخزينها عند درجات حرارة مرتفعة (Mahuya وزملاؤه،2008). تخضع الزيوت

عند درجات الحرارة المرتفعة للأكسدة الحرارية التي لها أساساً نفس مسار الأكسدة الذاتية عند درجة حرارة منخفضة أي عن طريق تشكيل وتحلل الهيدروبيروكسيدات، والتي يمكن التنبؤ بها وفقاً لموقع وعدد الروابط المزدوجة في الحمض الدهني (Nawar،1985). استخدمت مضادات الأكسدة الاصطناعية كإضافات للزيوت والغذاء على نطاق واسعفي العديد من البلدان للتغلب على مشاكل ثباتيّة الزيوت والدهون مثل: ter-butylatedhydroxytoluene(BHT) و(TBHQ) butylhydroquinone و butylatedhydroxyanisol (BHA) وتمَّ إثارة العديد من الشكوك حول مدى سلامة استعمال هذه المركبات من الناحية الصحيّة في المواد الغذائية الدسمة المخزنة ولذلك اتّجهت أنظار المستهلكين حالياً نحو استخدام المركبات الفينولية الطبيعية المتواجدة في النباتات الطبية والبهارات وخاصة مستخلصاتها الزيتية أو الكحولية لمنع تأكسد الزيوت (Richheimers وزملاؤه، 1996).

يتمتع إكليل الجبل (**Rosmarinusofficinalis**) بارتفاع فعاليته المضادة للأكسدة ويُعتبر من أهم النباتات العطرية الطبية، حيث يستخدم لإعداد مستحضرات صيدلانية في علاج العديد من الأمراض وكتابل يدخل بتصنيع الأطعمة والمشروبات (Shylaja وزملاؤه،2004) وقد أشارت العديد من الأبحاث التي اهتمت بتعريف المركبات المضادة للأكسدة في أوراق إكليل الجبل بأن الفينولات التربينية هي المكونات الأكثر نشاطاً (حمض carnosic ، rosmanol، Carnosol ، epi-rosmanol، iso-rosmanol، حمض rosmarinic) (Thorsen وHildebrandt ، 2003).

وقد بينت أبحاث Sasse وزملاؤه (2009) بأن مضادات الأكسدة في إكليل الجبل تمنع تشكل المركبات القطبية وخاصة تحلل الغليسريدات الثلاثية بالإضافة إلى تحسين نكهة المادة المقلية ولونها وزيادة فترة صلاحية الزيت للاستخدام عند مقارنتها مع مضادات الأكسدة الصناعية.

كما درس Azizkhani وزملاؤه (2006) تأثير إضافة مزيج من مضادات الأكسدة الطبيعية (التوكوفيرولات + مستخلص اكليل الجبل) للزبدة وبينت نتائجه امتلاك هذا

المزيج آثاراً جيدة في حماية الزبدة من التزنخ وبالتالي إمكانية استخدامه كبديل لمضادات الأكسدة الصناعية خلال عمليات التخزين الطويل في المستودعات.

ونظراً لتنامي مخاوف المستهلكين الصحّية حول مدى سلامة استخدام مضادات الأكسدة الصناعية، برزت أهمية مضادات الأكسدة الطبيعية كبدائل آمنة وفعّالة لها، فقد هدفت هذه الدراسة إلى: تقييم الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص الزيتي والمستخلص الكحولي لإكليل الجبل المضاف لزيت فول الصويا المخزن في حرارة 65م° لمدة خمسة أسابيع، ومقارنة نشاطهما المضاد للأكسدة مع مضاد الأكسدة الصناعي وذلك من خلال تقدير رقم البيروكسيد،والحموضة الحرة، والمركبات القطبية.

**أولاً: مواد البحث وطرائقه:**

**أولاً: جمع العينات:**

جُمِعت عينات زيت فول الصويا مكرر، مزال الرائحة، مبيّض من السوق المحلي(شركة بروتينا للزيوت النباتيّة حمص ،سوريا) خلال عام 2016-2017، وبواقع 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 جُمعت أوراق نباتات إكليل الجبل المجففة هوائياً من أسواق مدينة دمشق وبوزن 800غرام، وطُحنت يدوياً وحُفظت في أوعية زجاجية معتمة في درجة حرارة الغرفة لاستخلاص مضادات الأكسدة الكلية وتقديرها.

**ثانياً: تحضير المستخلصات النباتية:**

**1. المستخلص الإيتانولي لإكليل الجبل:**

تمت عملية الاستخلاص لإكليل الجبل وفق الطريقة الموصوفة من قبل Harbone (1973) مع بعض التعديلات والتي تعتمد على أخذ 100غ من مسحوق إكليل الجبل، وإضافة 500 مل كحول إيتلي99.5% والمزج الجيد باستعمال المازج المغناطيسي، ثم

الحفظ لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 25ْس بعدها رُشح المستخلص باستعمال ورق ترشيح ثم رُكز الراشح بالمبخر المفرغ الدوار موديلIka® rv1(اسباني المنشأ) عند درجة حرارة (40ْس) للتخلص من المذيب، بعدها تمت عملية التجفيف بواسطة فرن تجفيف تحت التفريغ موديل Vizion (كوري المنشأ)على حرارة (40ْس) حتى حصلنا على مستخلص جاف لإكليل الجبل (الغلة 8.14% : w/w)، وضع المستخلص الجاف في عبوة معتمة محكمة الغلق وحُفظت في الثلاجة لحين الاستعمال، أُخُذِ 1غ من ناتج التجفيف وأُذيب في 100 مل إيتانول99.5% لتعيين كمية الفينولات الكلية و النشاط المضاد للأكسدة وفق طريقة الجذر الحر ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل (DPPH).

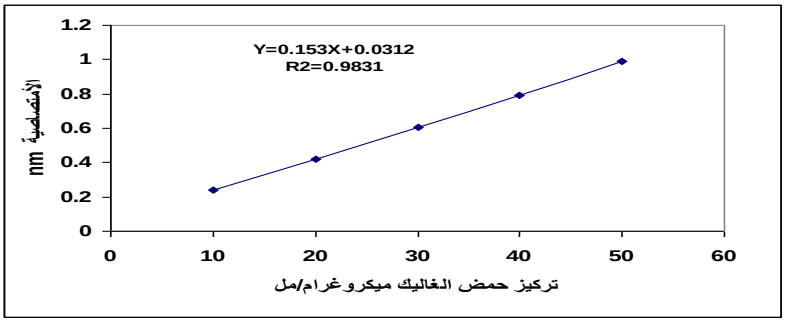
**2. المستخلص الزيتي لإكليل الجبل:**

استُخدمت طريقة النقع وذلك بوضع كمية معينة من المادة النباتية سواء كانت طرية أو مجففة في محلول معين سواء كان ماء بارد أو كحول أو زيت لمدة تتراوح بين 12–18 ساعة في درجة حرارة معتدلة وهي طريقة تستعمل في استخلاص المواد الفعّالة للنباتات الطبية التي لا تتحمل درجات الحرارة العالية (Khetouta,1987) وذلك بوضع 2غ أوراق جافة من إكليل جبل + 100غ زيت فول الصويا وتترك لمدة 18 ساعة على حرارة الغرفة، ثم تتم عملية الترشيح فنحصل على مستخلص زيتي يحوي 2% من إكليل الجبل.

**ثالثاً: تقدير كمية الفينولات الكلية:**

تم تعيين الفينولات كمياً باستخدام طريقة (Folin – Ciocalteu) تبعاً لـ Asami- وزملاؤه (2004) مع بعض التعديلات، بأخذ 2 مل من مستخلص العينة الذي سبق تحضيره وأُضيف له3 مل من الماء المقطر و0.2 مل كاشف فولين ،ثم وضع في دورق حجمي معياري سعة 10 مل، ورج المزيج باستخدام محرك الأنابيب لنحو دقيقتين في حرارة الغرفة، ثم أضيف بعده 4 مل من $Na2CO_3$7% وأُكمِل 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 المعيار (Y=0.1531X+0.0312) وكذلك معامل التعيين ($R^2$=0.9831) كما هو موضح بالشكل (1).




**الشكل (1): المنحني المعياري لحمض الغاليك**

**رابعاً: تعيين النشاط المضاد للأكسدة وفق طريقة الجذر الحر ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل (DPPH):**

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

يضاف إلى1 مل من المستخلص الكحولي للعينات 3مل من محلول DPPH (60 مكرو مول في الإيتانول) وبعد المزج وخلط المزيج السابق بخلاط الأنابيب (vortex) تُقاس الامتصاصية عند طول موجة 517 نانومتر بعد مضي 15 دقيقة، استعمل الإيتانول في التجربة الشاهدة بدلاً من العينة، كما أجريت تجربة على BHA (5مغ/ 100مل إيتانول) للمقارنة مع النتائج التي تعطيها عينة المستخلص.

يُعَبَّر عن النشاط الكابح للجذور الحرة لحساب النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة من المعادلة:

**%** Inhibition = [(A-A')/A] × 100 (النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة)

حيث:

A: امتصاص الشاهد. 'A: امتصاص العينة.

**خامساً: إعداد عينات زيت فول الصويا وقياس الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات المضافة:**

تم تقسيم 250 مل من زيت فول الصويا المكرر الخالي من أية مضادات أكسدة إلى 5 أقسام بمعدل 50 مل زيت لكل قسم:

- ✓ 50 مل زيت الشاهد الخالي من أي إضافات(بوضعه الراهن)
- ✓ 50 مل زيت + المستخلص الكحولي لإكليل الجبل (1000ppm)
- ✓ 50 مل زيت + المستخلص الكحولي لإكليل الجبل (2000ppm)
- ✓ 50 مل زيت +1غ أوراق أكليل الجبل (مستخلص زيتي 2%)
- ✓ 50 مل زيت+BHA(200 ppm) بغرض مقارنة

خُزنت العبوات الزجاجية المعتمة في الفرن على درجة حرارة 65 م° لمدة خمسة أسابيع وتمَ إجراء التحاليل بشكل أسبوعي :لرقم البيروكسيد معبَراً عنه بوحدة (ميلي مكافىء O2 /كغ زيت ) والنسبة المئوية للحموضة معبراً عنها كحمض أوليك حسب (AOCS,1998) بالأرقام Cd8-53 وCa5a-40 على التوالي. كما حددت 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 الكلي.

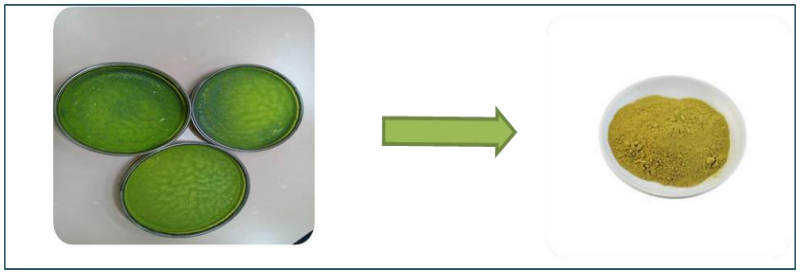
**سادساً: التحليل الإحصائي للنتائج:**

حللت نتائج عينات زيت فول الصويا المخزّنة بالفرن أسبوعياً على اعتبار أنها تمثل تصميماً قطاعياً عشوائياً متكاملاً، وتمت دراسة تأثير إضافة المستخلص الكحولي والزيتي بعدد عينات 45 (زيت X1 فترات سحب العينات 5 X عدد المكررات 3 X تركيز مستخلص إكليل الجبل 3) لكل اختبار باستخدام برنامج SPSS17، بعد إدخال ثلاثة مكررات لكل نتيجة من الدراسة، واستعمل اختبار LSD لتوضيح معنوية المتوسطات ومقارنتها ،وعدت الاختلافات معنوية عندما تكون$P<0.05$.

**ثانياً: النتائج والمناقشة:**

**أولاً: تقدير مضادات الأكسدة الكلية في نبات إكليل الجبل:**

بلغت كمية المركبات الفينولية في المستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل المقدرّة حسب الطريقة الموصوفة من قبل (Asami *et al.*, 2004)34.26 ± 1.57 مغ حمض غاليك/غ مستخلص جاف كما هو موضح بالشكل رقم (2)، ولوحظ انخفاض هذه القيمة بالمقارنة مع كمية المركبات الفينولية في المستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل المقدّرة من قبل (Ranjbar *et al.*2014) حيث بلغت 45.71 ± 1.84 مغ حمض غاليك/غ، وأيضاً انخفاضها بالمقارنة مع كمية المركبات الفينولية في المستخلص الكحولي (الميتيلي) الجاف لإكليل الجبل المقدّرة من قبل Emamjome و Tavassoli (2011) حيث بلغت 49.9 مغ حمض غاليك/غ .

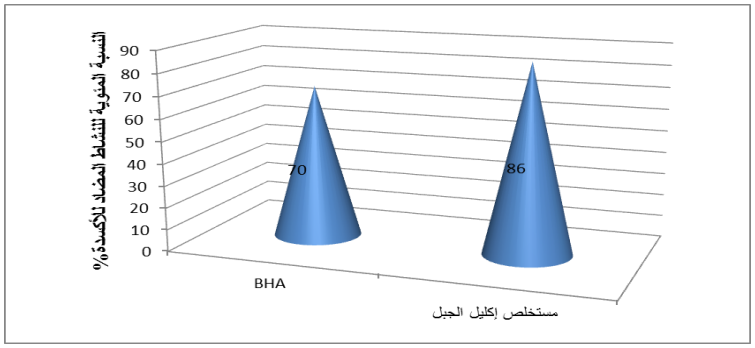


**الشكل (2): مستخلص إكليل الجبل الجاف (الغلة w/w : 8.14%)**

**ثانياً: تقدير النشاط المضاد للأكسدة للمستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل وفق طريقةDPPH:**

يُعَرف 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 الكحولي الجاف لإكليل الجبل على كبح الجذور الحرة، أو بتعبير آخر لتعيين القدرة المضادة للأكسدة في المستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل . يوضح الشكل (3) النسبة المئوية للنشاط المضاد للأكسدة للمستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل بالمقارنة مع (BHA). فقد بلغ متوسط (%) للنشاط المضاد للأكسدة للمستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل 86%، في حين بلغ 70% لـ BHA.




**الشكل (3): النشاط المضاد للأكسدة للمستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل وBHA**

**ثالثاً: تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل في تطور قيم رقم البيروكسيد لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°:**

يبيّن الجدول (1) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل 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 مكافىء $O_2$ /كغ زيت) لترتفع إلى26.33 (ميلي

مكافئ $O_2$ /كغ زيت) في نهاية الأسبوع الأول، وليستمر الارتفاع في القيمة لتصل إلى 130.66( ميلي مكافىء $O_2$ /كغ زيت) في نهاية الأسبوع الثاني، ومن ثمَّ بلغت 331 (ميلي مكافىء $O_2$ /كغ زيت ) عند نهاية عملية التخزين في الفرن في الأسبوع الخامس .ولذلك يمكن ترتيب التأثير المثبط لمستخلصات إكليل الجبل المضافة إلى الزيت على قيمة البيروكسيد على النحو التالي:

الشاهد < زيتي2% < ppm 200 BHA< ppm 1000 < ppm2000

واتفقت هذه النتائج مع تلك التي أشار لها Ibraheem وزملاؤه (2014) حيث أدت إضافة مضادات الأكسدة الطبيعية (مستخلصات قشور الرمان الكحولية) والصناعيةBHT لزيت فول الصويا إلى خفض معدل تزايد قيمة رقم البيروكسيد مقارنة بعينة الشاهد خلال تخزينها بالفرن 65م° لمدة 14 يوم.

**الجدول (1): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل في رقم بيروكسيد زيت فول الصويا المخزن في الفرن عند درجة حرارة 65م° ***

| الزمن /أسبوع | الشاهد | المستخلص الزيتي 2% | المستخلص الإيتانولي 1000 ppm | المستخلص الإيتانولي 2000 ppm | BHA 200 ppm |
|---|---|---|---|---|---|
| صفر | 4.66 ±0.28$^{a}$ | 4.66 ±0.28$^{a}$ | 4.66 ±0.28$^{a}$ | 4.66 ±0.28$^{a}$ | 4.66 ±0.28$^{a}$ |
| الأول | 26.33±0.5$^{a}$ | 20.2±0.2$^{b}$ | 10.73±0.3$^{c}$ | 8.4±1$^{d}$ | 17±0.69$^{e}$ |
| الثاني | 130.66±1.15$^{a}$ | 89.33±0.57$^{b}$ | 20.33±0.58$^{c}$ | 19.66±0.57$^{d}$ | 41±0.67$^{e}$ |
| الثالث | 188.33±1.52$^{a}$ | 125.66±0.57$^{b}$ | 42.67±1.15$^{c}$ | 31.67±0.57$^{d}$ | 62.33±1.15$^{e}$ |
| الرابع | 251±1$^{a}$ | 175.33±0.57$^{b}$ | 106.33±0.57$^{c}$ | 96.66±0.57$^{d}$ | 144.33±0.57$^{e}$ |
| الخامس | 331±0.58$^{a}$ | 201.67±1.53$^{b}$ | 155.33±0.57$^{c}$ | 135.67±1.15$^{d}$ | 153.33±1.53$^{c}$ |

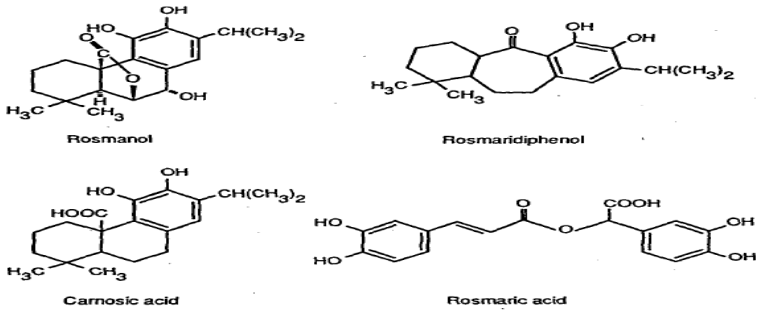
*– القيمة تمثل متوسط ثلاث مكررات مع الانحراف المعياري(LSD).

– تشير الأحرف المختلفة ضمن السطر الواحد إلى وجود فروق معنوية على مستوى ثقة5 (P%>).

كما يتضح من الجدول تفوّق مستخلص إكليل الجبل الكحولي الجاف (ppm 2000)على كافة الإضافات الأخرى في الحد من ارتفاع قيمة رقم البيروكسيد في الزيت خلال فترة التخزين تبعه مستخلص إكليل الجبل الكحولي الجاف (ppm 1000).

وتفسّر هذه النتائج بأنه كلما زاد التركيز المضاف من المستخلص الكحولي للزيت زادت الفعّالية المضادة للأكسدة وبذلك لم نصل لعتبة التركيز التي تتوقف عندها الفعالية بزيادة التركيز. حيث أشارت الدراسات إلى ازدياد فعاليّة مضادات الأكسدة مع زيادة تركيزها إلى حد معين وبعد هذا الحد لا تؤدي زيادة التركيز إلى زيادة الفعالّية.(Santos وزملاؤه،2012).

ويعود التأثير المخفف لأكسدة زيت فول الصويا إلى تأثير مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل والتي تتألف بمعظمها من فينولات طبيعية مثلCarnosic acid، Rosmanol، Rosmanic acid، Rosmaridiphenol بما تحمله من مجموعات الهيدروكسيل أو الميثوكسيل الفعّالة ومجموعات الكربوكسيل والتي تقدم بروتونات $H^{\cdot}$ للجذور الحرة فتتحول لجزيئات عادية مستقرة وبذلك توقف تفاعل الأكسدة التسلسلي (Fukumoto وزملاؤه،2000).




اتفقت هذه النتائج مع ما أشار إليه (Shariatifar وزملاؤه،2014) حيث أدت إضافة مستخلصات إكليل الجبل الكحولية المجففة بتراكيز 400 و ppm800 لزيت فول الصويا لتسجيل قيمة البيروكسيد 40 و 38(ميلي مكافىء $O_2$ /كغ زيت) على التوالي،

بعد14 يوم من التخزين في الفرن عند65م° في حين سجلت عينة الشاهد 70 ( ميلي مكافىء $O_2$ /كغ زيت).

كما اتفقت أيضاً مع ما أشار إليه(Adel وزملاؤه،2010) حيث ساهمت إضافة المستخلصات الكحولية لقشور البطاطا بتراكيز 100 و 200 ppm وإضافة مستخلص لب الشوندر السكري بتركيز 200 ppm لزيت فول الصويا مخزن على 70م° لمدة 72 ساعة بخفض معدل تزايد قيمة رقم البيروكسيد بصورة أكبر مقارنةً بعينة الشاهد وبفعالية مضادات الأكسدة الصناعية BHT وBHA عند تركيز 200 ppm.

كما تشير النتائج إلى تفوّق مستخلصات إكليل الجبل الكحولية المجففة بالمقارنة مع BHA (200 ppm) حيث أبدت فعالية أكبر على المدى الطويل. تظل جميع مضادات الأكسدة فعّالة خلال فترة زمنية محددة، ومع مرور الوقت تنقص فعاليتها وتصبح في النهاية غير فعّالة أثناء عملية التخزين الطويل أو القلي المستمر (Laandrault وزملاؤه، 2001).

تثبط مضادات الأكسدة الفينولية أكسدة الدهون على حساب نشاطها، وبالتالي تتحلل وتتدهور بنفسها مع مرور الزمن (Anwar وKazi ،2000).

من ناحية أخرى، كان للمستخلص إكليل الجبل الزيتي 2% أضعف تأثير في الحد من ارتفاع رقم البيروكسيد، أكد التحليل الإحصائي على وجود فروق معنوية في متوسطات قيم رقم البيروكسيد على مستوى ثقة(P%5>) لكافة المعاملات.

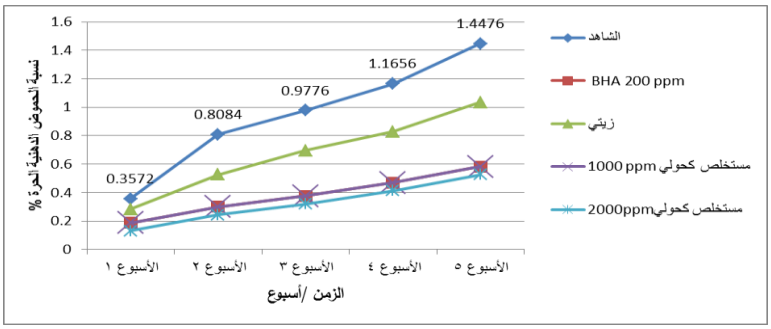
وبالتالي يجب أن تمتاز مضادات الأكسدة المستخدمة بالفعالية الجيدة خلال فترات طويلة من الزمن تحت ظروف قاسية غير ملائمة (Shahidi وWanasundara ،1997).

**رابعاً: تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل في تطور نسبة الحموضة الحرة زيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65م°:**

يبيّن الشّكل (3) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل في تغيّر الحموض الدهنية الحرة لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65 م°. حيث يلاحظ أن قيمة الحموض

الدهنية الحرة للشاهد في الزمن صفر كانت 0.11 (حمض الأوليك %)،لترتفع في الأسبوع الأول إلى 0.36 (حمض الأوليك %) ولتستمر في الارتفاع كما هو متوقع تدريجياً بمرور الزمن لتصل إلى1.45(حمض الأوليك %) عند نهاية عملية التخزين في الفرن 65م˚ في الأسبوع الخامس.

ويعزى هذا الارتفاع التدريجي إلى تراكم الأحماض الدهنية الحرة في الزيت الناتجة عن التحلل المائي للغليسريدات الثلاثية وكنواتج تدهور للغلسيريدات الثلاثية المؤكسدة (Aladedunye و Przybylshi، 2013).




**الشكل (3): تأثير إضافة مستخلص أوراق إكليل الجبل في الحموض الدهنية لزيت فول صويا المخزن في درجة حرارة 65س˚**

ولوحظ نفس الاتجاه لجميع المعاملات الأخرى، ولكن معدل الزيادة كان أصغر من معدل العينة في الشاهد، تم تسجيل أفضل تأثير على تطوّر الحموضة (مقارنة بعينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل الكحولي الجاف بتركيز2000ppm وتماثل التأثير بتركيز 1000 ppmلمستخلص اكليل الجبل الكحولي الجاف مع BHA بتركيز(200 ppm).

من ناحية أخرى، تم تسجيل أقل تأثير على تطوّر الحموضة (مقارنة مع عينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل الزيتي 2%.

ويعزى التأثير المخفف لتشكل الحموض الدهنية الحرة إلى تأثير مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل والتي تتألف بمعظمها من فينولات قادرة على حماية

الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع وخاصة حمض لينوليك C18:2 مرتفع المحتوى في زيت فول الصويا من التفكك أثناء المعاملات الحرارية (Peschel وزملاؤه،2007).

وقد اتفقت هذه النتائج مع نتائج (Zhang وزملاؤه،2010) من أن إضافة حمض كارنوسيك إلى زيت عباد الشمس يؤدي إلى خفض نسبة الحموض الدهنية الحرة بنهاية عملية التخزين(بعد مرور 21 يوم) عند درجة حرارة 60م ْمقارنةً مع الشاهد.

كما اتفقت هذه النتائج مع (Bhanger وIqbal،2013) من أن إضافة مستخلص الثوم الإيتيلي إلى زيت عباد الشمس تسبب في انخفاض كبير في نسبة الحموض الدهنية المتحررة مقارنة بعينة الشاهد خلال 24 يوماً من التخزين عند 65م ْ.

**خامساً: تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل في المركبات القطبية الكلية لزيت فول الصويا المخزن في درجة حرارة 65م ْ :**

يبيّن الجدول(2) تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل في النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية لزيت فول الصويا المخزن بدرجة حرارة65 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 إلى44.83%.

ينتج عن التحلل المائي ،الأكسدة، التدهور الحراري للزيوت مركبات غير متطايرة لديها قطبية أعلى مقارنةً مع الغليسريدات الثلاثية (المركبات القطبية). ولذلك تنخفض نوعية الزيوت النباتية بزيادة نسبة هذه المركبات القطبية (Gharachorloo وزملاؤه,2010).

**الجدول (2): تأثير إضافة مستخلصات إكليل الجبل في النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية لزيت فول الصويا المخزن بالفرن 65م° *.**

| الزمن /أسبوع | الشاهد | مستخلص زيتي 2% | مستخلص إيتانولي 1000 ppm | مستخلص إيتانولي 2000 ppm | BHA 200ppm |
|---|---|---|---|---|---|
| صفر | 2.66±0.47[a] | 2.66±0.47[a] | 2.66±0.47[a] | 2.66±0.47[a] | 2.66±0.47[a] |
| الأول | 5.16±0.5[a] | 4.5±0.28[b] | 2.33±0.57[d] | 1.66±0.28[c] | 3.16±0.29[c] |
| الثاني | 16.16±0.76[a] | 9.16±0.28[b] | 7.33±0.28[d] | 5.5±0.5[c] | 8.16±0.28[e] |
| الثالث | 25.5±0.5[a] | 18.16±0.28[b] | 14.83±0.76[d] | 7.5±0[c] | 16.16±0.28[e] |
| الرابع | 37.83±0.28[a] | 32.33±0.76[b] | 18.5±0.5[d] | 15.16±0.76[c] | 23±0.5[e] |
| الخامس | 44.83±0.77[a] | 35.5±0.5[b] | 24.16±0.29[d] | 20.5±0.5[c] | 26.83±0.76[e] |

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

– تشير الأحرف المختلفة ضمن الصف الواحد إلى وجود فروق معنوية على مستوى ثقة5 (P%>).

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. تم تسجيل أفضل تأثير على تكوّن المركبات القطبية (مقارنة بعينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل الكحولي الجاف (ppm2000) متبوعاً بتركيز (ppm1000) ثم BHA (200 ppm). من ناحية أخرى، تم تسجيل أقل تأثير على تكوّن المركبات القطبية الكلية في الزيت (مقارنة مع عينة الشاهد) لمستخلص إكليل الجبل الزيتي 2%.

وهذا يدل على إمكانية التخفيف من تشكل المركبات القطبية والتقليل من تفاعلات الأكسدة باستخدام مضادات الأكسدة الموجودة في نبات إكليل الجبل وخاصة المركبات الفينولية والتي أكدت الدراسات بأن لها دور جيد في التخفيف من تفكك بنية الغليسريدات الثلاثية أثناء المعاملات الحرارية وعمليات التخزين الطويلة (Shan وزملاؤه،2005).

كما اتفقت هذه النتائج مع نتائج التي أشار إليها (Ruhollah وزملاؤه، 2017) حيث ساعدت إضافة مستخلص إكليل الجبل بتركيز 3000 ppm لزيت فول الصويا

المخزّن بالفرن عند درجة حرارة 180 م° لـ 20 ساعة على تخفيف من حدّة تشكل المركبات القطبية بالمقارنة مع عينة الشاهد وبلغت 19.75%.

وأكد التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية في متوسطات النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية على مستوى ثقة(P%5>) لكافة المعاملات.

**ثالثاً: الاستنتاجات:**

1. بلغت كمية الفينولات الكلية في المستخلص الكحولي الجاف لإكليل الجبل34.26 مغ حمض غاليك/غ مستخلص جاف.
2. تفوّق مستخلص إكليل الجبل الإيتانولي بتركيز 2000 ppm على كافة المعاملات الأخرى في الحد من ارتفاع قيمة رقم البروكسيد.
3. تفوّق مستخلص إكليل الجبل الإيتانولي بتركيز 2000 ppm على كافة المعاملات الأخرى في الحد من ارتفاع قيمة الحموض الدهنية الحرة % مقدّرة كحمض أوليك.
4. ارتفعت النسبة المئوية للمركبات القطبية الكلية في زيت فول الصويا بزيادة زمن التسخين في الفرن لتصل إلى 44.83% لعينة الشاهد، بينما كان تأثير إضافة مستخلص نبات إكليل الجبل بتركيز ppm2000 واضحاً بالتقليل من ارتفاعه ليصل إلى 20.5% في نهاية زمن التخزين بالفرن بالأسبوع الخامس.

**رابعاً: التوصيات:**

إمكانية استخدام مستخلصات إكليل الجبل الكحولية بتراكيز ppm2000-1000 كبدائل آمنة وفعّالة لمضادات الأكسدة الصناعية فيحفظ الزيوت والدهون والمواد الغذائية الغنية بها وتأخير تدهور الزيت خلال التخزين الطويل.

## المراجع References:


1. **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.
2. **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.
3. **Anwar, F., Bhanger, M. I., &Kazi, T. G. 2000.** Activity of phenolic antioxidants on the storage ability of soybean cooking oil. Pakistan Journal of Biological Sciences, 1333–1335.
4. **AOCS (American Oil Chemists' Society). 1998.** Official methods of and recommended practices of the American oil Chemists' Society, Methods Cg 3-91, 5th ed. Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society.
5. **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. 51:1237-1241.
6. **Azizkhani M, Zandi P, Gaiini I, Safafar H, Akhavan Attar Z. 2006.** The impact of mixture nautral antioxidants on oxidative stability of margarine. Iranian food science and nutrition., 1(2), 35-44.
7. **CHUN, S.; SHETTY, K.; VATTEM, 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.
8. **Frankel, E.N. 1993.** In Search of Better Methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids, TrendsFood Sci. Technol. 4:220–225.
9. **Fukumoto L., Mazza G. 2000.** Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. J. Agric. Food Chem ., 48 (8), 3597-604

10. **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.
11. **Harbone, J. B. 1973.** Phytochemical methods. Champman and Hall, London, New York.
12. **Ibraheem, A. A. E , 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., Mansoura Univ., Vol. 5 (12): 905 - 618 .
13. **Iqbal S, Bhanger M.I. 2007.** Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage . Food Chemistry , 100, 246-254.
14. **khetouta m., 1987.** Comment se soigner par les plantesmédicinales .Edition Marocaines et internationales .Tanger.113p.
15. **Laandrault, N., Pouchert, P., Ravel, P., Gase, F., Cros, G., andTeissedro,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.
16. **Mahuya, B., Runu, C., andUtpal, R. 2008.** Antioxidant activity of natural plantsources in dairy dessert (Sandesh) under thermal treatment. LWT, 41, 816–825.
17. **Molyneux P. 2004.** The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl for Estimating antioxidant activity. J. Sci. Tech.26,211-219.
18. **Namiki, M. 1990.** Antioxidants and anti mutagens in food. Critical Reviews in Food Science and Nutrition journal 29: 273-300.
19. **Nawar, W.W. 1985.** "Lipids" from Food Chemistry, O.R. Fennema (Ed.), p. 139-244. Marcel Dekker, Inc., New York.
20. **Naz, S.,Siddiqi, R., Sheikh, H. andSayeed, S.A. 2005.** Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep frying. Food Res Int, 38, 127–134.
21. **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.

22. **Ranjbar Nedamani. E., Sadeghi Mahoonak . 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.
23. **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 ChemSoc, 73(4), 507–514.
24. **RuhollahSayyad, Saber Jafariand Mahdi Ghomi 2017.**Thermoxidative stability of soybean oil by natural extracted antioxidants from rosemary (Rosmarinusofficinalis L.), International Journal of Food Properties, 20:2, 436-446.
25. **Santos,R., Shetty,K., Cecchini, A. 2012.** Phenolic compound and total antioxidant activity determination in rosemary and oregano extract and its uses in cheese spread .J.Semina : Ciencias ,Londrina . 33(2),655-666.
26. **Sarkar, A.; Golay, P.-A.; Acquistapace, S.; Craft, B.D. 2015.** Increasing the oxidative stability of soybean oil through fortification with antioxidants, International Journal of Food Science and Technology, 50(3), 666–673
27. **Sasse, A., Colindres, P., Brewer, M.S. 2009**. Effect of natural and synthetic antioxidants on oxidative stability of cooked, frozen pork patties. J. Food Sci. 74(1), 530-S35.
28. **Shahidi, F., andWanasundara, 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.
29. **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.
30. **Shariatifar N, Jahed R G , Tooryan F, Rezaei M .(2014)** Stabilization of Soybean oil by Rosmarinusofficinalis L. extracts during accelerated storage. International Journal of PharmTech Research ,6, 1724-1730.
31. **Shylaja, M. R., Peter, K. V. (2004**). The Functional Role of Herbal Spices. In: "Handbook of Herbs and Spices", (Ed.): Peter, K. V..Woodhead Publishing Limited, England, 2.

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

33. **Thorsen, M. A., and Hildebrandt, K. S. 2003.** Quantitative determinationof phenolic diterpenes in rosemary extracts: aspects of accuratequantification. Journal of Chromatography A, 995, 119–125

**34. Valenzuela, B. A., Sanhueza, J., and Nieto, S. 2003.** Antioxidantesnaturales en alimentosfuncionales: De la seguridadalimentaria a los beneficios en la salud. Grasas y Aceites, 54, 295–303**.**

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

36. **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.