ميكانيكية مضادات الأكسدة Mechanism of Antioxidants

إن مضادات الأكسدة تثبط أو تؤخر المرحلة الإبتدائية للأكسدة بوساطة التفاعل مع الجذور الحرة أو في مرحلة التكاثر بوساطة التفاعل مع الهيدروبيروكسيدات أو في المرحلة النهائية بالتفاعل مع جذر الالكوكسي عن طريق وهب ألكترونات للجذور الحرة وتحولها الى ذرات أو جزيئات غير ضارة كما موضح في المعادلات التالية:

$$AH + R^{\bullet} \rightarrow A^{\bullet} + RH$$

$$AH + RO^{\bullet} \rightarrow A^{\bullet} + ROH$$

$$AH + ROO^{\bullet} \rightarrow A^{\bullet} + ROOH$$

إن الجذر الحر للمادة المضادة للأكسدة $A^{\bullet}$ يستمر ليتفاعل مع مرحلة التكاثر من خلال تكوين مركبات ثابتة لبيروكسي مضاد الأكسدة ROOA , ROA , RA كما موضح في المعادلات التالية

$$A^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow ROOA$$

$$A^{\bullet} + RO^{\bullet} \rightarrow ROA$$

$$A^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow RA$$

أذ أن AHهي جزيئات مضادات الأكسدة ، $A^{\bullet}$هو الجذر الحر لمضاد الأكسدة .

قياس سعة مضادات الأكسدة Antioxidant Capacity Assays

إن مضادات الأكسدة كثيرة ومتنوعة ولا توجد بصورة مفردة وإنما مرتبطة في الأغذية لذلك لا يمكن تقديرها بالاعتماد على طريقة واحدة ، ويجب أن يؤخذ في الحسبان منذ البدء أنه لا توجد طريقة شاملة يتم

عن طريقها قياس مضادات الأكسدة بشكل دقيق وكمي في جميع الأنظمة الغذائية، فضلاً عن كون ميكانيكيات عملها متنوعة في إخماد أو اقتناص الجذور الحرة، إذ ان تفاعل منح ذرة الهيدروجين يتم بسهولة وبسرعة على العكس من تفاعل نقل الإلكترون الذي يكون بطيء ويتطلب وقت لإتمامه، وعليه لا يمكن إيجاد طريقة واحدة لقياس هذه التفاعلات ،

١- ثايوسيانات-حامض اللينوليكThiocyanate-Linoleic Acid

يعد اختيار النظام الملائم لتقدير فعالية مضادات الأكسدة أمراً مهماً وهو بالأساس يعتمد على تركيب المادة المضادة للأكسدة وطبيعة عملها. هنالك مجموعة من مضادات الأكسدة تنتج أو تعزز من تكوين الهيدروبيروكسيدات في مرحلة مبكرة من الأكسدة، ونفس المادة ممكن أن تثبط نواتج الأكسدة الثانوية كالالديهايدات والكيتونات والكحولات والهيدروكاربونات في المراحل الأخيرة من الأكسدة .

طريقة Thiocyanate تقيس كمية البيروكسيد في بداية مرحلة الأكسدة، حيث أن البيروكسيد المتكون يؤكسد أيون الحديدوز Fe^{+2} إلى أيون الحديديك Fe^{+3} والذي بدوره يتفاعل مع ايون الثايوسيانات SCN^- ليكون معقد أحمر، وكلما زادت شدة اللون الأحمر دل ذلك على زيادة أكسدة حامض اللينوليك .

٢ - القوة الاختزاليةThe Reducing Power

تختزل المركبات المضادة للأكسدة في تفاعل القوة الاختزالية أيون الحديديك Fe^{+3} في المركب المعقد Potassium Ferricyanide $[K_3Fe(CN)_6]$ إلى أيون الحديدوز Fe^{+2} .

ولذلك فأن تغير اللون الأصفر للمحلول إلى الأخضر أو الأزرق الغامق يكون ناجما عن القوة الاختزالية للمركبات المضادة للأكسدة أو وجود أيون الحديدوز Fe^{+2} الذي يمتاز باللون الأزرق الداكن .

ويعد اختبار القوة الاختزالية طريقة كمية أو شبة كمية لتقدير المركبات الفينولية وبتراكيزها القليلة التي تشارك في إخماد الجذور الحرة أو قدرتها على منح الهيدروجين فضلا عن أن عدد وموقع الهيدروكسيل ، له دور في زيادة القوة الاختزالية وبالتالي زيادة الفعالية المضادة للأكسدة .

٣-ربط المعادنChelating of minerals

إن تغير صورة أيونات المعادن له تأثير كبير في توليد جذور الأوكسجين الحرة في الأنظمة الغذائية وداخل الجسم الكائن الحي، فللحديد حالتين من الأكسدة هما أيون الحديدوز Fe^{+2} وأيون الحديديك Fe^{+3}. والأخير هو الهيئة غير الفعالة للحديد وعلى أي حال فأنه يمكن ان يختزل إلى الحديدوز Fe^{+2} بالاعتماد على ظروف الوسط المحيط ومنها pH .

إن إنتاج وتكون الجذور الحرة يؤدي إلى أكسدة الجزيئات الحيوية مثل أكسدة الدهون وتحطيم البروتينات وحدوث ضرر أو تلف في الحامض النووي للخلية DNA. وهنا يأتي دور العوامل الماسكة أو الرابطة في تثبيط أيونات المعادن المحفزة للأكسدة والحد من انتشار الجذور الفعالة وخاصة جذر الهيدروكسيل OH والسوبرأوكساید O_2 وبيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 .

ومن بين المعادن المتحولة، يعتبر الحديد أكثرها أهمية في أكسدة الدهون. تكوين أيون الحديدوز يعجل من أكسدة الدهون عن طريق تحطيم البيروكسيدات وتحليل بيرو كسيد الهيدروجين إلى جذور حرة فعالة وهذا يتم بتفاعل Fenton

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH^{\cdot}$$

وأيون الحديديك الثلاثي Fe^{+3} له القدرة أيضاً على إنتاج جذور حرة من البيروكسيدات ولكن بنسبة أقل من تلك الناتجة من أيون الحديدوز الثنائي Fe^{+2} .

يعد تركيب الفينولات من العوامل المؤثرة على تكوين المعقد، فالفلافونيدات والأنثوسيانينات التي تحتوي على مجموعتي هيدروكسيل في حلقة الفنيل بشكل متجاور Ortho، تكون معقدات بسهولة مع أيونات المعادن، وهذا ليس عاماً

٤ - اقتناص بيروكسيد الهيدروجينScavenging of hydrogen peroxide

يعتبربيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 عامل مؤكسد ضعيف وغير فعال ولكنه يعد مصدرا لإنتاج جذور الأوكسجين الفعالة مثل جذر الهيدروكسيل.

وبيروكسيد الهيدروجين ممكن ان يثبط عمل بعض الإنزيمات وبصورة مباشرة من خلال أكسدة مجاميع السلفا thio group فيها. ويستطيع البيروكسيد ان يمر من أغشية الخلايا ويستقر في داخلها، وتظهر سميته من خلال تراكم جذور الهيدروكسيل في الخلايا نتيجة تفاعله مع أيونات المعادن كالحديد Fe^{+2} والنحاس Cu^{+2} ومن ثم أحداث تلف وضرر للخلايا الحية خاصة DNA .

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH$$

يكون بيروكسيد الهيدروجين جذر الهيدروكسيل من خلال دورة تفاعل Haber-Weiss وهو موضح في المعادلتين الآتيتين:

$$H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2^{\cdot -} + H^+$$

$$H_2O_2 + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_2 + OH^- + OH^{\cdot}$$