



บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

ได้มีผู้สนใจศึกษาเกี่ยวกับสารต้านออกซิเดชันมาเป็นเวลานานแล้วกล่าวคือ Berthollet (1797) พบว่า การใช้สารบางชนิดในปริมาณเพียงเล็กน้อยจะช่วยทำให้การเกิดออกซิเดชันช้าลง และอีกประมาณ 100 ปีต่อมา Bigelow (1898) พบว่า การใช้โมโนหรือโพลีแอลกอฮอล์เพียงเล็กน้อย จะสามารถป้องกันการเกิดออกซิเดชันของโซเดียมซัลไฟต์โดยอากาศได้ เช่นเดียวกับ Lumiere และคณะ (1905) ที่พบว่า สารประกอบโพลีฟีนอลสามารถป้องกันออกซิเดชันของโซเดียมซัลไฟต์ได้เช่นกัน และ Lumiere ได้ตั้งชื่อสารประกอบที่มีคุณสมบัติดังกล่าวว่า anti-oxydant

ในปี ค.ศ. 1886 Duclax ได้อธิบายสาเหตุที่ทำให้ไขมันมีกลิ่นเหม็นมาจากออกซิเจนในอากาศทำปฏิกิริยากับไขมันโดยที่ไขมันต้องเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) ไปเป็นกรดไขมันอิสระก่อน แต่ Tsujimoto (1908) ได้เสนอว่า ออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับกลีเซอไรด์ของกรดไขมันที่มีความไม่อิ่มตัวสูงๆ ได้โดยตรง

ถึงแม้จะไม่สามารถสรุปสาเหตุที่แท้จริงของการหืนได้ แต่ก็ได้มีการใช้สารจากธรรมชาติหลายอย่างเพื่อป้องกันการหืนของไขมัน เช่น Deschamps (1843) ใช้เบนโซอินแกม (gum benzoin) ป้องกันการหืนของซีดิงที่ทำจากไขมันหมู Wright (1852) ใช้เปลือกของต้นเอล์ม เพื่อกันหืนในไขมันหมู และเนย เป็นต้น

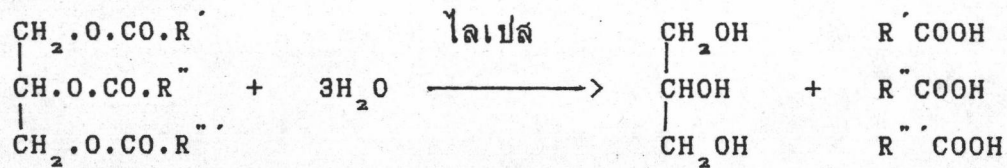
จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1922 Moureu และ Dufraisse ได้เสนอให้ใช้คำว่า antioxidant และ antioxygen เรียกสารที่ขัดขวางปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับสารที่เกิดออกซิเดชันได้ง่าย สำหรับคำว่า antioxidant ที่ใช้ในปัจจุบันนี้ มีความหมายเดียวกับ antioxygen ของ Moureu และ Dufraisse และ anti-oxydants ของ Lumiere นั่นเอง

ทฤษฎีเกี่ยวกับการหืน

การเปลี่ยนแปลงภายในไขมันที่เกิดการหืนนี้ อาจเกิดขึ้นได้ 2 แบบคือ

1. การหืนเนื่องจากน้ำ (Hydrolytic rancidity) (Allen และ Hamilton, 1983 ; Aurand , Wood และ Wells, 1987; Bennion, 1980 ; Fennema, 1978; Heimann, 1980 ; Patterson , 1989) โมเลกุลของไขมันขณะที่มีน้ำอยู่ด้วย จะถูกย่อยโดยเอ็นไซม์ไลเปสจากอาหารหรือจากจุลินทรีย์บางชนิด เช่น เชื้อราเพนิซิลีียม แบคทีเรียพวกซูโดโมแนส เป็นต้น เนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นโดยมีไลเปสเป็นตัวเร่ง บางครั้งจึงเรียกว่า การหืนชนิดไลโปไลติก (Lipolytic rancidity) ผลของปฏิกิริยาอาจได้โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ หรือถ้าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ก็จะได้กลีเซอรอลกับกรดไขมันอิสระ 3 โมเลกุลดังภาพที่ 1

ภาพที่ 1 แสดงการสลายตัวของโมเลกุลไขมันเนื่องจากน้ำและเอ็นไซม์ไลเปส (Patterson , 1989)



โมเลกุลไขมัน

กลีเซอรอล

กรดไขมันอิสระ

กรดไขมันอิสระที่เกิดขึ้นนี้จะมีโมเลกุลสั้น ๆ (มีคาร์บอนตั้งแต่ 4-12 อะตอม) สามารถระเหยได้ที่อุณหภูมิห้องและมีกลิ่นเฉพาะตัว ที่เป็นสาเหตุทำให้ไขมันมีกลิ่นหืน เช่น กรดบิวไทริก (มีคาร์บอน 4 อะตอม) กรดคาโปรอิก (คาร์บอน 6 อะตอม) กรดคาปริก (คาร์บอน 10 อะตอม)

การหืนชนิดนี้มักพบในอาหารไขมันพวกเนย มาการีน นมสด เนื่องจากไขมันในอาหารเหล่านี้ประกอบด้วยกรดไขมันที่มีห่วงโซ่คาร์บอนขนาดสั้น และมีน้ำเป็นส่วนประกอบอยู่มาก แต่การหืนเนื่องจากน้ำจะไม่ค่อยมีบทบาทในผลิตภัณฑ์น้ำมันพืชนี้ เนื่องจากน้ำมันพืชประกอบด้วยกรดไขมันที่มีห่วงโซ่คาร์บอนขนาดยาว จึงไม่สามารถระเหยได้ที่อุณหภูมิห้อง และในกระบวนการผลิตน้ำมันพืชจะมีขั้นตอนที่ต้องผ่านความร้อนซึ่งเอ็นไซม์ไลเปสจะถูกทำลายไป

2. การหืนเนื่องจากออกซิเจน (Oxidative rancidity) เกิดจากน้ำมันหรือไขมันสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ แล้วเกิดปฏิกิริยาได้สารตัวกลาง ที่สำคัญคือไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส และไม่ระเหยที่อุณหภูมิห้อง การเกิดไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีกลไกที่อาจเป็นไปได้คือ

2.1 กลไกการเกิดอนุมูลอิสระ (The classical free radical mechanism) หรือออกโทกซิเดชัน (autoxidation) (Allen และ Hamilton, 1983; Aurand และคณะ, 1987; Fennema, 1978; Heimann, 1980; Lee, 1975; Patterson, 1989) กลไกการเกิดอนุมูลอิสระนี้อาจแบ่งได้เป็น 3 ระยะคือ

ระยะที่ 1 (initiation stage) เป็นระยะที่เกิดอนุมูลอิสระ

โมเลกุลของไขมัน (RH) จะเกิดการสูญเสียอะตอมของไฮโดรเจน (พลังงานที่ใช้เพื่อทำลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนมีค่าประมาณ 80 กิโลแคลอรี) โดยยังไม่ทราบกลไกที่แท้จริง แต่มีตัวเร่งคือ ความร้อน แสง การแผ่รังสี และโลหะ เช่น เหล็ก ทองแดง ผลของปฏิกิริยาจะได้อนุมูลอิสระของไขมัน ($R\cdot$) ซึ่งจะเข้าสู่ระยะที่ 2 ต่อไป

ระยะที่ 2 (propagation stage) ปฏิกิริยาลูกโซ่ของอนุมูลอิสระ

อนุมูลอิสระ ($R\cdot$) ที่เกิดขึ้นจากระยะที่ 1 จะรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศได้อนุมูลอิสระเปอร์ออกไซด์ ($ROO\cdot$) ซึ่งไม่คงตัว และจะเข้ารวมกับไขมันโมเลกุลอื่นๆ เกิดเป็นสารที่คงตัวกว่าคือ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ($ROOH$) และอนุมูลอิสระ ($R\cdot$) อีกตัวหนึ่ง อนุมูลอิสระดังกล่าวนี้เองที่จะไปเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปเป็นลูกโซ่ได้เปอร์ออกไซด์มากมาย โดยอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งอัตราเร็วของการสูญเสียเท่ากับอัตราเร็วของการสร้างอนุมูลอิสระ ปฏิกิริยา

จะเข้าสู่ระยะที่ 3

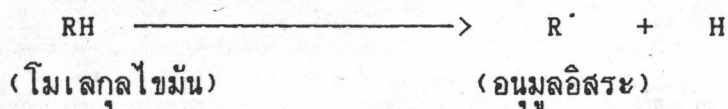
ระยะที่ 3 (termination stage) การรวมตัวของอนุมูลอิสระเป็นสารประกอบใหม่

อนุมูลอิสระจำนวนมากมายที่เกิดขึ้นในระยะที่ 2 จะรวมตัวกันเองได้เป็นสารประกอบใหม่ที่คงตัว ปฏิริยาอุกโชจึงสิ้นสุดลง

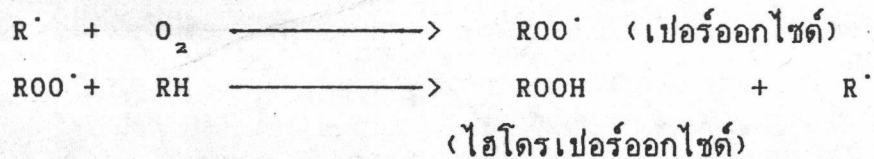
ภาพที่ 2 แสดงกลไกการเกิดออกซิเดชันของไขมัน

ระยะที่ 1 (initiation stage)

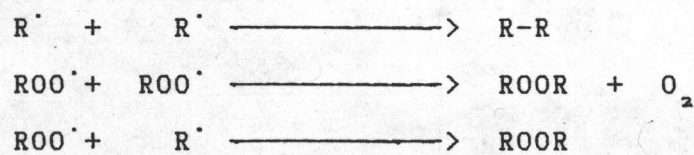
ตัวเร่งต่างๆ



ระยะที่ 2 (propagation state)



ระยะที่ 3 (termination stage)



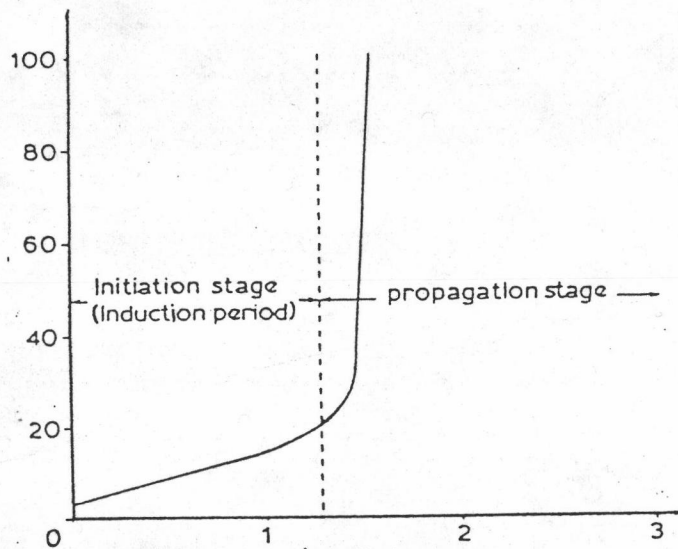
ออกซิเดชันนี้สามารถเกิดได้แม้ในที่มืด

การเกิดออกซิเดชัน ในช่วงแรกปฏิกิริยาจะดำเนินไปอย่างช้าๆด้วยอัตราเร็วที่สม่ำเสมอ เรียกระยะนี้ว่า ระยะเหนี่ยวนำ (Induction period) ระยะนี้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ เปอร์ออกไซด์ จะเพิ่มปริมาณขึ้นเรื่อยๆ จนถึงจุดที่เกิดออกซิเดชันอย่างรวดเร็ว ถ้าเขียนกราฟระหว่างค่าเปอร์ออกไซด์กับเวลาที่ปฏิกิริยาดำเนินไป (ภาพที่ 3) พบว่ากราฟจะแบ่งเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกค่าเปอร์ออกไซด์ยังต่ำและการเพิ่มเป็นไปอย่างช้าๆในช่วงนี้ยังไม่เกิดกลิ่นหืน จากนั้นจะเข้าสู่ช่วงที่ 2 ซึ่งค่าเปอร์ออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่าง

รวดเร็วจึงจะเริ่มมีกลิ่นที่จุดเริ่มของช่วงที่ 2 นี้ อาจถือได้ว่าระยะเหนี่ยวนำนี้เป็นช่วงชีวิตของน้ำมันนั่นเอง

ภาพที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์ออกไซด์ของไขมันกับเวลา ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และ แสดงระยะเหนี่ยวนำของไขมัน (Allen และ Hamilton ,1983)

ค่าเปอร์ออกไซด์
(มิลลิอิควิวาเลนต์
ต่อน้ำมัน 1 ก.ก.)

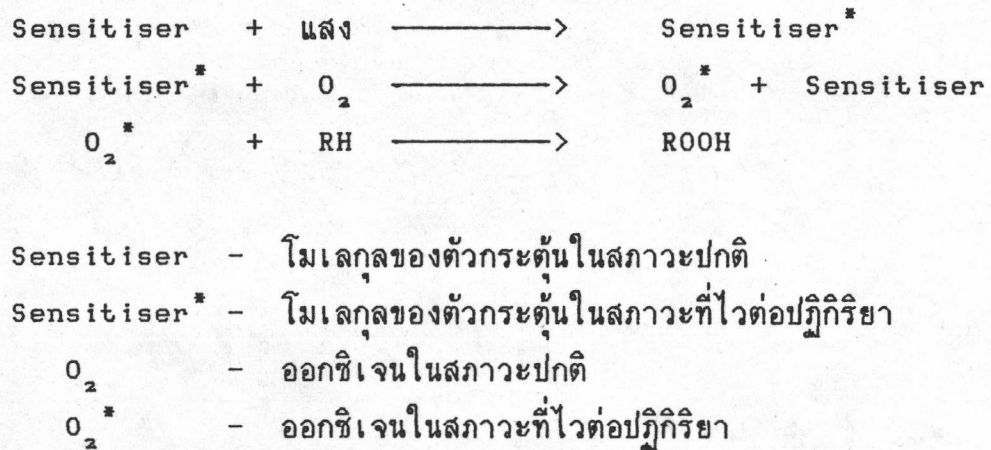


เวลา (ชั่วโมง)

2.2 โฟโตออกซิเดชัน (photo-oxidation) (Allen และ

Hamilton, 1983 ; Patterson, 1989) ปฏิกริยานี้เกี่ยวข้องกับออกซิเจน ซึ่งได้รับพลังงานจากแสง โดยผ่านทางตัวกระตุ้น (sensitiser) เช่น คลอโรฟิลล์ มัยโอโกลบิน ทำให้เปลี่ยนจากออกซิเจนในสภาวะปกติ (ground state) ไปสู่ออกซิเจนในสภาวะที่ไวต่อปฏิกริยา (excited state) ออกซิเจนในรูปแบบหลังนี้มี ความไวในการทำปฏิกริยากับไขมันมากกว่าออกซิเจนในสภาวะปกติถึง 1500 เท่า จึงเข้าทำปฏิกริยาที่พันธะคู่ของโมเลกุลไขมันได้โดยตรง ได้เป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่มีไอโซเมอร์ต่างจากออกทอกซิเดชัน

ภาพที่ 4 แสดงการเกิดฟิโตออกซิเดชันของไขมัน (Patterson , 1989)



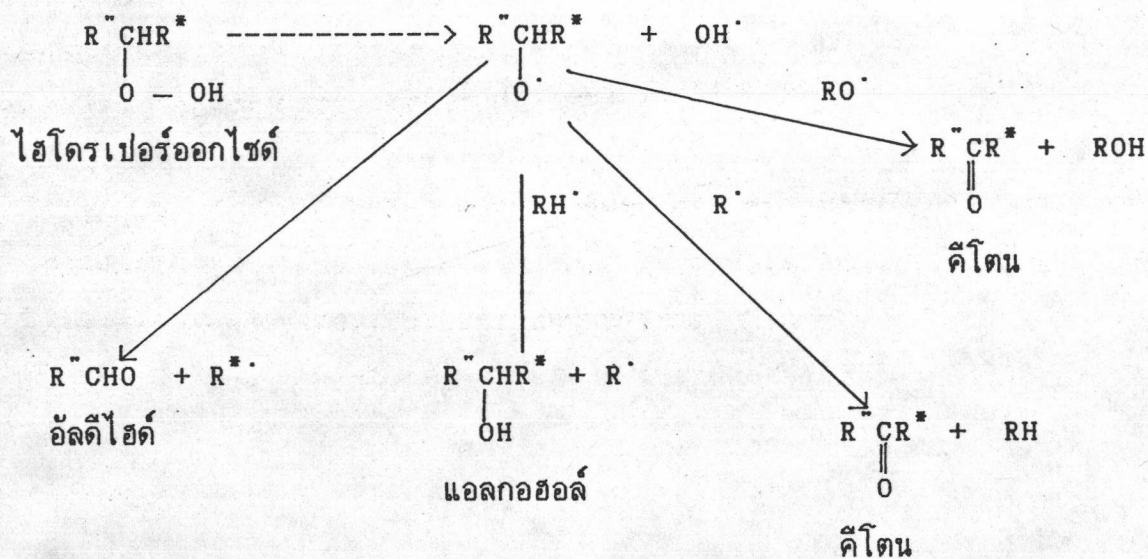
ฟิโตออกซิเดชันนี้จะไม่มีระยะเหนี่ยวนำและจะเกิดเมื่อมีแสงเท่านั้น โดยเฉพาะแสงอัลตราไวโอเล็ต จะมีผลเร่งการเกิดฟิโตออกซิเดชันมากกว่าแสงธรรมดา (แสงแดด แสงไฟฟ้า) เนื่องจากมีพลังงานสูงกว่า

2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันจากเอ็นไซม์ไลพอกซีจีเนส (lipoxygenase oxidation) (Allen และ Hamilton, 1983; Heimann, 1980 ; Patterson, 1989). ไลพอกซีจีเนสเป็นเอ็นไซม์ที่พบในพืชทั่วไป โดยมีโลหะ เช่น เหล็ก ทองแดง เป็นส่วนประกอบในโมเลกุล เอ็นไซม์ชนิดนี้ชอบที่จะทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระมากกว่าไขมันในรูปไตรกลีเซอไรด์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาออกทอกซิเดชัน ผลของปฏิกิริยาได้สารไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เช่นเดียวกัน

นอกจากตัวเอ็นไซม์เองจะสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมันได้แล้ว ยังมีปรากฏการณ์ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อโปรตีนของเอ็นไซม์ถูกทำลายให้เสียสภาพโดยความร้อน มีผลให้โลหะที่เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลถูกปลดปล่อยออกมา โลหะเหล่านี้จะเป็นตัวกระตุ้นอย่างดี ทำให้เกิดออกซิเดชันในลักษณะที่ต่างจากปฏิกิริยาเนื่องจากเอ็นไซม์ เรียกปรากฏการณ์เช่นนี้ว่า ซูโดเอ็นไซมิก ออกซิเดชัน (Pseudoenzymic oxidation)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งสามแบบที่ได้กล่าวมาแล้วคือ กลไกการเกิดอนุมูลอิสระ
 ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และไลพอกซีจีเนสออกซิเดชัน จะทำให้เกิดสารตัวกลาง
 ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ซึ่งจัดเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นแรกของปฏิกิริยา (Primary reaction
 product) ที่ไม่มีกลิ่น และไม่ระเหย แต่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่ไม่คงตัว จะเกิด
 การเปลี่ยนแปลงต่อไป ได้ผลิตภัณฑ์ขั้นที่ 2 ของปฏิกิริยา (secondary reaction
 product) ซึ่งเป็นสารที่มีกลิ่นหืน (Bading, 1960; Bell และคณะ, 1951) ได้
 แก่สารพวกอัลดีไฮด์ คีโตน แอลกอฮอล์ และยังเกิดอนุมูลอิสระที่จะกลับเข้าสู่ปฏิกิริยา
 ลูกโซ่ของไขมัน (propagation stage) ต่อไป

ภาพที่ 5 แสดงการเกิดผลิตภัณฑ์ขั้นที่ 2 ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน
 (Allen และ Hamilton, 1983)



ปัจจัยที่มีผลต่อการหินเนื่องจากออกซิเดชัน

การหินเนื่องจากออกซิเดชันนี้ นับว่ามีความสำคัญที่สุด เนื่องจากเกิดขึ้นได้เอง เมื่ออาหารที่มีไขมันสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ดังนี้

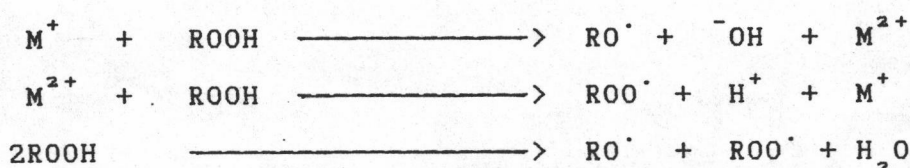
1. แสง (Patterson, 1989) เป็นแหล่งพลังงานสำคัญที่จะส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเฉพาะแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นๆ (ช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต) ได้มีการศึกษาโดยใช้น้ำมันพืชหลายชนิด อังกับแสงที่มีความยาวคลื่นต่างๆ แล้ววัดอัตราการดูดกลืนออกซิเจนของน้ำมันแต่ละชนิด พบว่าในช่วงแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นๆ (ประมาณ 300 นาโนเมตร) คือในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต น้ำมันทุกชนิดจะมีอัตราการดูดซึมออกซิเจนสูงสุด นั่นคือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดนั่นเอง

2. อุณหภูมิ (Aurand และคณะ 1987; Lee, 1975; Patterson, 1989) เนื่องจากพลังงานที่ต้องการในระยะที่ 1 (initiation stage) และระยะที่ 2 (propagation stage) ของปฏิกิริยาออกซิเดชันค่อนข้างต่ำ ดังนั้นการลดอุณหภูมิไขมันให้ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องจะขัดขวางปฏิกิริยาดังกล่าว ในทางตรงกันข้าม จากการศึกษาของ Gunstone และ Hilditch (1946) พบว่า ทุกๆ 11 องศาเซลเซียสที่เพิ่มขึ้น (จากอุณหภูมิตั้งต้น 60 องศาเซลเซียส) อัตราการเกิดออกซิเดชันของ เมทิลโอเลอิก จะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า อุณหภูมิมีผลน้อยมากต่อไฮโดรออกซิเดชัน (Sattar และ Deman, 1976) แต่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาลูกโซ่ของออกซิเดชัน และทำให้เกิดการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ ทำให้เพิ่มปริมาณอนุมูลอิสระที่จะเข้าสู่ปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไป

3. โลหะ (Allen และ Hamilton, 1983; Fennema, 1978; Lee, 1975; Lundberg, 1961; Patterson, 1989) โลหะในกลุ่ม transition ที่สำคัญคือเหล็กและทองแดง ซึ่งโลหะทั้งสองชนิดนี้มีโอกาสปนเปื้อนมากจากกระบวนการผลิตน้ำมันและปริมาณเพียงเล็กน้อย (0.01 ส่วนในล้านส่วนของทองแดง และ 0.1 ส่วนในล้านส่วนของเหล็ก) ในรูปที่ไม่ละลายแต่สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ทำให้ระยะเหนียวนำของไขมันลดลง กลไกการออกฤทธิ์ของโลหะ คือทำให้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวได้อนุมูลอิสระ ($RO\cdot, ROO\cdot$) ซึ่งจะเข้าสู่ปฏิกิริยา

ลูกโซ่ของออกซิดีเคชันต่อไป (ภาพที่ 6)

ภาพที่ 6 แสดงกลไกการออกฤทธิ์ของโลหะในการทำให้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์สลายตัว
(Fennema, 1978)



M^+ , M^{2+} : โลหะที่มีเวเลนซ์เป็น + กับ 2+

ROOH : ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

RO^\cdot , ROO^\cdot : อนุมูลอิสระ

ปกติในอาหารที่มีไขมันเป็นส่วนประกอบมักจะพบโลหะปนเปื้อนอยู่เล็กน้อย ถึงแม้ว่าอาหารนั้นจะผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์มาแล้วก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากโลหะเหล่านี้เป็นส่วนประกอบของสารที่สำคัญบางชนิดภายในเซลล์ของพืชและสัตว์ เช่น คลอโรฟิลล์ ไซโตโครม ฮีโมโกลบิน มัยโอโกลบิน ปัญหาการปนเปื้อนของโลหะหนักจึงเป็นปัญหาสำคัญ แต่สามารถหลีกเลี่ยงได้โดยใช้สารเคมี เช่น เอทิลีนไดอะมีนเตตราอะซิติกแอซิด (ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)

4. โครงสร้างของโมเลกุลไขมัน (Lea, 1938; Lundberg, 1961; Patterson, 1989) น้ำมันหรือไขมันที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัว คือมีพันธะคู่ในโมเลกุลจะเกิดการหืนเนื่องจากออกซิเจนได้ติดที่กรดไขมันไม่อิ่มตัว และยังมีพันธะคู่มาก คือมีความไม่อิ่มตัวสูงจะยิ่งหืนได้เร็วกว่าน้ำมันที่มีความไม่อิ่มตัวต่ำ กรดไขมันที่มีความไม่อิ่มตัวสูง เช่น กรดไลโนเลอิก (2 พันธะคู่) กรดไลโนเลนิก (3 พันธะคู่) ได้มีการศึกษาพบว่าอัตราการเกิดไฟโตออกซิเดชันของ เมทิลโอเลอิก ต่อ เมทิลไลโนลีเอท ต่อ เมทิลไลโนลีเนท เท่ากับ 1:1.7:2.3 ถ้าเป็นกรณีออกซิเดชันที่ 20 องศาเซลเซียส อัตราส่วนจะเป็น 1:12:25 (Terao และ Matsushita, 1977)

5. ส่วนประกอบของน้ำมันและไขมัน (Aurand และคณะ, 1987; Lundberg, 1961) น้ำมันหรือไขมันแต่ละชนิดจะมีความไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันต่างๆกัน ทั้งนี้ขึ้นกับส่วนประกอบต่างๆ ที่รวมกันเป็นน้ำมันชนิดนั้นๆ ตัวอย่างเช่น น้ำมันที่มี

ร้อยละของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันที่มี
 ร้อยละของกรดไขมันไม่อิ่มตัวต่ำ หรือเป็นกรดไขมันอิ่มตัว ตัวอย่างน้ำมันที่มีกรดไขมัน
 ไม่อิ่มตัวสูง เช่น น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง (ตารางที่ 1) นอกจากส่วน
 ประกอบหลักแล้ว ยังมีส่วนประกอบย่อยอื่น ๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันนั้นๆ
 เช่น วิตามินอี (Tocopherol) ฟอสฟาไทด์ สารประกอบทั้งสองนี้จะเสริมฤทธิ์กันทำ
 ให้น้ำมันเกิดการหืนช้าลง ในไขมันสัตว์อาจพบวิตามินอีบ้างแต่น้อย ซึ่งมาจากการที่
 สัตว์กินพืชที่มีวิตามินอีเป็นอาหาร

ตารางที่ 1 แสดงส่วนประกอบของน้ำมันและไขมันบางชนิด (Fennema , 1987)

ชนิดน้ำมัน	ค่าไอโอดีน	ความอิ่มตัว (ร้อยละ)	โอเลอิก (ร้อยละ)	ไลโนเลอิก (ร้อยละ)
น้ำมันเนย	39.5	57.8	38.3	3.9
น้ำมันไก่	86.5	23.4	52.9	23.7
โคโคบัตเตอร์	36.6	60.1	37.0	2.9
น้ำมันข้าวโพด	126.8	8.8	35.5	55.7
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	105.8	26.7	25.7	47.5
น้ำมันหมู	66.5	37.7	49.4	12.3
น้ำมันมะกอก	89.7	2.9	89.5	7.6
น้ำมันปาล์ม	53.6	47.3	42.9	9.8
น้ำมันถั่วลิสง	93.0	17.7	56.5	25.8
น้ำมันทานตะวัน	144.3	5.7	21.7	72.6
น้ำมันถั่วเหลือง	135.8	14.0	22.9	55.2

6. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) หรือโปรออกซิแดนท์ (Prooxidant) (Lundberg, 1961) ได้แก่ เอ็นไซม์ไลพอกซีจีเนสที่ได้ออกไปแล้ว สารประกอบฮีมิติน สารสี (pigment) ต่างๆ เช่น คลอโรฟิล คาโรทีนอยด์บางตัว สามารถเร่งการเกิดออกซิเดชันได้

ผลเสียของการหืนเนื่องจากออกซิเดชัน (Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives, 1971; Lea, 1938) การหืนเนื่องจากออกซิเดชัน มีผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์คือ

1. ทำให้ผลิตภัณฑ์มีกลิ่นและรสไม่ดี
2. มีผลต่อคุณค่าทางอาหาร เนื่องจากไขมันมีบทบาทสำคัญในโภชนาการของคน กล่าวคือเป็นแหล่งพลังงาน (1 กรัมไขมันจะให้พลังงาน 9.0 กิโลแคลอรี) และเป็นแหล่งของกรดไขมันจำเป็นคือ กรดไลโนเลอิก นอกจากนี้ยังประกอบด้วยวิตามินหลายชนิดที่ละลายได้ในไขมัน ได้แก่ วิตามิน เอ ดี อี เค การเกิดออกซิเดชันจะทำให้กรดไขมันจำเป็นและวิตามินเหล่านี้ถูกทำลายไป

วิธีป้องกันการหืนเนื่องจากออกซิเดชัน (Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additive, 1971; Heimann, 1980; Patterson, 1989) เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันของไขมันทำให้สูญเสียคุณค่าทางอาหารไป จึงจำเป็นต้องหาทางป้องกันโดย

1. เก็บน้ำมันในภาชนะที่เป็นสแตนเลส หรือใช้บรรจุด้วยแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือเก็บในภาชนะทึบแสง ปิดให้สนิท
2. หลีกเลี่ยงการปนเปื้อนของโลหะเหล็ก ทองแดง ในระหว่างกระบวนการผลิต โดยเลือกใช้เครื่องมือที่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel)
3. เติมสารต้านออกซิเดชันหรือวัตถุกันหืน วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากทำได้ง่าย และประหยัดค่าใช้จ่ายมากกว่าวิธีอื่นๆ

การวัดความหืนของน้ำมันและไขมัน

1. การทดสอบด้วยประสาทสัมผัส (organoleptic test) (Allen และ Hamilton, 1983; Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additive, 1971; Lea, 1938) คือการทดสอบการหืนด้วยการดมกลิ่นและชิมรส

แต่วิธีนี้ต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญที่ได้รับการฝึกมาอย่างดี ในการแยกแยะว่ากลิ่นใดจึงจะเป็นกลิ่นที่
 สำหรับผลิตภัณฑ์นั้นๆ นอกจากนั้นวิธีนี้เป็นการวัดเมื่อน้ำมันมีกลิ่นหืนแล้ว จึงไม่เหมาะที่จะ
 ศึกษาถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาออกซิเดชัน และไม่เหมาะสมกับน้ำมันที่มีกลิ่นเฉพาะตัว
 ของมันเอง

2. การตรวจสอบทางเคมี

2.1 การวัดค่าเปอร์ออกไซด์ (Peroxide value, P.V.) (Allen
 และ Hamilton, 1983; Mehlenbacher และคณะ, 1981; Firestone, 1984)
 ปริมาณเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีในน้ำมัน คิดเป็น
 มิลลิกรัมต่อลิตรต่อน้ำมัน 1 กิโลกรัม หรือคิดเป็นมิลลิลิตรของสารละลายมาตรฐาน
 โซเดียมไทโอซัลเฟตต่อกรัมของน้ำมัน การใช้ค่าเปอร์ออกไซด์นี้ถึงแม้จะเป็นวิธีที่ว่องไว
 และสามารถทำนายการเกิดการหืนได้ดี แต่มีข้อควรระวังคือ เปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะ
 ไม่คงตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วไปเป็น
 สารที่มีกลิ่นหืน ดังนั้นการวัดการหืนจากออกซิเดชันโดยวิธีนี้จะต้องควบคุมอุณหภูมิและ
 ระยะเวลาให้เหมาะสม

The American Oil Chemists' Society (AOCS) ได้กำหนดวิธี
 มาตรฐานในการหาค่าเปอร์ออกไซด์ไว้ในวิธี Cd 8-53 (Mehlenbacher และคณะ,
 1981; Firestone, 1984) รายละเอียดดูในภาคผนวก ก.

2.2 การวัดค่าแอนิซีน (Anisidine value, An.V.) (Allen
 และ Hamilton, 1983; Patterson, 1989) เป็นการวัดค่าอัลดีไฮด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์
 ขั้นที่ 2 ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยให้น้ำมันทำปฏิกิริยากับพารา-แอนิซีน ได้สาร
 ประกอบมีสีวัดได้โดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร
 อัลดีไฮด์ที่วัดได้เป็นหลักคือ 2 อัลคีนาล (2-alkenals)

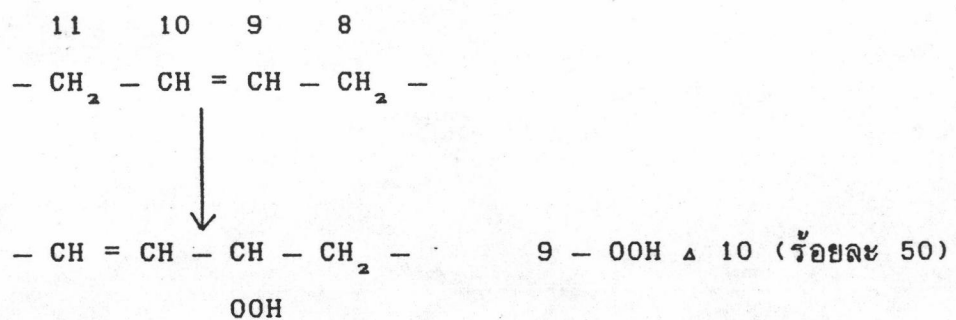
2.3 การวัดค่ากรดไทโอบาร์บิทริก (Thiobarbituric acid, TBA)
 (Allen และ Hamilton, 1983; Patterson, 1989) เป็นการวัดค่าอัลดีไฮด์ที่
 เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยให้ 2 TBA ทำปฏิกิริยากับมาโลนัลดีไฮด์ เกิดสาร
 ประกอบสีแดงวัดได้โดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร



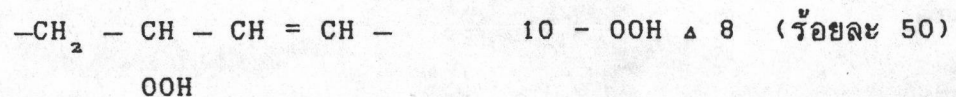
2.4 การทดสอบไครส์ (Kreis test) (Allen และ Hamilton, 1983) วิธีนี้เป็นการวัดค่าอัลดีไฮด์ (2,3-อีพอกซี โพรพานาลดีไฮด์) โดยให้น้ำมันทำปฏิกิริยากับฟลอโรกลูซินอล (phloroglucinol) ในอีเทอร์ แล้วทำการสกัดด้วยกรดเกลือ ถ้าน้ำมันหืนจะได้สารละลายสีแดง วิธีนี้เป็นการวัดว่าน้ำมันมีการหืนหรือไม่ โดยไม่สามารถกำหนดปริมาณการเกิดออกซิเดชันที่แน่นอนได้ และวิธีนี้ถูกรบกวนโดยวัตถุเจือปนอาหารบางตัว เช่น วานิลลิน (Vanillin)

3. วิธียูวี-สเปกโตรโฟโตเมทรี (UV-spectrophotometry) (Allen และ Hamilton, 1983 ; Patterson, 1989) เนื่องจากกรดไลโนเลอิก (18:2 cis - Δ^5 , Δ^{12}) เมื่อเกิดออกซิเดชันจะได้ไลโนเลอิกไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่มีพันธะคู่เป็นแบบพันธะคู่สลับเดี่ยว (conjugated double bond) ภาพที่ 7

ภาพที่ 7 ออกทอกซิเดชัน ของเมทิล ไลโนลิเอท (Patterson, 1989)



และ



ซึ่งจะดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 232 นาโนเมตร ส่วนผลิตภัณฑ์ขั้นที่ 2 ของปฏิกิริยาจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 268 นาโนเมตร ในกรณีของไลโนเลอิกไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ก็จะทำให้เกิดพันธะคู่สลับเดี่ยวเช่นกัน ซึ่งจะดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ 268 และ 278 นาโนเมตร แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือมีสารหลายตัวที่ดูดกลืนแสงในช่วงดังกล่าว อาจทำให้ผลไม่แม่นยำนัก วิธีนี้จะเหมาะสมกับสภาวะการทดลองที่มีแต่กรดไลโนเลอิก หรือกรดไลโนเลอิกเดี่ยวๆ

4. วิธีแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) (Allen และ Hamilton , 1983) เป็นการวัดปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนระเหยได้ ที่เกิดจากการสลายตัวของสารตัวกลางของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่สำคัญคือเพนเทน การวัดทำโดยฉีดน้ำมันตัวอย่างเข้าไปในคอลัมน์ของเครื่องโครมาโทกราฟีโดยตรง แล้ววัดสารระเหยที่เกิดขึ้นโดยมีแก๊สพาหะ (Carrier gas) เป็นตัวพาไป

สารต้านออกซิเดชัน (Antioxidant)

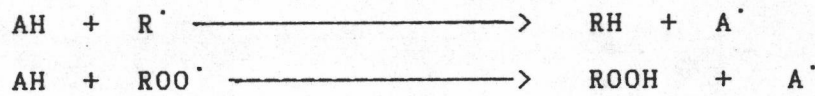
การใช้สารต้านออกซิเดชันเป็นวิธีหนึ่งในหลายๆวิธีที่ใช้ป้องกันการหืนในน้ำมัน ตามที่ได้กล่าวไปแล้ว แต่เนื่องจากวิธีอื่นๆ เช่น การเก็บในภาชนะสุญญากาศ การใช้แก๊สเฉื่อย เป็นวิธีที่ยุ่งยากและหมดเปลืองงบประมาณมาก ต่างกับวิธีการเติมสารต้านออกซิเดชัน ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและประหยัด จึงเป็นวิธีที่ได้รับความนิยม

1. ความหมายของคำว่าสารต้านออกซิเดชันและกลไกการออกฤทธิ์

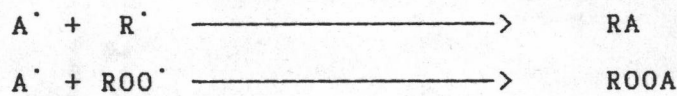
สารต้านออกซิเดชัน หมายถึงสารใดๆก็ตามที่เติมลงไปในการอาหารแล้วจะช่วยยืดอายุหรือป้องกันการหืนของอาหารนั้นๆ อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Allen และ Hamilton, 1983; Dziesak, 1986) แต่ในความเป็นจริงแล้ว ไม่มีสารต้านออกซิเดชันตัวใดที่จะหยุดปฏิกิริยาได้โดยสิ้นเชิงมันเพียงแต่สามารถยืดระยะเวลาหนึ่งขงอาหารให้ยาวนานออกไป ทำให้การหืนเกิดขึ้นช้าลง โดยมีกลไกการทำงานได้หลายแบบ (Allen และ Hamilton , 1983; Patterson, 1989) คือ

1.1 ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ของออกซิเดชัน (chain breaking) สารต้านออกซิเดชันในกลุ่มนี้จะขัดขวางการดำเนินไปของปฏิกิริยาลูกโซ่ ทั้งในระยะที่ 1 (initiation stage) และระยะที่ 2 (propagation stage)

ภาพที่ 8 แสดงกลไกการยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารต้านออกซิเดชันในกลุ่ม
ขัดขวางปฏิกิริยาลูกโซ่



และอนุมูลอิสระของสารต้านออกซิเดชัน (A[·]) จะเข้าทำปฏิกิริยา
กับอนุมูลอิสระอื่นๆอีก



AH : สารต้านออกซิเดชัน
R[·], ROO[·] : อนุมูลอิสระของไขมัน

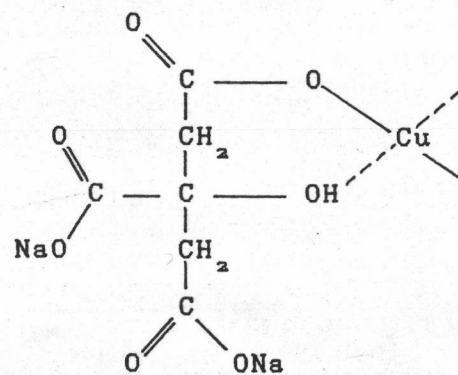
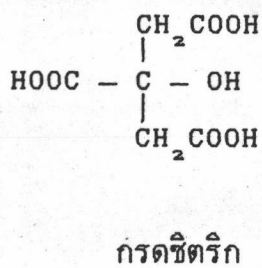
สารต้านออกซิเดชันที่มีกลไกการทำงานโดยจับกับอนุมูลอิสระในลักษณะนี้
บางครั้งอาจเรียกว่า แรดิคัล สคาเวนเจอร์ (radical scavenger) ซึ่งได้แก่
สารประกอบในกลุ่มฟีนอล เช่น โพรพิลแกลเลต บีเอชเอ บีเอชที และวิตามินอี

1.2 โดยการกำจัดออกซิเจนที่ละลายในอาหารออกไป เรียกว่า
สารต้านออกซิเดชันที่มีกลไกลักษณะนี้ว่า ออกซิเจน สคาเวนเจอร์ (Oxygen scavenger)
ได้แก่ กรดแอสคอร์บิก และเอสเซอร์ของกรดแอสคอร์บิก เช่น แอสคอร์บิลพามีเตต
แอสคอร์บิลสเตียเรท

1.3 ตูคกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตไว้ (UV deactivators) โดยตัว
ของมันเองจะไม่เปลี่ยนแปลงเป็นอนุมูลอิสระ สารเหล่านี้ได้แก่ คาร์บอนแบลค
เฟนิลซาลิซิลเลท ไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน และมีสารบางตัวที่มีคุณสมบัติในการจับกับ
ออกซิเจนทำให้หมดฤทธิ์ที่จะก่อให้เกิดโฟโตออกซิเดชัน สารในกลุ่มนี้ได้แก่
ไตรเอทิลเอมีน วิตามินอี สารจับนิกเกิล (Nickel chelate)

มีสารบางตัวที่มีคุณสมบัติในการลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาในระยษที่ 1 โดยจะจับกับโลหะ ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้ไม่มีโลหะที่จะเร่งให้เกิดอนุมูลอิสระ สารเหล่านี้ได้แก่ กรดซิตริก กรดฟอสฟอริก กรดแอสคอร์บิก และเลซิธิน เนื่องจากกลไกการออกฤทธิ์ต่างจากกลุ่มแรก จึงไม่จัดเป็นสารออกซิเดชั่นที่แท้จริง จะเรียกสารในกลุ่มนี้ว่า ซีควิสแทนท์ (Sequestant) หรือเมทัลอินแอคทิเวเตอร์ (Metal inactivator) สารซีควิสแทนท์ที่นิยมใช้คือ กรดซิตริก กลไกการออกฤทธิ์อาจรวมตัวกับโลหะได้สารประกอบเชิงซ้อน ตามภาพที่ 9 (Law Kia Sang, 1984)

ภาพที่ 9 แสดงการจับกันของกรดซิตริกกับทองแดงได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (Patterson, 1989)



สารประกอบเชิงซ้อน
โซเดียมซีเตรทคอปเปอร์

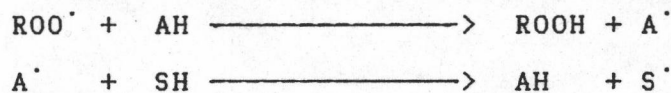
ประสิทธิภาพของสารต้านออกซิเดชั่นจะดีที่สุดเมื่อเติมในน้ำมันที่ผลิตเสร็จใหม่ ๆ (Scherwin, 1978) คือในช่วงที่ผ่านขั้นตอนกำจัดกลิ่น (deodorization) และทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิ ประมาณ 60-80 องศาเซลเซียส การเติมในช่วงระยะเหนี่ยวนำหรือช่วงที่อาหารเริ่มหืนแล้วจะไม่มีผล

2. สภาวะเสริมของสารต้านออกซิเดชั่น (synergism) (Allen และ Hamilton, 1983; Cillard และ Cillard, 1986, Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additive, 1971)

สภาวะเสริมของสารต้านออกซิเดชั่น หมายถึง สภาวะที่มีการใช้สารต้านออกซิเดชั่นร่วมกัน ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปในอาหาร แล้วส่งผลให้สามารถป้องกัน

การเห็นได้ดีกว่าการใช้สารต้านออกซิเดชันชนิดใดชนิดหนึ่งในปริมาณที่เท่ากัน กลไกการทำงานของสารต้านออกซิเดชันนั้นยังไม่อาจสรุปได้แน่นอน แต่เข้าใจว่าส่วนหนึ่งมาจากการที่สารที่เป็น ซิเนอร์จิสต์ (Synergist) สามารถให้อะตอมไฮโดรเจนแก่อนุมูลอิสระของสารต้านออกซิเดชันที่ใช้ร่วมกัน ทำให้สารต้านออกซิเดชันนั้นๆสามารถกลับมาใช้ได้อีก (regenerate) ตามภาพที่ 10

ภาพที่ 10 แสดงกลไกการทำงานของซิเนอร์จิสต์



AH : สารต้านออกซิเดชัน

SH : ซิเนอร์จิสต์

สารต้านออกซิเดชันที่นิยมใช้ร่วมกันคือ บีเอชเอกับบีเอชที บีเอชเอกับโพรพิลแกลเลต เป็นต้น แต่ในกรณีของกรดซิตริกซึ่งนิยมใช้ร่วมกับสารต้านออกซิเดชัน บีเอชเอ หรือบีเอชที จะไม่ถือว่าเป็นสถานะเสริม เนื่องจากกรดซิตริก มีใช้สารต้านออกซิเดชันที่แท้จริง แต่เป็นซีเคสแทรนท์ มีหน้าที่จับกับโลหะ ป้องกันไม่ให้โลหะไปเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ แต่ถ้าโลหะถูกกำจัดออกจากอาหารจนหมด การเติมกรดซิตริกลงไป ก็จะไม่มีความจำเป็นในการยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันแต่อย่างใด

3. ลักษณะของสารต้านออกซิเดชันที่ดี (Allen และ Hamilton, 1983)

- 3.1 ปลอดภัยสำหรับการบริโภค
- 3.2 เมื่อเติมลงไปในการอาหารแล้ว ไม่ทำให้กลิ่น สี และรสชาติของอาหารนั้นๆเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม
- 3.3 มีประสิทธิภาพเมื่อใช้ในปริมาณเล็กน้อย
- 3.4 สามารถผสมให้เข้ากันกับอาหารได้ง่าย
- 3.5 มีผลกันเห็นต่อเนื้อไปสู่อาหารที่ทอดด้วยน้ำมันที่เติมสารต้านออกซิเดชันนั้นๆ (Carry through property)
- 3.6 ราคาถูก

4. ปริมาณสารต้านออกซิเดชันที่อนุญาตให้ใช้ในอาหาร

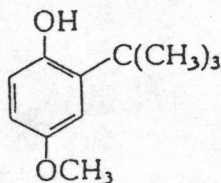
ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 87 พ.ศ. 2527 จัดสารต้านออกซิเดชัน ให้เป็นวัตถุเจือปนอาหาร (Food additives) ในหมวดที่ 3 คือมีวัตถุประสงค์ใช้กันหืน จึงอาจเรียกอีกอย่างว่าวัตถุกันหืน (สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา, 2522) ปริมาณที่อนุญาตให้ใช้คือร้อยละ 0.02 โดยอาจใช้อย่างใดอย่างหนึ่งหรือรวมกันได้ไม่เกินร้อยละ 0.02 ของน้ำหนักในกรณีของบีเอชเอและบีเอชที หรือร้อยละ 0.01 ในกรณีของโพรฟิลแกลเลต

การใช้สารต้านออกซิเดชัน ควรใช้ในปริมาณที่พอเหมาะที่จะทำให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด และอยู่ในระดับที่กฎหมายอนุญาตให้ใช้ การใช้สารต้านออกซิเดชันในจำนวนมากๆนั้น บางครั้งกลับให้ผลเสียมากกว่าดี เพราะว่ามีสารต้านออกซิเดชันบางตัว ถ้าใช้ปริมาณมากเกินไปกว่าระดับหนึ่ง จะเปลี่ยนเป็น โปรออกซิแดนท์ คือจะเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันแทนที่จะยับยั้ง (prooxidative หรือ inversion effect) (Heimann, 1980)

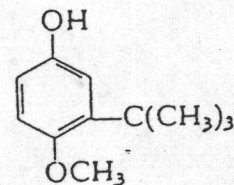
5. สารต้านออกซิเดชันที่นิยมใช้

5.1 สารที่ได้จากการสังเคราะห์ ได้แก่สารประกอบฟีนอล (Allen และ Hamilton, 1983; Dziezak, 1986; Patterson, 1989) ได้แก่

5.1.1 บิวทิลเลตเตด ไฮดรอกซีอะนิโซล (Butylated hydroxyanisole) (บีเอชเอ)



2-tertiarybutyl-4-methoxy phenol



3-tertiarybutyl-4-methoxy phenol

บีเอชเอ ที่มีจำหน่ายจะเป็นส่วนผสมของ 2 ไอโซเมอร์ คือ 2-tertiary



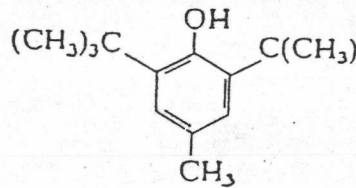
butyl-4-methoxyphenol (85 เปอร์เซ็นต์) และ 3-tertiary butyl-4-methoxy phenol (15 เปอร์เซ็นต์) บีเอชเอ ละลายได้ดีทั้งในไขมันสัตว์และน้ำมันพืช แต่ประสิทธิภาพการกันหืนในไขมันสัตว์จะดีกว่าในน้ำมันพืช

ข้อดี : มีคุณสมบัติกันหืนต่อเนื่องไปถึงอาหารที่ทอดด้วยน้ำมันนั้นๆ (carry through property)

ข้อเสีย: ระเหย (steam volatility) ในอุณหภูมิที่ใช้ทอด

สภาวะเสริม : เมื่อใช้ร่วมกับ บีเอชที หรือ แกลเลต

5.1.2 บิวทิลเลตเตดไฮดรอกซีโทลูอิน (Butylated hydroxytoluene) (บีเอชที)



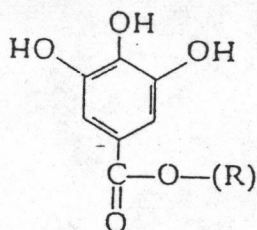
3,5-di-tertiary butyl-4-hydroxy toluene

2,6-di-tertiary butyl-p-cresol

2,6-di-tertiary butyl-4-methyl phenol

บีเอชที ใช้ครั้งแรกในผลิตภัณฑ์ยางและปิโตรเลียม และต่อมาประมาณปี ค.ศ. 1950 จึงมีการนำมาใช้ในอาหาร บีเอชที มีคุณสมบัติคล้ายกับบีเอชเอ คือละลายได้ดีในไขมันและน้ำมัน กันหืนในไขมันสัตว์ดีกว่าน้ำมันพืช แต่ผลในการกันหืนต่อเนื่อง (Carry through property) จะต่ำกว่าบีเอชเอ และระเหยได้มากกว่าบีเอชเอ บีเอชที มีสภาวะเสริมกับบีเอชเอ (ปกติใช้ 5 เท่าบีเอชทีผสมกับ 1 เท่าบีเอชเอ)

5.1.3 แกลเลต (The gallates)



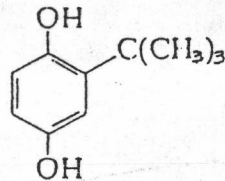
R = - (CH₂)₂CH₃ โพรพิล (propyl)
 - (CH₂)₃CH₃ บิวทิล (butyl)
 - (CH₂)₇CH₃ ออกทิล (octyl)
 - (CH₂)₁₁CH₃ โดเดซิล (dodecyl)

ในกลุ่มนี้มีหลายชนิดคือ โพรพิล บิวทิล ออกทิลและโดเดซิลไกลเลต 2 ชนิดหลังละลายในน้ำมันและไขมันได้ดี แต่บิวทิลและโพรพิลไกลเลตละลายได้น้อยกว่า

ข้อดี : ใช้ได้ดี ทั้งในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์

ข้อเสีย : นอกจากละลายได้น้อยในไขมันแล้ว สารประกอบไกลเลต ยังสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิสูงๆ ทำให้เกิดการสูญเสียไปในระหว่างขั้นตอนการปรุงอาหาร และข้อเสียที่สำคัญอีกอย่างก็คือในสภาวะที่มีเหล็กและน้ำอยู่ สารประกอบไกลเลตจะเกิดการเปลี่ยนแปลง ได้เป็นสารออกสีน้ำเงิน

5.1.4 เทอเชียรี บิวทิลไฮโดรควิโนน (Tertiary butylhydroquinone) (ทีบีเอชคิว)



ทีบีเอชคิว ได้รับการยอมรับให้ใช้ในอาหารโดยคณะกรรมการอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา ในปี ค.ศ. 1972 นับเป็นสารต้านออกซิเดชันตัวล่าสุดที่ยอมให้ใช้ในอาหาร สารตัวนี้มีข้อดีหลายประการที่ทำให้ได้รับความนิยม คือละลายได้ดีในไขมันและน้ำมัน ไม่ทำให้เกิดสารออกสีน้ำเงินเมื่อมีเหล็กและน้ำร่วมอยู่ในอาหาร ระเหยได้น้อยกว่า บีเอชเอและบีเอชที มีความคงตัวที่อุณหภูมิสูงๆ และใช้ป้องกันการหืนได้ดีในน้ำมันพืช แต่ผลในการกันหืนต่อเนืองน้อยกว่าบีเอชเอ ทีบีเอชคิว นิยมใช้ป้องกันการหืนในน้ำมันปาล์มดิบระหว่างการขนส่ง จะช่วยให้เมื่อนำน้ำมันไปผ่านกรรมวิธีทำให้บริสุทธิ์แล้วจะได้น้ำมันที่มีคุณภาพดี

5.2 สารต้านออกซิเดชันจากธรรมชาติ สารจากธรรมชาติที่มีคุณสมบัติเป็นสารต้านออกซิเดชันนั้น มักจะมีโครงสร้างส่วนหนึ่งเป็นวงอะโรมาติก (aromatic ring) และมีกลุ่มไฮดรอกซิล 1 กลุ่มหรือมากกว่า (polyphenolic compound) เพื่อให้สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนอะตอมให้แก่อนุมูลอิสระของไขมันได้ ซึ่งได้แก่ สารประกอบฟลาโวน ไอโซฟลาโวน คูมาริน กรดซินนามิก และฟอสฟาไทด์ เป็นต้น ได้มีการศึกษาพบสารต้านออกซิเดชันจากธรรมชาติหลายตัวด้วยกัน กล่าวคือ

เลซิทินนับเป็นสารต้านออกซิเดชันจากธรรมชาติตัวแรกที่ได้รับการเสนอให้ใช้ในอาหาร (Bollmann, 1925) และมีการจดลิขสิทธิ์เลซิทินเพื่อใช้ในอาหารหลายชนิดในช่วงปี 1949-1957 เลซิทิน เป็นสารประกอบฟอสโฟลิปิดได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันพืช

Grettie (1933) พบว่ากัวไอแอ็ค (guaiac) ซึ่งเป็นยางไม้ (gum) ที่ได้จากต้น Guaiacum officinalis ซึ่งมีมากในแถบเวสต์อินดีส มีคุณสมบัติเป็นสารต้านออกซิเดชัน และในปี 1940 กัวไอแอ็ค ได้รับการยอมรับให้ใช้กันหั้นในไขมันหมู

นอกจากน้ำมันพืชแล้ว เครื่องเทศหลายชนิดก็มีคุณสมบัติเป็นสารต้านออกซิเดชัน เช่น คินซ่าย กานพลู โกฎจุฬาลำพา (sage) ซึ่งมีการจดลิขสิทธิ์ในช่วงปี ค.ศ. 1937 และ 1938 (Macke, 1936; Maveety, 1938)

นอกจากเครื่องเทศแล้ว น้ำมันพืชหลายชนิด ก็สามารถป้องกันการหืนของไขมันสัตว์ได้ (Lundberg, 1961) เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันมะกอก น้ำมันงา น้ำมันเมล็ดฝ้าย และน้ำมันจมูกข้าวสาลี (wheat germ oil)

ยังมีการศึกษาพบว่าสารจากธรรมชาติอีกหลายชนิด สามารถป้องกันการหืนในไขมันได้ เช่น เคอร์ซีทิน (quercetin) และพอมมิเฟอริน (pomiferin) ซึ่งเป็นสารประกอบฟลาโวนอยด์ที่พบในส้มชนิดหนึ่ง (Orange orange) (Clopton, 1953) แทนนิน กรดคาเฟอิกในกาแฟ สารเหล่านี้ไม่พบว่ามีพิษ แต่ก็ยังไม่มีการใช้ในอาหาร

Warner และ Frankel (1987) รายงานว่าเมื่อใช้เบตาแคโรทีน ความเข้มข้นตั้งแต่ 5 ถึง 10 ส่วนในล้านส่วนร่วมกับกรดซิตริก สามารถป้องกันการหืนของน้ำมันถั่วเหลือง (น้ำมันสลัด) อันเนื่องจากแสงได้

ในปัจจุบันนี้เริ่มมีแนวโน้มที่จะหันมาใช้สารจากธรรมชาติเพื่อป้องกันการหืนในผลิตภัณฑ์อาหารที่มีไขมันเป็นส่วนประกอบ สารจากธรรมชาติที่มีการนำมาใช้แล้วและคาดว่าปริมาณการใช้อาจเพิ่มขึ้นในอนาคตคือ วิตามินอีและโรสแมรี่

5.2.1 วิตามินอี (Tocopherol) (Allen และ Hamilton, 1983; Patterson, 1989) วิตามินอีที่พบในธรรมชาติมี 4 รูปแบบคือ อัลฟา (alpha) เบตา(beta) แกมมา(gamma) และเดลตา(delta) วิตามินอีนี้พบมากในน้ำมันพืช อาจพบถึง 3000 ส่วนในล้านส่วน แต่พบน้อยมากในไขมันจากสัตว์และปลา วิตามินอีเป็นสารที่ไม่ทนความร้อน จะถูกทำลายไปบางส่วนในระหว่างกรรมวิธีกำจัดกลิ่น (deodorization) ในการผลิตน้ำมัน และไม่มีผลกันหืนต่อเนื้อไปสู่อาหารที่ทอดด้วยน้ำมันที่มีวิตามินอีอยู่ วิตามินอีนิยมใช้กันหืนในไขมันสัตว์โดยใช้ในรูป ดีแอลอัลฟาโทโคเฟอรอล(D-L alphatocopherol) ซึ่งเป็นสารสังเคราะห์ สำหรับวิตามินอีที่สกัดได้จากน้ำมันพืชจะเป็นส่วนผสมของ อัลฟา เบตา แกมมา และเดลตาโทโคเฟอรอล โดยเรียงตามความแรงของการเป็นสารต้านออกซิเดชันจากมากไปน้อยดังนี้ เดลตา แกมมา เบตา อัลฟา การใช้วิตามินอีในปริมาณที่เกินกว่าระดับสูงสุด (optimum level) ของมัน นอกจากจะไม่ช่วยยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว ยังส่งผลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย (Swern, 1979) ปริมาณที่เหมาะสมคือปริมาณที่พบอยู่แล้วในธรรมชาติ

5.2.2 โรสแมรี่ สกัดจาก Rosemarinus officinalis โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย แล้วระเหยออกจะได้สารสกัดโรสแมรี่ที่นำไปใช้เป็นสารต้านออกซิเดชันได้เลย แต่มีข้อเสียคือ สารสกัดโรสแมรี่จะมีกลิ่นเฉพาะ และมีรสขม จึงไม่เหมาะที่จะผสมลงในอาหารส่วนใหญ่ ได้มีผู้พยายามปรับปรุงวิธีการสกัดโรสแมรี่ที่ไม่มีกลิ่นและไม่มีรสจนสำเร็จ (Stephen และคณะ, 1977; Bracco และคณะ, 1981) สารออกฤทธิ์ที่สำคัญในโรสแมรี่คือ กรดโรสมารินิก (rosemarinic acid) กรดคาร์โนซิก (carnosic acid) และที่เพิ่งค้นพบคือ โรสมาริควินอน (rosemariquinone) (Christopher และคณะ, 1985) โรสแมรี่สามารถป้องกันการหืนในมันฝรั่งทอดได้ดีพอๆ กับบีเอชเอและบีเอชที

6. สารต้านออกซิเดชันจากถั่วเหลืองหมัก

ถั่วเหลืองหมักเป็นอาหารที่รู้จักกันมานาน และเป็นที่ยอมรับในประเทศอินโดนีเซียรู้จักกันในชื่อ เทมเป้ (Tempeh) วิธีทำก็คือ หมักถั่วเหลืองที่แกะเปลือกแล้วกับเชื้อรา Rhizopus oligosporus ในภาชนะที่เหมาะสมเช่นถาดไม้ไผ่ แล้วคลุมด้วยใบตอง ทิ้งไว้ 1-2 วันจนมีเส้นใยปกคลุมเต็มก้อนถั่ว และถั่วเหลืองจับติดกันเป็นก้อน (วราวุฒิ ครุสง และ รุ่งนภา พงศ์สวัสดิ์มานิต, 2532; Beuchat, 1984)

ถั่วเหลืองที่ผ่านการหมักแล้ว จะมีปริมาณของสารอาหารที่จำเป็นสำหรับร่างกายเพิ่มมากขึ้น ที่สำคัญได้แก่วิตามินบี2 บี3 บี6 และกรดแพนโททิก (Beuchat, 1984)

ความสนใจในแง่การเป็นสารต้านออกซิเดชันสำหรับถั่วเหลืองหมักนั้นมาจากการศึกษาของ Gyorgy (1962) ที่ทดลองเลี้ยงหนูด้วยถั่วเหลืองหมักและถั่วเหลืองธรรมดา เพื่อเปรียบเทียบคุณค่าทางโภชนาการของอาหารทั้งสองชนิด แล้วพบว่า เม็ดเลือดแดงของหนูที่เลี้ยงด้วยถั่วเหลืองหมักจะมีความทนทานต่อการเหนี่ยวนำให้สลายตัวด้วยกรดไดอะลูริก (Dialuric) มากกว่าหนูที่เลี้ยงด้วยถั่วเหลืองที่ไม่หมัก การสลายตัวของเม็ดเลือดแดง (haemolysis) นั้นเกิดจากการขาดวิตามินอี ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารต้านออกซิเดชันจึงเป็นไปได้ว่าในถั่วเหลืองหมักจะมีสารต้านออกซิเดชันอยู่ จากจุดนี้เอง Gyorgy และคณะ (1964) ได้ทดลองสกัดสารออกจากถั่วเหลืองหมัก และพบว่า สารต้านออกซิเดชันในถั่วเหลืองหมักน่าจะเป็น 6,7,4'-ไตรไฮดรอกซีไอโซฟลาโวน (6,7,4'-trihydroxyisoflavone) สารประกอบตัวนี้ละลายในน้ำและเมื่อทำการทดสอบฤทธิ์การต้านออกซิเดชันในหลอดทดลอง พบว่าเป็นสารต้านออกซิเดชันที่ดีเมื่อเทียบกับฟลาโวนอยด์ตัวอื่นๆ แต่เมื่อนำมาทดสอบในน้ำมันถั่วเหลืองกลับไม่มีผลจึงทำให้ Gyorgy สนใจศึกษาว่า ถ้าแยกเฉพาะส่วนที่เป็นน้ำมันของถั่วเหลืองหมัก มาใช้เป็นสารต้านออกซิเดชันจะได้ผลหรือไม่

ค.ศ. 1974 Gyorgy และคณะ ได้ทดลองสกัดน้ำมันจากถั่วเหลืองหมักแล้วนำมาเติมในน้ำมันหมู่น้ำมันพืชหลายชนิด ผลปรากฏว่าการเติมน้ำมันถั่วเหลืองหมักร้อยละ 10 ในน้ำมันตัวอย่างสามารถป้องกันการหืนในน้ำมันได้ Gyorgy ได้เสนอว่า สารต้านออกซิเดชันในน้ำมันถั่วเหลืองหมักนั้น ควรจะเป็นสารที่ละลายในไขมัน แต่ไม่ใช่วิตามินอี เนื่องจากวิตามินอีไม่เพิ่มขึ้นระหว่างกระบวนการหมักของเชื้อรา

ปกติสารที่จะออกฤทธิ์ต้านออกซิเดชันได้นั้น มักจะมีโครงสร้างเป็นสารประกอบฟีนอล ในกรณีของถั่วเหลือง สารประกอบฟีนอลที่พบเป็นหลักก็คือ วิตามินอี และไอโซฟลาโวน ซึ่งจะจับอยู่กับน้ำตาลเป็นไอโซฟลาโวนกลูโคไซด์ ในระหว่างกระบวนการหมักวิตามินอีไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ไอโซฟลาโวนกลูโคไซด์ จะถูกตัดเอาน้ำตาลออกโดยปฏิกิริยาของเอนไซม์เบต้า-กลูโคซิเดส (β -glucosidase) ซึ่งผลิตโดยเชื้อราในระหว่างกระบวนการหมัก เป็นผลทำให้ปริมาณกลูโคไซด์ลดลง แต่ไอโซฟลาโวนหรืออะกลัยโคนจะเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลดีเพราะว่าไอโซฟลาโวนจะมีฤทธิ์ต้านออกซิเดชันได้ดีกว่า

ไอโซฟลาโวนกลูโคไซด์

Murakami และคณะ (1984) วิเคราะห์ปริมาณไอโซฟลาโวน และ ไอโซฟลาโวนกลูโคไซด์ เปรียบเทียบระหว่างถั่วเหลืองกับถั่วเหลืองหมัก พบว่าใน ถั่วเหลืองจะมีปริมาณของไอโซฟลาโวนกลูโคไซด์ daidzin genistin และ glycitein-7-O-glucoside สูง แต่ปริมาณของอะกลัยโคนหรือไอโซฟลาโวน daidzein genistein และ glycitein ต่ำ ในขณะที่ในถั่วเหลืองหมัก ปริมาณของไอโซฟลาโวนจะเพิ่มขึ้นและกลูโคไซด์กลับลดลง จึงสรุปว่าสารต้านออกซิเดชัน ในถั่วเหลืองหมักน่าจะเป็นอะกลัยโคนที่ละลายได้ดีในไขมัน (lipophilic aglycone) ซึ่งถูกปลดปล่อยจากไอโซฟลาโวนกลูโคไซด์ โดยการย่อยของเอนไซม์เบต้ากลูโคซิเดส และ อะกลัยโคนที่พบเป็นหลักคือ genistein และ daidzein