جامعة حلب
كلّية الصيّدلة
قسم الكيمياء التّحليليّة والغذائيّة

استخلاص مركبات عضوية من قشور بعض الحمضيات السورية لاستخدامها كمضادات أكسدة طبيعية

Extracting Organic Compounds from Some Syrian Citrus Peels to be used as Natural Antioxidants

رسالة قدّمت لنيل درجة الماجستير في مراقبة الأغذية

إعداد

نهى الحراكي

1435 هـ
2014 م

جامعة حلب
كلّية الصيّدلة
قسم الكيمياء التّحليليّة والغذائيّة

استخلاص مركبات عضوية من قشور بعض الحمضيات السورية لاستخدامها كمضادات أكسدة طبيعية

Extracting Organic Compounds from Some Syrian Citrus Peels to be used as Natural Antioxidants

رسالة قدّمت لنيل درجة الماجستير في مراقبة الأغذية

إعداد

نهى الحراكي

بإشراف

الدكتورة نظيرة سركيس
أستاذ في قسم الكيمياء التحليلية والغذائية
كلية الصيدلة- جامعة حلب

الدكتورة غالية صباغ
مدرسة في قسم الكيمياء الصيدلية والمراقبة الدوائية
كلية الصيدلة- جامعة حلب

1435 هـ
2014 م

الجمهورية العربية السورية

جامعة حلب

تصريـــح

أصرّح بأن هذا البحث بعنوان " **استخلاص مركبات عضوية من قشور بعض الحمضيات السورية لاستخدامها كمضادات أكسدة طبيعية** " لم يسبق أن قُبل للحصول على أية شهادة، ولا هو مقدّمٌ حالياً للحصول على شهادة أخرى.

المرشّحة

نهى الحراكي

DECLARATION

I hereby certify that this work "**Extracting Organic Compounds from Some Syrian Citrus Peels to be used as Natural Antioxidants**" has not been accepted for any degree or it is not submitted to any other degree.

Candidate

Noha Alhiraki

الجمهورية العربية السورية

جامعة حلب

شـهادة

نشهد بأن العمل المقدم في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قامت به المرشّحة **نهى الحراكي**، بإشراف **الدكتورة نظيرة سركيس** (المشرف الرئيس) الأستاذة في قسم الكيمياء التحليلية والغذائية من كلية الصيدلة في جامعة حلب **والدكتورة غالية صباغ** (المشرف المشارك) المدرّسة في قسم الكيمياء الصيدلية والمراقبة الدوائية كلية الصيدلة في جامعة حلب.

إن أية مراجع أخرى ذكرت في هذا العمل موثقة في نص الرسالة وحسب ورودها في النص.

المرشَّحة	المشرف المشارك	المشرف الرئيسي
نهى الحراكي	**الدكتورة غالية صباغ**	**الأستاذة الدكتورة نظيرة سركيس**

حلب في 10 /7/ 2014

TESTIMONY

We witness that the described work in this treatise is the result of scientific search conducted by the candidate **Noha Alhiraki** under the supervision of **Dr. Nazira Sarkis** (main supervisor) professor at the department of Analytical and Food Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Aleppo, and **Dr. Ghalia Sabbagh** (assistant supervisor) professor at the department of Pharmaceutical Chemistry and Quality Control, Faculty of Pharmacy, University of Aleppo.

Any other references mentioned in this work are documented in the text of the treatise.

Candidate	Assistant supervisor	Main supervisor
Noha Alhiraki	**Dr. Ghalia Sabbagh**	**Prof. Dr. Nazira Sarkis**

الجمهورية العربية السورية

جامعة حلب

أجري هذا البحث في كلية الصيدلة في جامعة حلب، بإشراف الدكتورة **نظيرة سركيس**، أستاذة في قسم الكيمياء التحليلية والغذائية كلية الصيدلة في جامعة حلب ومشاركة **الدكتورة غالية صباغ** المدرس في قسم الكيمياء الصيدلية والمراقبة الدوائية في جامعة حلب.

قدّمت هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات نيل درجة الماجستير في مراقبة الأغذية، ونوقشت علناً في تمام الساعة الثانية عشر من يوم الأحد الواقع في 10 آب عام 2014 وأجيزت.

أعضاء لجنة الحكم:

الأستاذ الدكتور **جورج جانجي:**	أستاذ في كلية الزراعة في جامعة حلب **(رئيساً)**
الأستاذة الدكتورة **نظيرة سركيس:**	أستاذة في كلية الصيدلة في جامعة حلب **(عضواً، الأستاذ المشرف)**
الدكتورة **عدوية قيطاز:**	مدرسة في كلية الصيدلة في جامعة حلب **(عضواً)**

كلمة شكر

- **أحمد الله تعالى وأشكره أن وفقني لإتمام هذا البحث بفضله وكرمه.**
- **أشكر لجنة الحكم على الجهود التي بُذلت لتقييم وتقدير هذا العمل.**
- **كل الشكر والتقدير إلى أستاذتي ومعلمتي التي كانت خير عون لي منذ صفوف الدراسة الجامعية واستمر عطاؤها حتى وصلت إلى هذه المرحلة..... أستاذتي وقدوتي المشرفة الدكتورة نظيرة سركيس.**
- **كما أتقدم بشكري وامتناني إلى من لم تدخر جهداً ووقتاً لدعمي وارشادي في انجاز هذا العمل وكانت رمزاً للتفاني والتضحية وخير مشجع وسند لي، علمتني معنى الطموح والمثابرة للوصول إلى هدفي رغم صعوبة الظروف..... من تعلمت منها الصبر والإخلاص في العمل الدكتورة غالية صباغ.**
- **كما أود أن أشكر كامل الكادر التدريسي والإداري في كلية الصيدلة وأخص بالشكر عميد كلية الصيدلة الأستاذ الدكتور أمير حاج صكر ونائب العميد للشؤون العلمية الدكتور وسيم عبد الواحد ورئيس قسم الكيمياء التحليلية والغذائية الأستاذ الدكتور وريد خياطة على ما قدموه من مساعدات في كل ما يحتاجه البحث العلمي.**
- **الشكر الجزيل المفعم بالاحترام والتقدير إلى مسؤولة شعبة الدراسات العليا الآنسة رفاه الفرا على ما قدمته وتقدمه إلى جميع طلاب الدراسات دون استثناء بكل اخلاص وتفاني.**
- **كما أتقدم بامتناني إلى أسرة مخبر الكيمياء التحليلية في كلية الصيدلة من أساتذة ومخبريين وطلاب.**
- **أخيراً أشكر زملائي وأخوتي في شركة آسيا للصناعات الدوائية الذين قاموا بمساعدتي وتشجيعي وكانوا بمثابة عائلة لي.**

كما أهدي نجاحي

- **إلى من سارت معي درب العلم الشاق منذ طفولتي وشجعتني لتحقيق أهدافي مهما كانت صعبة المنال وأنارت لي دربي حتى وصلت إلى ما أنا إليه....**

  أمي الغالية

- **إلى من كان لوقوفه بجانبي الأثر الأكبر في كافة نجاحاتي وقدم الكثير من التضحيات وكان مَثل الأبوة الأعلى....** **والدي العزيز**

- **إلى من قاسمني لحظات الإرهاق والتعب وقدم لي الدعم والمساعدة لإتمام هذه الرسالة وكان خير دافع ومشجع لي....إلى شريكي في هذه الحياة، توأم روحي ووالد ابنتي المنتظرة....**

  زوجي حازم

- **إلى القلب الحنون، صديقي وملجئي منذ الصغر، قدم لي الدعم والنصح والإرشاد وكان سندي ومصدر قوتي....**

  أخي الوحيد نور ولن أنسى زوجته التي أصبحت بمثابة أخت لي

- **إلى أسرتي الثانية، القلوب البيضاء والحضن الطيب الذي منَّ الله علي به....**

  عائلة زوجي

- **إلى من تمنيت أن يشاركنا أفراحنا ولحظاتنا السعيدة...إلى الروح التي غابت باكراً ولم يتسنى لي التعرف عليها....**

  والد زوجي

- **إلى الأحبة الذين شاركتهم ذكرياتي الجميلة ومازلت أتقاسم معهم حاضري الندي....**

  أصدقائي

الفهرس
INDEX

I- المقدمة	1
II- القسم النظري	4
1- الجذور الحرة	5
1-1- أنواع الجذور الحرة.	5
1-2- مسببات إنتاج الجذور الحرة في الجسم.	7
1-3- التأثيرات الضارة للجذور الحرة على المستوى الخلوي.	8
1-4- الجذور الحرة والأمراض.	9
2- أكسدة الأغذية	10
2-1- مضادات الأكسدة	11
2-2- مضادات الأكسدة الصنعية والطبيعية	11
2-2-1- مضادات الأكسدة الصنعية	12
2-2-2- مضادات الأكسدة الطبيعية	15
2-3- الفينولات	17
2-3-1- أهمية الفينولات	17
2-3-2- بنية المركبات الفينولية	18
2-3-3- طرائق تحديد الفينولات الكلية	19
2-4- الفلافونوئيدات	19
2-4-1- طرائق تحديد الفلافونوئيدات الكلية	21
2-5- تحديد الفعالية الكلية المضادة للأكسدة	22
3- الحمضيات.	23
4- الزيوت النباتية.	24

III – الأبحاث السابقة 27

IV– أهمية البحث وأهدافه 33

V– القسم العملي 35

1– الأجهزة والأدوات. 36

2– المواد الكيميائية. 40

3– المواد النباتية. 40

4– تحضير المحاليل. 41

5– طريقة العمل. 43

5–1– تحضير العينات للدراسة. 43

5–2– تحضير خلاصة قشور الحمضيات. 43

5–3– تحديد وزن البقية الجافة للخلاصات. 44

5–4– تحديد المحتوى الكلي للفينولات في قشور الحمضيات. 44

5–5– تحديد المحتوى الكلي للفلافونوئيدات في قشور الحمضيات. 46

5–6– تحديد الفعالية الكلية المضادة للأكسدة لقشور الحمضيات. 47

5–7– دراسة تأثير تطبيق خلاصات قشور الحمضيات على عينات من زيت القطن. 49

5–7–1– تحضير العينات للدراسة. 49

5–7–2– اخضاع الزيت لأكسدة مسرعة. 50

5–7–3– الأكسدة التلقائية خلال التخزين العادي. 50

5–7–4– الأكسدة خلال القلي. 50

5–7–5– تحديد رقم البيروكسيد. 51

6– الحسابات. 52

7– الحسابات الإحصائية. 53

VI- النتائج والمناقشة 54

1– تحديد البقية الجافة للخلاصات. 55

2- تحديد المحتوى الكلي للفينولات. 57
3- تحديد المحتوى الكلي للفلافونوئيدات. 60
4- تحديد أفضل طريقة للاستخلاص. 63
5- تحديد أفضل محل للاستخلاص. 63
6- تحديد الفعالية الكلية المضادة للأكسدة. 64
7- دراسة تأثير تطبيق خلاصات قشور الحمضيات على عينات من زيت القطن. 70
7-1- اخضاع الزيت لأكسدة مسرعة. 70
7-2- الأكسدة التلقائية خلال التخزين العادي. 78
7-3- الأكسدة خلال القلي. 85
VII- الاستنتاجات والتوصيات 90
VIII- المراجع 94

قائمة الجداول
LIST OF TABLES

الجدول	الشرح	الصفحة
1	البقية الجافة (غ/100غ قشور جافة) لخلاصات المحلات المختلفة لقشور اليوسفي التي تم الحصول عليها بطريقة الاستخلاص بالتعطين.	55
2	البقية الجافة (غ/100غ قشور جافة) لخلاصات المحلات المختلفة لقشور اليوسفي التي تم الحصول عليها بطريقة الاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية.	56
3	البقية الجافة (غ/100غ قشور جافة) لخلاصات قشور الحمضيات المستخلصة بطريقة الأمواج فوق الصوتية وبمحل ميتانول مائي 80%	57
4	علاقة تغير امتصاصية حمض الغاليك بتغير تركيزه.	58
5	كمية الفينولات الكلية في الخلاصات الجافة لقشور اليوسفي الناتجة عن الاستخلاص بالتعطين مقدرة على أساس حمض الغاليك.	59
6	كمية الفينولات الكلية في الخلاصات الجافة لقشور اليوسفي الناتجة عن الاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية مقدرة على أساس حمض الغاليك.	59
7	كمية الفينولات الكلية في الخلاصات الجافة لقشور الحمضيات (الليمون، اليوسفي، البرتقال، الكريفون) الناتجة عن الاستخلاص بطريقة الأمواج فوق الصوتية بمحل ميتانول 80%.	60
8	علاقة تغير امتصاصية الروتين بتغير تركيزه.	61
9	كمية الفلافونوئيدات الكلية في الخلاصات الجافة لقشور اليوسفي الناتجة عن الاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية مقدرة على أساس مركب الروتين.	62
10	كمية الفلافونوئيدات الكلية في الخلاصات الجافة لقشور الحمضيات الأربعة الناتجة عن الاستخلاص بطريقة الأمواج فوق الصوتية بمحل ميتانول 80%.	63

11	الفعالية الكلية المضادة للأكسدة المقابلة لكل تركيز من سلسلة الخلاصة الجافة المحلولة بالميتانول لقشور الليمون.	64
12	الفعالية الكلية المضادة للأكسدة المقابلة لكل تركيز من سلسلة الخلاصة الجافة المحلولة بالميتانول لقشور اليوسفي	65
13	الفعالية الكلية المضادة للأكسدة المقابلة لكل تركيز من سلسلة الخلاصة الجافة المحلولة بالميتانول لقشور البرتقال.	67
14	الفعالية الكلية المضادة للأكسدة المقابلة لكل تركيز من سلسلة الخلاصة الجافة المحلولة بالميتانول لقشور الكريفون.	68
15	الفعالية الكلية المضادة للأكسدة المقابلة لكل تركيز من سلسلة BHT.	69
16	الفعالية اللاقطة لجذور DPPH لخلاصات قشور الحمضيات.	70
17	تأثير إضافة تركيز 200 ppm من خلاصات قشور الحمضيات ومضاد الأكسدة الصنعي BHT على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن الموضوع بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	71
18	تأثير إضافة خلاصات قشور الليمون بتراكيز مختلفة على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن الموضوع بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	72
19	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (RSD %) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الخالية من مضادات الأكسدة الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	74
20	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (RSD %) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الكريفون الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	74
21	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (RSD %) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور البرتقال الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	75
22	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (RSD %) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور اليوسفي الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	75

23	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (200 ppm) الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	76
24	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (600 ppm) الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	76
25	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (1200 ppm) الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	77
26	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (1800 ppm) الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	77
27	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على مضاد الأكسدة الصنعي الموضوعة بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	78
28	تأثير إضافة خلاصة قشور الليمون بتراكيز مختلفة ومضاد الأكسدة الصنعي BHT على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	79
29	تأثير إضافة قشور الليمون الجافة بتركيز 5% على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	80
30	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الخالية من مضادات الأكسدة خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	82
31	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (200 ppm) خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	82
32	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (600 ppm) خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	83

33	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (1200 ppm) خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	83
34	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (1800 ppm) خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	84
35	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية قشور الليمون الجافة بتركيز 5% خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	84
36	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على مضاد الأكسدة الصنعي خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	85
37	تأثير إضافة خلاصة قشور الليمون، قشور الليمون الجافة ومضاد الأكسدة الصنعي BHT على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن المقلي به 9 مرات متكررة.	86
38	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الخالية من مضادات الأكسدة المقلي بها 9 مرات متكررة.	87
39	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية قشور الليمون الجافة بتركيز 5% المقلي بها 9 مرات متكررة.	88
40	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون (1800 ppm) المقلي بها 9 مرات متكررة.	88
41	الانحراف المعياري (SD) والانحراف المعياري النسبي (% RSD) لنتائج رقم البيروكسيد (PV) لعينة زيت القطن الحاوية على مضاد الأكسدة الصنعي المقلي بها 9 مرات متكررة.	89

قائمة الأشكال
LIST OF FIGURES

الشكل	الشرح	الصفحة
1	تشكل الجذور الحرة.	5
2	الأضرار التي تسببها الجذور الحرة على الخلية.	8
3	الحماية من الجذور الحرة.	9
4	الصيغ الكيميائية لبعض مضادات الأكسدة الصنعية.	13
5	الصيغ الكيميائية لبعض مضادات الأكسدة الطبيعية.	16
6	بنية الفلافونوئيدات الأساسية.	20
7	الصيغ الكيميائية لبعض أنواع الفلافونوئيدات.	21
8	تسمية الـ DPPH حسب الـ IUPAC.	22
9	أجزاء الحمضيات.	23
10	جهاز التحليل الطيفي المرئي وفوق البنفسجي نموذج Jasco V-530.	36
11	جهاز الأمواج فوق الصوتية (الألتراسونيك) موديل POWERSONIC 405 من Hwashin Technology.	36
12	جهاز المثفلة موديل Centrifuge 90-1 من Shanghai Surgical Instruments Factory.	37
13	جهاز المبخر الدوار موديل LABOROTA 4000 من Heidolph.	37
14	فرن تجفيف موديل WTCbinder من شركة TUTTLINGEN.	38
15	ميزان تحليلي من شركة SARTORIUS.	38
16	ماصّات حجمية آلية (Micropiptte) من نوع Ependorf.	39
17	أدوات مخبرية زجاجية.	39

18	المنحنى الطيفي الناتج عن تفاعل الفينولات مع كاشف الفولين– تشيوكالتو.	57
19	العلاقة بين تغير امتصاصية حمض الغاليك و تغير التركيز.	58
20	المنحنى الطيفي الناتج عن تفاعل الفلافونوئيدات مع كلوريد الألمينيوم.	61
21	علاقة تغير امتصاصية الروتين بتغير التركيز.	62
22	علاقة تغير الفعالية المضادة للأكسدة لقشور الليمون بتغير التركيز.	65
23	علاقة تغير الفعالية المضادة للأكسدة لقشور اليوسفي بتغير التركيز.	66
24	علاقة تغير الفعالية المضادة للأكسدة لقشور البرتقال بتغير التركيز.	67
25	علاقة تغير الفعالية المضادة للأكسدة لقشور الكريفون بتغير التركيز.	68
26	علاقة تغير الفعالية المضادة للأكسدة لـ BHT بتغير التركيز.	69
27	تأثير إضافة تركيز 200 ppm من خلاصات قشور الحمضيات ومضاد الأكسدة الصنعي BHT على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن الموضوع بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	71
28	تأثير إضافة خلاصات قشور الليمون بتراكيز مختلفة على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن الموضوع بالفرن بحرارة 65 ± 2° م.	73
29	تأثير إضافة خلاصة قشور الليمون بتراكيز مختلفة ومضاد الأكسدة الصنعي BHT على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	79
30	تأثير إضافة قشور الليمون الجافة بتركيز 5% على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن خلال التخزين العادي لمدة 7 أشهر.	81
31	تأثير إضافة خلاصة قشور الليمون، قشور الليمون الجافة ومضاد الأكسدة الصنعي BHT على رقم البيروكسيد (PV) لزيت القطن المقلي به 9 مرات متكررة.	86

الملخص

تم في هذا البحث تحديد المحتوى الكلي للفينولات والفلافونوئيدات لقشور بعض الحمضيات السورية ودرست الفعالية الكلية المضادة للأكسدة لها، كما تم دراسة تأثير تغيير طريقة الاستخلاص على هذه الفعالية والمحتوى. أخذت قشور الحمضيات وجففت بدرجة حرارة الغرفة وطحنت ثم استخلصت بالمحلات (ميتانول، ميتانول مائي 80%، ميتانول مائي 50%، إيتانول، أسيتون، إيتيل أسيتات، هكسان، تولوين) بطريقتي استخلاص: الأولى الاستخلاص بالتعطين والثانية بالأمواج فوق الصوتية. تم تحديد الخلاصة الجافة في كل من المحلات حيث تراوحت بين 1.5- 38.2 غ/100غ قشور يوسفي جافة. حدد المحتوى الكلي للفينولات والفلافونوئيدات والفعالية اللاقطة لجذور 2–2 دي فينيل–1– بيكريل هيدرازيل (DPPH) في هذه الخلاصات باستخدام الطريقة الطيفية اللونية فلوحظ أن أعلى تركيز للفينولات الكلية ظهر في القشور التي استخلصت باستخدام الميتانول المائي 80% بطريقة الأمواج فوق الصوتية حيث بلغ تركيزها (55.71، 52.72، 46.72، 28.80) ملغ حمض الغاليك /1 غ قشور جافة في قشور الليمون، اليوسفي، البرتقال والكريفون على التتالي. وأعلى تركيز للفلافونوئيدات تم الحصول عليه في القشور التي استخلصت باستخدام بالميتانول المائي 80% بطريقة الأمواج فوق الصوتية حيث بلغ تركيزها (34.99، 29.65، 24.96، 16.77) ملغ روتين/1 غ قشور جافة في قشور الليمون، اليوسفي، البرتقال والكريفون على التتالي.

ولمقارنة الفعالية المضادة للأكسدة للخلاصات استخدمت قيمة IC_{50}، حيث بلغت قيمة IC_{50} (0.692، 2.809، 3.603، 5.639 ملغ/مل) لقشور الليمون، اليوسفي، البرتقال والكريفون على التتالي، وبالتالي تم الحصول على أعلى فعالية مضادة للأكسدة من خلاصة قشور الليمون بينما أعطت خلاصة قشور الكريفون أقل فعالية وقورنت النتائج مع قيمة الـ IC_{50} لمضاد الأكسدة الصنعي BHT حيث بلغت 0.024 ملغ/مل. وأظهرت هذه النتائج أن خلاصات قشور الحمضيات تملك فعالية قوية مضادة للأكسدة ويمكن استخدامها كمضادات أكسدة طبيعية.

كما تم دراسة تأثير إضافة الخلاصات الميتانولية المائية 80% لقشور الحمضيات السورية (الليمون واليوسفي والبرتقال والكريفون) الناتجة عن الاستخلاص بطريقة الأمواج فوق الصوتية كمضادات أكسدة طبيعية إلى زيت القطن بهدف تقييم الفعالية المضادة للأكسدة لها وفق ثلاثة تطبيقات عملية أجريت على عينات من الزيت وهي الأكسدة المسرعة، الأكسدة التلقائية خلال التخزين العادي والأكسدة خلال القلي، واستخدم رقم البيروكسيد كمؤشر لتحديد الأكسدة الأولية للزيت وفساده، وقد قورنت النتائج مع عينة تحوي (BHT) كمضاد أكسدة صنعي بالتركيز المسموح به (200 ppm) وعينة شاهدة من زيت القطن الخالي من المضافات.

لوحظ في تطبيق الأكسدة المسرعة بدرجة حرارة 65 ± 2° م أن أقل ارتفاع في رقم البيروكسيد في اليوم السابع من التطبيق كان لعينة زيت القطن الحاوية على خلاصة قشور الليمون بتركيز 1800 ppm حيث

بلغ 8.4 ميلي مول/كغ، بالمقارنة مع عينة الزيت الشاهدة الخالية من المضافات والتي أعطت أعلى ارتفاع في رقم البيروكسيد 16.36 ميلي مول/كغ، بينما بلغت قيم أرقام البيروكسيد للعينات الحاوية على خلاصات قشور الليمون مختلفة التراكيز (1200 ppm، 600، 200) 9.32، 10.82، 11.4 ميلي مول/كغ على التتالي، يليها العينات الحاوية على خلاصة قشور اليوسفي والبرتقال والكريفون بتركيز (200ppm) لكل منها والتي أعطت قيماً لأرقام البيروكسيد هي 12.06، 12.5، 14 ميلي مول/كغ على التتالي، في حين لم يتجاوز هذا الارتفاع في عينة الزيت المعامل بمضاد الأكسدة الصنعي BHT 6.2 ميلي مول/كغ.

أما في تطبيق الأكسدة التلقائية خلال التخزين العادي فلوحظ بعد تخزين عينات زيت القطن مدة 7 أشهر بدرجة حرارة الغرفة، أن العينة الحاوية على خلاصة قشور الليمون بتركيز 1800 ppm أظهرت أقل ارتفاع في رقم البيروكسيد حيث بلغت 3.89 ميلي مول/كغ، مقارنة مع عينة الزيت الشاهدة الخالية من المضافات والتي أعطت أعلى ارتفاع في رقم البيروكسيد6.85 ميلي مول/كغ، بينما بلغ رقم البيروكسيد لعينة الزيت الحاوية على قشور الليمون الجافة بتركيز (5%) 4.34 ميلي مول/كغ، يليها قيم أرقام البيروكسيد للعينات الحاوية على خلاصات قشور الليمون مختلفة التراكيز (1200 ppm، 600، 200) والتي بلغت 4.57، 5.02، 5.28 ميلي مول/كغ على التتالي، بينما كان رقم البيروكسيد لعينة الزيت الحاوية على مضاد الأكسدة الصنعي BHT 3.06 ميلي مول/كغ.

أما في تطبيق الأكسدة خلال القلي لوحظ أن أقل ارتفاع في رقم البيروكسيد بعد المرة التاسعة للقلي كان في عينة الزيت الحاوية على خلاصة قشور الليمون بتركيز 1800 ppm حيث بلغ 15.25 ميلي مول/كغ، بالمقارنة مع عينة الزيت الشاهدة الخالية من المضافات والتي أعطت أعلى ارتفاع في رقم البيروكسيد30.15 ميلي مول/كغ، بينما بلغت قيمتها لعينة الزيت الحاوية على قشور الليمون الجافة بتركيز (5%) 18.21 ميلي مول/كغ، أما للعينة الحاوية على BHT بتركيز (200 ppm) فبلغ 11.23 ميلي مول/كغ. تظهر هذه النتائج أن لكل من قشور الليمون وخلاصات قشور الحمضيات فعالية قوية مضادة للأكسدة ولكن كان مستخلص قشور الليمون وبتركيز 1800 ppm هو الأفضل، وبالتالي يمكن استخدامها كمضادات أكسدة طبيعية لتثبيط ومنع تدهور وأكسدة الدسم في الزيوت النباتية وكمواد حافظة جيدة في المعامل الغذائية.

I - المقدمة
Introduction

أثبتت الأبحاث أن الأغذية التي تحتوي نسباً عالية من الفاكهة والخضروات لها قابلة على قتل وتثبيط نمو كثير من الأحياء الممرضة التي تصيب الإنسان، كما أن لها تأثير وقائي ودوائي واسع يحمي الإنسان من الإصابة بالأمراض الشائعة مثل السكر وضغط الدم والأمراض التي تسبب نسبة وفيات عالية مثل السرطان وأمراض القلب نظراً لما تحويه من مضادات أكسدة ومضادات بكتيرية ومركبات أخرى ذات فعالية حيوية [1].

لذلك نصح بدراستها وتحديد المركبات الفعالة فيها لاستخدامها في الصناعات الدوائية والغذائية كونها آمنة وذات تأثيرات جانبية أقل ضرراً بالمقارنة مع الصنعية [2،3].

تعتبر الحمضيات *Citrus L.* من الفصيلة السذابية Rutaceae واحده من أهم المحاصيل الغذائية في العالم حيث يبلغ انتاجها حوالي 80 مليون طن كل عام [4-6]، وتجاوز انتاجها في سورية لعام 2012 المليون طن منها 685 ألف طن من البرتقال و217 ألف طن من اليوسفي و157 ألف طن من الليمون الحامض و45 ألف طن من الكريفون والبوملي [7].

وهي تستهلك كثيراً بشكلها الطازج أو كعصائر وذلك بسبب قيمتها الغذائية العالية وطعمها الفريد، كما تعتبر من أهم المصادر الطبيعية لمضادات الأكسدة، وبشكل عام يعتبر الكريفون (*Citrus x paradisi*) والليمون (*Citrus x Limon*) والبرتقال (*Citrus sinesis*) واليوسفي (*Citrus reticulata*) من أكثر أنواع الحمضيات استخداماً بين الأوربيين وأمريكا الشمالية والشرق الأوسط [8]، وبينت الدراسات أن تناولها يترافق مع منع حدوث العديد من الأمراض [1،9].

تتميز الحمضيات بوجود مركبات فعالة حيوياً مثل المركبات العطرية [10،11]، والتي تستخدم كمواد منكهة في الصناعات الغذائية [12،13]. كما تتميز بوجود مركبات فينولية (Phenolics) مثل الفلافونوئيدات والحموض الفينولية والأنثوسيانينات [14،15]، ومركبات أخرى مثل فيتامين C [16]. والتي ركزت الدراسات على إمكانية استخدامها كمضادات أكسدة طبيعية، وحديثاً اتجهت الأبحاث نحو دراسة الخاصية المضادة للأكسدة لقشور الحمضيات [17-21]، وذلك بعدما تم إثبات تواجد كميات كبيرة من المركبات الفينولية في القشور أعلى مما هي عليه ضمن الفاكهة نفسها [6].

ومع تزايد الاهتمام بإيجاد مواد بديلة لمضادات الأكسدة الصنعية وتوافر المعلومات عن الفعالية الحيوية للمركبات الفينولية الطبيعية ولاسيما تلك المتواجدة في القشور ازدادت فرص الاستثمار الاقتصادي للاستفادة من مخلفات الأغذية الناتجة عن المصانع الغذائية الأساسية خلال تصنيع الفاكهة المعلبة أو العصائر، بعدما كانت تلك المخلفات تستعمل فقط كأطعمة للحيوانات أو كأسمدة.

حديثاً جذبت خلاصات قشور الحمضيات اهتمام العديد من الباحثين لاستخدامها كمضادات أكسدة طبيعية خاصة ضمن الأغذية وذلك بهدف منع الزنخ وأكسدة اللبيدات [22،23].