



الجمهورية العربية السورية
جامعة دمشق
كلية الزراعة
قسم علوم الأغذية

كبسلة المركبات الفعالة حيويًا المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال أغشية حيوية نانومترية

أطروحة مقدمة لنيل درجة (الدكتوراه) في (الهندسة الزراعية-علوم الأغذية-)

اعداد:

م.تهاني خالد العايدي

المشرف المشارك
أ.د.فرانسوا قره بت
أستاذ في قسم الكيمياء
كلية العلوم جامعة دمشق

المشرف العلمي
د.هدى حبال
أستاذ مساعد في قسم علوم الأغذية
كلية الزراعة جامعة دمشق

2022

فهرس المحتويات

الموضوع	رقم الصفحة
الملخص	i
المقدمة	1
مبررات وأهداف البحث	3
1- الدراسة المرجعية	4
1-1- الحمضيات	4
1-2- التركيب الكيميائي لقشور البرتقال	5
1-2-1- المركبات الفعالة حيويًا	5
1-1-2-1- المركبات الفينولية	6
1-2-2-1- صبغات الكاروتينويدات	9
1-3- استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال	11
1-4- الإتاحة الحيوية للمركبات الفعالة	14
1-5- تأثير عمليات التصنيع الغذائي في المركبات الفعالة حيويًا	15
1-6- كبسلة المركبات الفعالة	16
1-6-1- الكبسلة النانومترية	17
1-6-2- تطبيق تقنية النانو في مجال الصناعات الغذائية	18
1-6-3- المواد المستعملة في عملية الكبسلة	20
1-6-3-1- الكيتوزان	21
1-6-3-2- الصمغ	22
1-6-3-2-1- الصمغ العربي	24
1-6-3-2-2- صمغ اللوزيات	24
1-6-3-2-3- الخصائص الفيزيا- كيميائية والوظيفية للصمغ	26
1-6-3-2-4- الخصائص المضادة للتأكسد للصمغ	27
1-6-3-2-5- الخصائص المضادة للأحياء الدقيقة والخصائص الطبية	28
1-6-4- الطرائق المستعملة في عملية الكبسلة النانومترية	29
1-6-4-1- طريقة الهلام الأيوني	29
1-6-4-1-1- العوامل المؤثرة في أبعاد الكبسولات وكفاءة الكبسلة	30
1-6-4-1-1-1- الوزن الجزيئي للكيتوزان	30
1-6-4-1-1-2- تركيز البوليميرات المستعملة ونسب إضافتها	31
1-6-4-1-1-3- حموضة محاليل البوليميرات المستعملة	31

31	1-4-6-1-4-1-تركيز المادة المُكبسلة ونسبة إضافتها إلى البوليمير المستعمل في الكبسلة
32	1-5-6-5-تدعيم الأغذية بالكبسولات النانوية
34	1-6-6-6-المؤشرات المستعملة في توصيف البنى النانوية
34	1-7-6-1-الأجهزة المستعملة في توصيف المواد النانوية
34	1-7-6-1-مجهر القوة الذرية: (AFM)
35	1-2-7-6-1-المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
36	1-3-7-6-1-مطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)
36	1-4-7-6-1-الانعراج بالأشعة السينية (X-RD)
36	1-5-7-6-1-ديناميكية تشتت الضوء (DLS)
36	1-6-7-6-1-قياس كمون زيتا Zeta potential (ζ)
38	2- مواد العمل وطرائقه
38	2-1-المواد
38	2-1-1-2-صمغ الكرز
38	2-1-2-2-الصمغ العربي
38	2-1-3-2-قشور البرتقال
38	2-1-4-2-المواد الكيميائية
39	2-2-طرائق العمل
39	2-2-1-تنقية صمغ الكرز
39	2-2-2-تحضير الصمغ العربي
40	2-2-3-تقدير المردودية والخصائص الفيزيائية والكيميائية والوظيفية لصمغ الكرز والصمغ العربي
40	2-2-3-1-المردودية (%)
40	2-2-3-2-قياس درجة الحموضة (pH)
40	2-2-3-3-الكثافة
40	2-2-3-4-قياس مؤشرات اللون
41	2-2-3-5-الانحلالية
41	2-2-3-6-التركيب الكيميائي
42	2-2-3-7-تقدير الفينولات الكلية
43	2-2-3-8-النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة DPPH
43	2-2-3-9-النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة FRAP
44	2-2-3-10-عدد مجاميع الهيدروكسيل
44	2-2-3-11-القدرة على ربط الماء

44	12-3-2-2- القدرة على ربط الدهن
45	13-3-2-2- القدرة على الاستحلاب
45	14-3-2-2- مطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) للصمغ
45	4-2-2- استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال
45	1-4-2-2- تحضير قشور البرتقال
45	2-4-2-2- استخلاص الفينولات من قشور البرتقال
46	1-2-4-2-2- تقدير الفينولات الكلية
46	2-2-4-2-2- تقدير الفلافونيدات
46	3-2-4-2-2- تقدير النشاط المضاد للتأكسد
47	4-2-4-2-2- التعرف على نوع المركبات الفينولية
47	3-4-2-2- استخلاص صبغة الكاروتينويدات من قشور البرتقال
48	1-3-4-2-2- تقدير التركيز المثبط لـ 50% من جذر الـ DPPH (IC ₅₀)
48	5-2-2- كبسلة المركبات الفعالة
48	1-5-2-2- كبسلة المركبات الفينولية
49	1-1-5-2-2- قياس أبعاد الكبسولات
49	2-1-5-2-2- تقدير كفاءة الكبسلة
49	3-1-5-2-2- تقدير النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة الـ DPPH
50	2-5-2-2- كبسلة صبغة الكاروتينويدات
50	1-2-5-2-2- قياس أبعاد الكبسولات
50	2-2-5-2-2- تقدير كفاءة الكبسلة
51	3-5-2-2- دراسة القدرة على التحرر
51	1-3-5-2-2- تحضير المحاليل لدراسة القدرة على التحرر:
51	تحضير محلول من حمض كلور الماء (N 0.1) و (pH=1.2)
51	تحضير محلول موقفي فوسفاتي (0.2M) و (pH=7.25)
51	2-3-5-2-2- دراسة قدرة المركبات الفعالة على التحرر
52	4-5-2-2- دراسة طبيعة بنية سطح الكبسولات باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)
52	5-5-2-2- رسم الأطياف باستعمال تقنية الـ FTIR
52	6-5-2-2- دراسة الثباتية الحرارية للصبغة المكبسلة
53	6-2-2- تدعيم اللبن بالمركبات الفعالة المكبسلة:
53	1-6-2-2- تحضير المحاليل والأوساط لإجراء الاختبارات الكيميائية والميكروبيية للبن المدعم
53	-تحضير ماءات الصوديوم (N 0.1)

53	-تحضير الماء الفزيولوجي للتمديد
53	-تحضير وسط آغار دكستروز البطاطا(PDA)
53	-تحضير وسط M17
53	-تحضير وسط MRS
53	2-2-6-2-تحضير اللبن المدعم
54	-تقدير الحموضة
54	-القدرة على ربط الماء
54	-تحضير المستخلص الفينولي
54	-تقدير الفينولات
55	-تقدير النشاط المضاد للتأكسد
55	-تقدير الكاروتينات
55	-تعداد بكتريا حمض اللبن
55	-الكشف عن الخمائر والفطريات
56	2-3- التصميم الإحصائي لدراسة الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال
56	2-4- التحليل الإحصائي
56	2-4-1- التحليل الإحصائي لمؤشرات الصمغ المدروسة
56	2-4-2- التحليل الإحصائي لأمثلة ظروف استخلاص المركبات الفعالة
57	2-4-3- التحليل الإحصائي لدراسة تأثير العوامل المدروسة في كبسلة المركبات الفعالة
57	2-4-4- التحليل الإحصائي لدراسة تأثير العوامل المدروسة في خصائص اللبن الرائب
58	3-النتائج والمناقشة
58	3-1-المردودية والخصائص الفيزيائية والكيميائية والوظيفية للصمغ المدروسة
60	3-1-1-الانحلالية
62	3-1-2-التركيب الكيميائي
64	3-1-3-عدد مجموعات الهيدروكسيل
65	3-1-4-المركبات الفينولية والنشاط المضاد للتأكسد
67	3-1-5-القدرة على ربط الماء والدهن
69	3-1-6-القدرة على الاستحلاب
70	3-1-7-أطياف الصمغ المدروسة باستعمال تقانة تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)
71	3-2-استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال
71	3-2-1-التركيب الكيميائي لقشور البرتقال
72	3-2-2-أمثلة ظروف استخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال

78	1-2-2-3-تركيز الفلافونويدات
79	2-2-2-3-نوع المركبات الفينولية
80	3-2-2-3-النشاط المضاد للتأكسد
82	3-2-3-أمثلة ظروف استخلاص صبغات الكاروتينويدات من قشور البرتقال
89	1-3-2-3-النشاط المضاد للتأكسد
92	3-3-كبسلة المركبات الفعالة المستخلصة من قشور البرتقال
92	1-3-3-كفاءة كبسلة المركبات الفعالة
96	2-3-3-حجم الكبسولات
102	3-3-3-بنية السطح الخارجي لكبسولات المركبات الفعالة
105	4-3-3-أطياف FTIR للمركبات الفعالة المكبسة
108	5-3-3-النشاط المضاد للتأكسد للمركبات الفعالة المكبسة
110	6-3-3-قدرة المركبات الفعالة على التحرر
114	7-3-3-الثباتية الحرارية لصبغة الكاروتينويد المكبسة
115	4-3-تدعيم اللبن بالمركبات الفعالة المكبسة
116	1-4-3-تأثير إضافة المركبات الفعالة المكبسة في مؤشرات جودة اللبن الرائب خلال التخزين المبرد
116	1-1-4-3- زمن التخمر
116	2-1-4-3- النسبة المئوية للحموضة
118	3-1-4-3- تحرر المركبات الفعالة
119	4-1-4-3-النشاط المضاد للتأكسد
121	5-1-4-3- القدرة على ربط الماء
123	6-1-4-3- نشاط بكتريا البادئ
126	7-1-4-3-التقييم الحسي لعينات اللبن
128	4-الاستنتاجات
129	5-التوصيات
130	6-المراجع
iii	Abstract

قائمة الجداول

- الجدول 1؛ أهم أنواع الفينولات في قشور البرتقال وصيغتها وبنيتها الكيميائية. 8
- الجدول 2؛ النسبة المئوية للسكريات والوزن الجزيئي لصبوغ بعض أنواع اللوزيات مقارنةً بالصبغ العربي 25
- الجدول 3؛ أهم المواد الكيميائية المستعملة في تنفيذ العمل. 39
- الجدول 4؛ مستويات العوامل المدروسة في أمثلة ظروف استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال. ... 56
- الجدول 5؛ المردودية وبعض المؤشرات الفيزيائية للصبوغ المدروسة. 60
- الجدول 6؛ النسبة المئوية لانحلالية الصمغ في المذيبات القطبية. 61
- الجدول 7؛ انحلالية الصمغ عند درجات حرارة مختلفة. 62
- الجدول 8؛ بعض المؤشرات الكيميائية للصبوغ المدروسة. 63
- الجدول 9؛ الفينولات والنشاط المضاد للتأكسد للصبوغ المدروسة. 65
- الجدول 10؛ قدرة الصمغ المدروسة على الاستحلاب. 70
- الجدول 11؛ التركيب الكيميائي لقشور البرتقال المجففة. 71
- الجدول 12؛ تركيز الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال المذيبات المدروسة. 72
- الجدول 13؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز المركبات الفينولية المستخلصة باستعمال الماء المقطر. 73
- الجدول 14؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز المركبات الفينولية المستخلصة باستعمال الإيثانول. 75
- الجدول 15؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز المركبات الفينولية المستخلصة باستعمال الإيثانول 50% ... 77
- الجدول 16؛ الفلافونويدات المتعرف عليها في قشور البرتقال. 79
- الجدول 17؛ النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة DPPH وطريقة FRAP لمستخلصات قشور البرتقال .. 81
- الجدول 18؛ تركيز الكاروتينويدات المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال المذيبات المدروسة. 82
- الجدول 19؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز الكاروتينويدات المستخلصة باستعمال الأسيتون. 84
- الجدول 20؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز الكاروتينويدات المستخلصة باستعمال الإيثانول. 87

- الجدول 21؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز الكاروتينويدات المستخلصة باستعمال الهكسان. 88
- الجدول 22؛ النشاط المضاد للتأكسد لمستخلصات الكاروتينويدات باستعمال طريقة الـFRAP. 91
- الجدول 23؛ كفاءة كبسلة المركبات الفينولية (%) باستعمال الصمغ المختلفة. 93
- الجدول 24؛ كفاءة كبسلة صبغات الكاروتينويدات (%) باستعمال الصمغ المختلفة. 94
- الجدول 25؛ تحليل التباين لكفاءة كبسلة المركبات الفعالة باستعمال الصمغ المدروسة. 95
- الجدول 26؛ حجم كبسولات المركبات الفينولية (نانومتر) باستعمال الصمغ المدروسة. 97
- الجدول 27؛ حجم كبسولات صبغة الكاروتينويد (نانومتر) باستعمال الصمغ المدروسة. 98
- الجدول 28؛ تحليل التباين لحجم كبسولات المركبات الفعالة باستعمال الصمغ المدروسة. 99
- الجدول 29؛ الزمر الوظيفية لكبسولات المركبات الفينولية والمواد المستعملة في عملية الكبسلة. 106
- الجدول 30؛ النشاط المضاد للتأكسد للكبسولات النانوية باستعمال الصمغ المدروسة. 109
- الجدول 31؛ تأثير إضافة الكبسولات النانوية في الزمن اللازم لتصنيع اللبن الرائب (دقيقة). 116
- الجدول 32؛ النسبة المئوية للحموضة في عينات اللبن المدروسة خلال التخزين المبرد. 117
- الجدول 33؛ تركيز المركبات الفعالة المتحررة في عينات اللبن المدروسة (مغ/100 غ). 119
- الجدول 34؛ النسبة المئوية للتثبيط في عينات اللبن المدروسة. 121
- الجدول 35؛ القدرة على ربط الماء (%) لعينات اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة خلال التخزين. 122
- الجدول 36؛ القدرة على ربط الماء (%) لعينات اللبن المدعمة بالكاروتينويدات المكبسلة خلال التخزين. 123
- الجدول 37؛ تعداد بكتريا *L. bulgaricus* (لغ خلية/مل) في عينات اللبن المدروسة. 124
- الجدول 38؛ تعداد بكتريا *S. thermophilus* (لغ خلية/مل) في عينات اللبن المدروسة. 125
- الجدول 39؛ التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة خلال زمن التخزين. 126
- الجدول 40؛ التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالكاروتينويدات المكبسلة خلال زمن التخزين. 128

قائمة الأشكال

- الشكل (1) (أهم أنواع الحمضيات التي تزرع في المناطق المحيطة بالبحر الأبيض المتوسط و أوروبا) 4
- الشكل (2) (الصيغة الكيميائية للفينول) 6
- الشكل (3) (أنواع الكاروتينويدات) 10
- الشكل (4) (التركيب الكيميائي للكتوزان) 21
- الشكل (5) (التركيب الكيميائي للصمغ العربي) 24
- الشكل (6) (توضيح لطريقة الهلام الأيوني) 30
- الشكل (7) (أجزاء ومبدأ عمل مجهر القوة الذرية) 35
- الشكل (8) (صمغ أشجار الكرز الحلو *Prunus avium*) 38
- الشكل (9) (المنحنى القياسي لسكر الغلوكوز) 42
- الشكل (10) (المنحنى القياسي لحمض الغاليك) 42
- الشكل (11) (المنحنى القياسي للنشاط المضاد للتأكسد لحمض الإسكوريك وفق طريقة FRAP) 43
- الشكل (12) (المنحنى القياسي للكورستين) 46
- الشكل (13) (عدد مجموعات الهيدروكسيل للصمغ المدروسة) 65
- الشكل (14) (التركيز المثبط 50% من جذر DPPH) 67
- الشكل (15) (قدرة الصمغ المدروسة على ربط الماء و ربط الدهون) 68
- الشكل (16) (مخطط تمثيلي لقدرة الصمغ على الاستحلاب) 69
- الشكل (17) (أطياف الصمغ المدروسة باستعمال تقانة الـ FTIR) 71
- الشكل (18) (الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال باستعمال الماء) 73
- الشكل (19) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة باستعمال الماء) 74
- الشكل (20) (الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال باستعمال الإيثانول) 74

- الشكل (21) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة باستعمال الإيتانول) 76
- الشكل (22) (الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية باستعمال الإيتانول 50%) 76
- الشكل (23) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة بالإيتانول 50%) 77
- الشكل (24) (تركيز الفلافونيدات المستخلصة من قشور البرتقال) 79
- الشكل (25) (النشاط المضاد للتأكسد للفلافونيدات) 80
- الشكل (26) (التركيز المثبط 50% من جذر DPPH) 81
- الشكل (27) (التركيب الكيميائي لكاروتينويد Violaxanthin) 83
- الشكل (28) (الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات بالأسيتون) 84
- الشكل (29) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز صبغة الكاروتينويد المستخلصة بالأسيتون) 85
- الشكل (30) (الشكل المقرون والمفروق للبيتا كاروتين) 85
- الشكل (31) (الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات بالإيتانول) 86
- الشكل (32) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز صبغة الكاروتينويد المستخلصة بالإيتانول) 87
- الشكل (33) (الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات بالهكسان) 88
- الشكل (34) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز صبغة الكاروتينويد المستخلصة بالهكسان) 89
- الشكل (35) (النسبة المئوية للتثبيت لعدة تراكيز من الصبغة المستخلصة بالمذيبات الثلاثة المدروسة) 89
- الشكل (36) (النشاط المضاد للتأكسد للكاروتينات) 90
- الشكل (37) (التركيز المثبط 50% من جذر DPPH) 91
- الشكل (38) (صور مجهر القوة الذرية لكبسولات المركبات الفينولية الأعلى بكفاءة الكبسلة) 101
- الشكل (39) (صور مجهر القوة الذرية لكبسولات صبغة الكاروتينويد الأعلى بكفاءة الكبسلة) 102
- الشكل (40) (صور المجهر الإلكتروني الماسح للفينولات المكبسلة) 103
- الشكل (41) (صور المجهر الإلكتروني الماسح لكبسولات صبغة الكاروتينويدات) 104

- الشكل (42) (مخططات الـ FTIR لكبسولات المركبات الفينولية والمواد الداخلة في عملية الكبسلة) 107.....
- الشكل (43) (مخططات الـ FTIR لكبسولات صبغة الكاروتينويدات والمواد الداخلة في عملية الكبسلة) 108...
- الشكل (44) (المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحلل الفينولات المكبسلة في وسط حامضي (PH=1.2)) 110
- الشكل (45) (المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحلل الفينولات المكبسلة في محلول موقي (PH =7.2)) 112.
- الشكل (46) (المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحلل الكاروتينويدات في وسط حامضي) 113.....
- الشكل (47) (المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحلل الكاروتينويدات في محلول موقي (PH =7.2)) 114....
- الشكل (48) (مخططات مسعر المسح التفاضلي لكبسولات صبغة الكاروتينويد) 115.....
- الشكل (49) (مخططات التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة خلال التخزين المبرد) 127...
- الشكل (50) (مخططات التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالكاروتينويدات المكبسلة خلال التخزين المبرد) 128

جدول الاختصارات

الاختصار	In English	المعنى العربي
AFM	Atomic Force Microscopy	مجهر القوة الذرية
AOAC	American Organization for Analytical Chemistry	المنظمة الأمريكية للكيمياء التحليلية
BSI	British Standards Institution	المؤسسة البريطانية للتقييس
CFU	Colony Forming Units	خلية مكونة لمستعمرة
DSC	Differential Scanning Calorimetry	مسعر المسح التفاضلي
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl	2,2- ثنائي فينيل 1- بيكريل هيدرازيل
EFSA	European Food Safety Authority	الهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية
EC	Emulsifying Capacity	القدرة على الاستحلاب
FDA	Food and Drug Administration	إدارة الغذاء والدواء
FRAP	Ferric Reducing Antioxidant Power	القوة المضادة للأكسدة لإرجاع الحديد
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء
GRAS	General Recognized as Safe	معترف به آمن بشكل عام
h^*	Hue Angle	زاوية التدرج
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء
IC ₅₀	Inhibitory Concentration of 50%	التركيز المثبط لـ 50%
LDL	Low density lipoprotein	البروتين الدهني منخفض الكثافة
NNI	National Nanotechnological Initiative	المبادرة الوطنية لتقانة النانو
OHC	Oil Holding Capacity	القدرة على ربط الزيت
PDA	Potato Dextrose Agar	أغار دكستروز البطاطا
SNS	Syrian National Standard	المواصفة القياسية السورية
SPM	Scanning Probe Microscopy	مجهر المجس الماسح
STM	Scanning Tunneling Microscope	المجهر النفقي الماسح
SEM	Scanning Electron Microscope	المجهر الإلكتروني الماسح
t ₅₀ %	Time Required for the Release 50% of Drug	الزمن اللازم لتحرر 50% من الدواء
USDA	United States Department of Agriculture	وزارة الزراعة الأمريكية
WHC	Water Holding Capacity	القدرة على ربط الماء
mg	Milligram	مغ
μg	Microgram	مكغ

قرار لجنة الحكم

نوقشت الرسالة في يوم الثلاثاء الواقع في 29 / 3 / 2022 في كلية الهندسة الزراعية - جامعة دمشق وأقرت من قبل لجنة الحكم المؤلفة من:

أ.د صياح أبو غرة

الأستاذ في قسم علوم الأغذية - كلية الزراعة - جامعة دمشق

عضواً

د. ابراهيم الغربي

الأستاذ المساعد في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

عضواً

د. هدى حبال

الأستاذ المساعد في علوم الأغذية - كلية الزراعة - جامعة دمشق

عضواً مشرفاً

د. لينا المغربي

الأستاذ المساعد في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

عضواً

د. أمينة ابراهيم

المدرس في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

عضواً

تصريح

أصرح بأن العمل الموصوف في هذه الأطروحة المعنون بـ " كبسلة المركبات الفعالة حيويًا المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال أغشية حيوية نانومترية " لم يسبق أن قُدم من قَبْل للحصول على أي شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى، وأن كافة الأعمال، والنتائج المذكورة هي نتاج جهودي الشخصية، وبتوجيه من المشرفين العلميين، وجميع المراجع التي ذكرت في الأطروحة نُسبت إلى مصادرها ضمن النص، وفي قائمة المراجع.

المرشحة

تهاني خالد العايدي

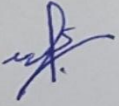


Declaration

I declare that the present work entitled "**Encapsulation of Bioactive Compounds Extracted from Orange Peels by Nano-biofilm**" is new work and has never been studied by any other researchers for any other degree, and currently, it is not submitted by anyone for any degree. All the mentioned results are my own efforts and done by the direct supervisors of my guides. All the referred literature is cited and well documented in the list of references.

Candidate

Tahani Khaled Al-idee



شهادة

نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الأطروحة " كبسلة المركبات الفعالة حيويًا المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال أغشية حيوية نانومترية " هو نتيجة بحث علمي قامت به المرشحة تهاني خالد العايدي بإشراف الدكتورة هدى حبال من قسم علوم الأغذية في كلية الزراعة، جامعة دمشق، والأستاذ الدكتور فرانسوا قره بت من قسم الكيمياء في كلية العلوم وبأن المراجع المستعملة في هذه الأطروحة موثقة أصولاً في النص .

المرشحة

المشرف الرئيسي

المشرف المشارك

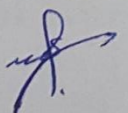
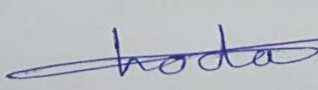
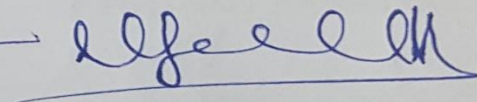
تهاني خالد العايدي

الدكتورة هدى حبال

الأستاذ الدكتور فرانسوا قره بت

Certification

It is hereby certified that the work described in this thesis: "Encapsulation of Bioactive Compounds Extracted from Orange Peels by Nano-biofilm" is the result of the scientific research done by Candide **Tahani Khaled AL-Idee** under supervision of **Dr. Hoda Habbal** Department of Food Science, Faculty of Agricultural, Damascus University and **Prof. Dr. Francois Karabet** Chemistry Department- Faculty of Science- Damascus University-Syria and any references to any research works has been duly acknowledged in the text.

Candidate	Majora	Co-Supervisor
Tahani Khaled Al-idee	Hoda Habbal	Prof. Dr. Francois Karabet
		

شكر وتقدير

﴿نرفع درجات من نشاء وفق كل ذي علم عليه﴾

الحمد لله رب العالمين واسع الجود والكرم...الذي علم بالقلم علم الإنسان ما لم يعلم...الحمد لله حمداً طيباً مباركاً الذي أكرمني بالوصول إلى نهاية هذه المرحلة بعد جهد وتعب وأسأل الله العظيم أن يكون علماً نافعاً يُنتفع به وبداية لمرحلة جديدة مليئة بالنجاحات والإنجازات.

الشكر لجامعة دمشق وأخص بالشكر كليتي كلية الزراعة بجميع أساتذتها، والشكر الكبير لرئاسة قسم علوم الأغذية ممثلة بالدكتور جهاد سمعان، كما أتوجه بالشكر للدكتور أحمد هداو.د.عبد الحكيم عزيزية ولجميع الأساتذة والمهندسين والمخبرين في القسم وبالأخص المهندسات: ريم الحسن وديانا دياب ورولا بركات.

الشكر للسادة أعضاء لجنة الحكم: د. صياح أبو غرة ود. لينا المغربي ود. أمينة ابراهيم ود. ابراهيم الغربي لملاحظاتهم القيمة وتوجيهاتهم السديدة التي أغنت البحث.

أتقدم بعظيم الشكر والإمتنان لأستاذتي ورفيقة دربي الدكتورة هدى حبال التي أشرفت على البحث بأدق تفاصيله والتي أنارت بعلمها طريقي وسأحمل امتناني لها ماحييت.

الشكر الجزيل أيضاً لصاحب المعرفة اللامحدودة الدكتور فرانسوا قره بت الذي تفضل بالمشاركة في الإشراف على بحثي ومنحني من معرفته الكبيرة ومن وقته الثمين فكان خير معين للإرتقاء بالبحث نحو الأفضل والكمال.

الغائب الحاضر دوماً والداعم لبحثي من بدايته الدكتور حسين الزعبي أتقدم له بالشكر الجزيل وجزاه الله عني خير جزاء.

الشكر الجزيل للهيئة العامة للبحوث الزراعية ممثلة بالدكتورة ماجدة مفلح المدير العام للهيئة ولجميع العاملين في الهيئة (ادارين وفنيين ولجان شراء).

لصاحب العقل المستتير والأفق اللامحدود والمؤمن بطاقات الشباب وقدراتهم والداعم الكبير في مسيرتي العلمية والعملية الدكتور موفق جبور لك مني جزيل الشكر والامتنان.

الشكر الجزيل لقسمي قسم تكنولوجيا الأغذية ممثلاً بالدكتور محمد الشهابي و لجميع الزملاء في القسم.

الشكر الكبير لصاحبة السيرة العطرة والمحبة للعلم والعمل المهندسة وداد بدران.

الشكر موصول لإدارة البستنة وأخص بالشكر الدكتورة محاسن توكلنا وم.ايمان مطر على مساعدتهم لي في جمع عينات الصمغ.

أتقدم بالشكر لقسم التقانات الحيوية ممثلاً بالدكتورة شهيناز عباس ولجميع الباحثين والإدارين والعاملين في القسم على مساعدتهم لي في انجاز الجزء العملي في مخابرهم. الشكر أيضاً لإدارة الوقاية وبالأخص م.معتز حيدر على مساعدتهم لي في انجاز الجزء الميكروبي في مخابرهم.

الشكر أيضاً للدكتورة ميسون صالح رئيسة قسم الأصول الوراثية على مساعدتها لي في التحليل الإحصائي.

الشكر الكبير والجزيل لمخبر النانو ممثلاً بالدكتور ابراهيم الغريبي وأخص بالشكر المتألقة الدكتورة رغد الزين على مساعدتهم لي في تحليل العينات والشكر لجميع الباحثين في المخبر. الشكر الكبير لقسم الكيمياء وأخص بالشكر د.غسان أبو شامة ود.منال داغستاني ود.شذى الشعال وجميع طلاب الدراسات في القسم على مساعدتهم ودعمهم لي في انجاز العمل. أهدي هذا العمل إلى أبي الغالي وأمي الحبيبة الغالية حفظهم الله وأطال بأعمارهم ولأخوتي الغوالي وزوجاتهم وأولادهم الرائعين .

والشكر لكل من ساعد ودعم بالقول أو العمل أو الدعاء منذ الخطوات الأولى لتسجيل البحث وحتى الوصول إلى مرحلة المناقشة العلنية.

الملخص:

هدف هذا البحث إلى تحضير كبسولات نانومترية لنوعين من المركبات الفعالة (الفينولات وصبغة الكاروتينويدات) المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال أغشية حيوية من الكيتوزان والصمغ (صمغ الكرز والصمغ العربي) ودراسة تأثير إضافة هذه الكبسولات في الخصائص الفيزيا-كيميائية والميكروبية والحسية للبن الرائب. جُمع الصمغ المفرز من أشجار الكرز (*Prunus avium*) من منطقتين: سرغايا والسويداء وأجريت له تنقية بالترسيب بالإيثانول، ودرس تركيبه الكيميائي وبعض خصائصه الفيزياكيميائية مقارنةً بالصمغ العربي. كان محتوى الصمغ المدروسة من الرطوبة والرماد ضمن الحدود المسموحة من قبل منظمة الغذاء والدواء العالمية (FDA) وكان محتواها من الكربوهيدرات عالٍ مما يدل على نقاوتها. تراوحت انحلالية الصمغ في الماء بين 53.35 و86.53%، وكان ترتيبها كالتالي: الصمغ العربي < صمغ كرز سرغايا < صمغ كرز السويداء. تفوق صمغي الكرز على الصمغ العربي في القدرة على ربط الماء والدهن وأظهرت الصمغ تطابقاً في أطياف الـFTIR، مما يدل على وجود الزمر الوظيفية نفسها. تم أمثلة ظروف استخلاص المركبات الفعالة (الفينولات والكاروتينويدات) من قشور البرتقال الحلو (*Citrus sinensis*) باستعمال التصميم الإحصائي Response Surface Methology (RSM)، وكان أعلى تركيز من الفينولات المستخلصة (1157.52 مغ/100 غ وزن جاف) باستعمال الإيثانول 50% على درجة حرارة 36 م لمدة 2 ساعة. بينما استخلص أعلى تركيز من الكاروتينويدات (21.18 مغ/100 غ وزن جاف) باستعمال الأسيتون عند درجة حرارة 30 م ولمدة 90 دقيقة. خُضرت الكبسولات النانومترية للمركبات الفعالة المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال طريقة الهلام الأيوني، ودرس تأثير نسب إضافة مختلفة من (الكيتوزان: الصمغ) ونسب (المادة المُكبسلة : الكيتوزان) في كفاءة الكبسلة، وحجم الكبسولات الناتجة. أظهرت النتائج بأن نسب الإضافة 1:1 من صمغ الكرز: الكيتوزان و 1:0.5 من المستخلص الفينولي: الكيتوزان حققوا أعلى كفاءة كبسلة (89.27 لصمغ كرز سرغايا و 87.06% لصمغ السويداء على التوالي)، وكان متوسط حجم الكبسولات 70 و95 نانومتر على التوالي. أما بالنسبة إلى الصمغ العربي فقد حقق أعلى كفاءة كبسلة (97.39%) عند إضافة الصمغ: الكيتوزان بنسبة 1:2 والمستخلص الفينولي: الكيتوزان بنسبة 1:0.5 وكان متوسط حجم الكبسولات الناتجة 50 نانومتر. من جهةٍ أخرى كانت أعلى كفاءة لكبسلة صبغة

الكاروتينويدات (82.48 و 73.25 و 71.03% لكل من صمغ كرز سرغايا والعربي وكرز السويداء على التوالي) عند إضافة نسبة من (الصمغ: الكيتوزان)، وإضافة مستخلص الصبغة: الكيتوزان بنسبة 1:2 لكليهما. أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح لكبسولات المركبات الفعالة والمحضرة باستعمال الكيتوزان وصمغ الكرز احتوائها على مسامات أوسع بالمقارنة مع الكبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان والصمغ العربي. أكدت أطياف الـ FTIR للكبسولات حدوث تجاذب كهربائي وارتباط بين مجموعات الأمين المتأينة (NH_3^+) في الكيتوزان ومجموعات الهيدروكسيل (COO^-) في الصمغ.

نتج عن إضافة الكبسولات النانومترية للمركبات الفعالة بنسبة 0.5 و 1% إلى خفض الزمن اللازم للتخمير مقارنةً بالشاهد ($P < 0.05$). أدت إضافة الفينولات والكاروتينويدات الكبسولة المحضرة باستعمال الكيتوزان وصمغ كرز سرغايا والمضافة بنسبة 1% للبن إلى المحافظة على خصائص جودة وخصائص حسية مقبولة في أثناء التخزين المبرد لمدة 20 يوم .

الكلمات المفتاحية: صمغ الكرز، قشور البرتقال، كيتوزان، الصمغ العربي، المركبات الفعالية حيويًا،

كبسولات نانومترية.

المقدمة

Introduction

المقدمة (Introduction):

ازداد الاهتمام مع مطلع القرن الحادي والعشرين بإنتاج أغذية مدعمة بالمركبات الفعالة حيويًا -التي تعرف باسم "الأغذية الوظيفية"- نتيجة ازدياد الوعي الغذائي للمستهلكين وإدراكهم لمشاكل المركبات الكيميائية المضافة إلى الغذاء وتأثيراتها السلبية في صحتهم.

تعد مضادات التأكسد الطبيعية والصبغات الطبيعية والأحماض الدهنية غير المشبعة والبروبيوتيك من أهم المركبات الفعالة التي تحافظ على جودة الغذاء وسلامته وإطالة مدة حفظه. إن السعي للحصول على هذه المركبات الفعالة من مصادر آمنة ورخيصة كالمخلفات الناتجة عن تصنيع الخضار والفاكهة (القشور و اللب والبذور والأوراق) التي تعد غنية بها هو ما تهدف إليه العديد من الدراسات والأبحاث العلمية.

تتميز قشور البرتقال بغناها بالعديد من المركبات الفعالة كالفينولات وصبغات الكاروتينويدات والزيوت العطرية المهمة وظيفياً وصناعياً. تمتلك بعض المركبات الفعالة طعماً غير مرغوب فيه يؤثر في الخصائص الحسية للغذاء، كما أنها تتأثر في أثناء حفظ الغذاء بالعديد من العوامل الخارجية كالأكسجين والحرارة والضوء والرطوبة، ويتفكك جزء منها. من جهةٍ أخرى تعد الإتاحة الحيوية لهذه المركبات منخفضة نتيجة لتعرضها للتدهور خلال عبورها في القناة الهضمية للإنسان بفعل الإنزيمات وحموضة المعدة والعناصر المغذية الأخرى، نتيجةً لماسبق فقد طورت عدة تقنيات حديثة للمحافظة على هذه المركبات من التدهور في أثناء عمليات التصنيع والتخزين والاستهلاك منها الكبسلة النانومترية.

تعد الكبسلة النانومترية باستعمال مواد آمنة (GRAS) إحدى الطرائق الحديثة والواعدة التي اهتمَّ بها في الآونة الأخيرة بهدف زيادة الاستقرار الفيزيائي والكيميائي للمركبات الفعالة والتحكم في تحررها خلال الزمن سواء في المنتج الغذائي أو في جسم الإنسان لتصل إلى مراكز الامتصاص الفعال في الجسم بنسبة جيدة لتحقيق الاستفادة القصوى منها. من أهم المركبات المستعملة في عملية الكبسلة الدقيقة عديدات السكر وعديدات الببتيد والدهون. تعد عديدات السكر وخصوصاً الصمغ النباتية الأكثر استعمالاً، وهذا عائد إلى كفاءتها العالية في الكبسلة، وقدرتها على الارتباط بالعديد من المركبات الفعالة فضلاً عن تنوع مصادرها الطبيعية وتكلفتها المنخفضة.

إن إضافة المركبات الفعالة المكبسلة للأغذية يؤدي إلى تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمنتجات فضلاً عن تقديم فوائد صحية للمستهلكين.

لذلك ركزت هذه الدراسة في الفصل الأول من البحث على أهمية المركبات الفعالة حيويًا المستخلصة من قشور البرتقال وفوائدها الصحية والتصنيعية وأهمية عملية الكبسلة النانومترية باستعمال عديدات السكر للمحافظة على ثباتيتها وزيادة اتاحتها الحيوية وتطبيقاتها في مجال التصنيع الغذائي. لتحقيق هذا الهدف تم في الفصل الثاني من البحث تنقية الصمغ المفرز من أشجار الكرز الحلو المزروع في منطقتي سرغايا والسويداء ودرست بعض خصائصه مقارنةً بالصمغ العربي، ثم طبقت الصمغ المدروسة بعد ذلك في كبسلة المركبات الفينولية وصبغة الكاروتينويدات المستخلصة من قشور البرتقال وأضيفت الكبسولات الناتجة إلى اللبن الرائب ودرس تأثير الإضافة في الخصائص الفيزيائية-كيميائية والميكروبية للبن الرائب خلال التخزين المبرد. وبينت أهم النتائج في الفصل الثالث بأن صمغ الكرز تمتع بخصائص فيزيائية-كيميائية مشابهة للصمغ العربي، في حين تفوق صمغ الكرز على الصمغ العربي في بعض الخصائص الوظيفية. نجحت طريقة الهلام الأيوني باستعمال الكيتوزان والصمغ المدروسة في كبسلة المركبات الفعالة المستخلصة من قشور البرتقال بأبعاد من رتبة النانومتر وبكفاءة كبسلة عالية وصلت حتى 97.39%، كما عملت الكبسولات على خفض الزمن اللازم لتحويل الحليب إلى لبن والحصول على منتجات وظيفية وخصائص فيزيائية وكيميائية وميكروبية مطابقة للمواصفة القياسية السورية وخصائص مقبولة حسيًا.

مبررات وأهداف البحث (Aims and Justifications of the Research):

- البرتقال من الحمضيات المهمة التي تزرع في سورية، وقشوره غنية بالعديد من المركبات المفيدة كالفينولات والصبغات التي يمكن أن تستعمل في التصنيع الغذائي كمادة مضافة طبيعية للاستعاضة عن المستوردات الصناعية فضلاً عن أنها تقدم العديد من الفوائد الصحية للإنسان، ونظراً إلى تعرض هذه المركبات للتدهور خلال عمليات التصنيع والتخزين فقد استعملت عملية الكبسلة النانوية باستعمال عديدات السكر - بوصفها إحدى الطرائق الحديثة والفعالة- للمحافظة عليها. من جهةٍ أخرى تتعرض بعض أشجار اللوزيات في سورية لظاهرة التصمغ، وتفرز كميات كبيرة من الصمغ الذي يشابه في خصائصه الصمغ العربي الذي يمكن الاستفادة منه في عملية الكبسلة الدقيقة. ونظراً لعدم وجود دراسة سابقة عن استعمال صمغ أشجار الكرز المحلية في كبسلة المركبات الفعالة حيويًا والمستخلصة من قشور البرتقال فقد هدف البحث إلى :
- تتقية صمغ بعض أشجار الكرز الحلو المزروع في سورية ودراسة بعض خصائصه الفيزيا-كيميائية والوظيفية ومقارنتها بالصمغ العربي.
 - استخلاص بعض المركبات الفعالة من قشور البرتقال (المركبات الفينولية وصبغات الكاروتينويدات) باستعمال مذيبات عدة، وتحديد أمثل الظروف (درجة الحرارة والزمن) لاستخلاصها.
 - تغليف المركبات الفعالة المستخلصة وفق الشروط المثلى من قشور البرتقال باستعمال أغشية حيوية نانومترية من الكيتوزان وصمغ الكرز وفق طريقة الهلام الأيوني، ومقارنتها بالكبسولات المحضرة بواسطة الكيتوزان والصمغ العربي.
 - دراسة بعض العوامل المؤثرة في كفاءة الكبسلة وحجم الكبسولات الناتجة: (نسبة إضافة الصمغ : الكيتوزان) (نسبة إضافة المادة المُكبسلة: للكيتوزان) .
 - دراسة طبيعة بنية الكبسولات الأعلى كفاءة بالكبسلة ونشاطها المضاد للتأكسد، وتحرر المركبات الفعالة منها.
 - دراسة تأثير تدعيم اللبن الرائب بالمركبات الفعالة المكبسلة والمنتجة وفق الظروف السابقة من الناحية الكيميائية والميكروبية والحسية.

الفصل الأول

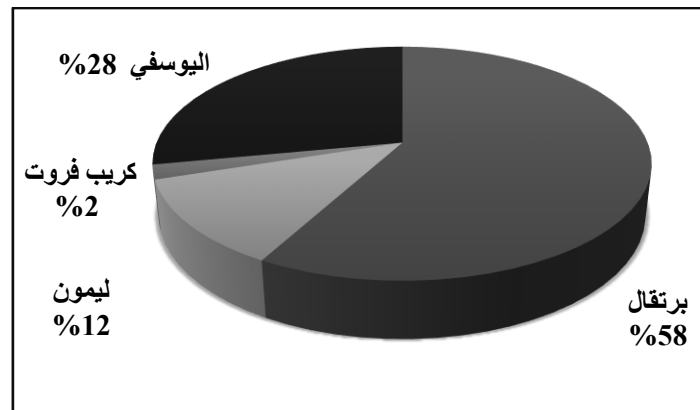
الدراسة المرجعية

Review of Literature

1-الدراسة المرجعية (Review of Literature):

1-1- الحمضيات (Citrus):

تنتمي الحمضيات للعائلة *Rutaceae*، ويتضمن الجنس *Citrus* ما يقارب 16 نوعاً من أشجار الحمضيات منها الليمون الحامض (*Citrus limon*) والبرتقال (*C. sinensis*) واليوسفي (*C. reticulata*) والبولمي (*C. maxima*)، تعد الحمضيات من أهم الفواكه التي تزرع عالمياً. تحتل البرازيل المرتبة الأولى في قائمة الدول المنتجة للحمضيات تليها الولايات المتحدة الأمريكية (FAOSTAT، 2010). يوضح الشكل (1) أهم أنواع الحمضيات التي تزرع في مناطق حوض البحر الأبيض المتوسط وأوروبا إذ يعد البرتقال من أكثر أنواع الحمضيات انتشاراً (USDA، 2019)، و تتركز زراعته في المناطق المدارية وتحت المدارية وتعد الصين الموطن الأصلي له (Omoba وزملاؤه، 2015).



الشكل (1) (أهم أنواع الحمضيات التي تزرع في المناطق المحيطة بالبحر الأبيض المتوسط و أوروبا)

تعد زراعة الحمضيات في سورية من الزراعات الاقتصادية المهمة، ويشكل إنتاج الحمضيات 5% من قيمة الناتج القومي، وتزرع في سورية عدة أنواع من الحمضيات (كالبرتقال والليمون والكريفون واليوسفي). بلغ إنتاج سورية من الحمضيات لعام 2020 (502966) طناً، ويعد البرتقال من أهم أنواع الحمضيات في سورية وشكل 60.33% من الإنتاج الكلي للحمضيات (المجموعة الإحصائية لوزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2020). يستهلك البرتقال إما طازجاً أو عصيراً، ويعد مصدراً جيداً لفيتامين C والفلافونيدات والكاروتينات التي تعمل على كبح الجذور الحرة (Galaverna وزملاؤه، 2008).

تشكل قشور البرتقال حوالي 50 إلى 65% من وزن الثمرة وهي من المخلفات الناتجة عن عملية العصر لثمار البرتقال (Rezzadori وزملاؤه، 2012)، وهي لا تستعمل في مناطق المحيطة بالبحر الأبيض المتوسط غالباً. يؤدي تراكم هذه القشور في البيئة العديد من المشكلات كالرائحة الكريهة وتلوث التربة وتصبح مأوى للعديد من الحشرات (Mandalari وزملاؤه، 2006)

1-2- التركيب الكيميائي لقشور البرتقال (Chemical composition of orange peels):

أوضح M'hiri وزملاؤه (2015) بأن محتوى قشور البرتقال الحلو (*Citrus sinensis*) من الرماد والبروتين والدهن والسكريات الذائبة كان 3.17 و 8.12 و 0.80 و 46.24 غ/100 غ وزن جاف على التوالي، لذلك يمكن استعمال قشور البرتقال كمادة أولية أو ركيزة في إنتاج العديد من المواد المهمة صناعياً كالغاز الحيوي والإيثانول (Dilas وزملاؤه، 2009). قام Abd El-ghfar وزملاؤه (2016) بدراسة التركيب الكيميائي لقشور البرتقال ومقارنتها بقشور الليمون، فوجدوا أن محتوى قشور البرتقال من البروتين والألياف والرماد بلغ 7.09 و 2.75 و 11.48 و 4.21 غ/100 غ وزن جاف على التوالي وكان أقل مقارنةً بقشور الليمون (11.53 و 16.15 و 6.58 غ/100 غ على التوالي). قشور البرتقال فقيرة بالبروتين ولكنها غنية بالبكتين والسيللوز والهيمسيللوز (Robinson و Bampidis، 2006). أشارت Seleim (2008) إلى أن نسبة الألياف الذائبة إلى غير الذائبة في قشور البرتقال مميزة (1: 2.28) وهذا يجعل ألياف قشور البرتقال تقدم العديد من الفوائد الصحية والتغذوية. تعد قشور البرتقال منجماً للعديد من المركبات الفعالة حيويًا والمهمة في مجال الصناعات الغذائية والدوائية والتجميلية كالفينولات وصبغة الكاروتينويدات والزيوت العطرية (Sagar وزملاؤه، 2018)

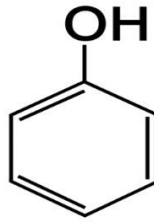
1-2-1- المركبات الفعالة حيويًا (Bioactive Compounds)

تشير المركبات الفعالة حيويًا إلى المركبات الطبيعية التي تملك نشاطاً بيولوجياً، وتؤثر في خلايا الكائن الحي وأنسجته تأثيراً إيجابياً كالوقاية أو الشفاء من الأمراض، أو قد تؤثر سلباً بأشكال خطيرة كالسمية والحساسية والطفرة، ويعتمد نوع التأثير على نوع المادة والجرعة والتوافر الحيوي لها (Walia وزملاؤه، 2019). توجد أغلب المركبات الفعالة في المملكة النباتية (الخضار والفاكهة والحبوب والجذور)،

والقليل منها موجود في المملكة الحيوانية (Guaadaoui وزملاؤه، 2014). أصبحت هذه المركبات حديثاً محور اهتمام العلماء والباحثين في مجال الطب والتغذية وركز على إيجابياتها وفوائدها بسبب إمكانية تدعيم "Fortificatio" الأغذية بهذه المركبات للحصول على "الأغذية الوظيفية Functional Food" التي ازداد الطلب عليها من قبل المستهلكين نظراً إلى قدرتها على تحسين صحتهم وتقليل الإصابة ببعض الأمراض المزمنة (Lee و Daliri ، 2015) . تتميز المركبات الفعالة حيويًا بنشاط مضاد للتأكسد، فهي تعمل على كبح الجذور الحرة المسببة للتلف والضرر بالخلايا الحية، عن طريق نزع الإلكترونات منها (Lobo وزملاؤه، 2010)، كما تمتلك هذه المركبات خصائص مضادة ومثبطة للأحياء الدقيقة المسببة لفساد الأغذية والضارة بصحة الإنسان أيضاً (Walia وزملاؤه، 2019) ، ومن أهم المركبات الفعالة في قشور البرتقال:

1-1-2-1- المركبات الفينولية (Phenolic compounds):

الفينولات نواتج استقلاب ثانوية في النباتات الوعائية تنتجها النباتات عند تعرضها لظروف إجهاد مختلفة كالجروح والأشعة فوق البنفسجية وغيرها، تتميز المركبات الفينولية بوجود حلقة عطرية (أروماتية) مرتبطة بوحدة أو أكثر من مجموعة الهيدروكسيل الشكل (2) ، يؤثر كلٌ من عدد مجموعات الهيدروكسيل وموقعها في الحلقة العطرية دوراً في نشاطها المضاد للتأكسد (Soumya وزملاؤه، 2021)



الشكل (2) (الصيغة الكيميائية للفينول)

أشار Joshi وزملاؤه (2012) بأن محتوى قشور البرتقال من المركبات الفينولية (849.3 مغ/100غ وزن رطب) كان أعلى مقارنةً بقشور الموز (415.67 مغ/100غ وزن رطب)، والبطيخ (466.5 مغ/100غ وزن رطب)، وأقل مقارنةً بقشور التفاح (1790.5 مغ/100غ وزن رطب).

أوضح AL-Juhaimi (2014) بأن قشور البرتقال كانت هي الأغنى بالمركبات الفينولية عند مقارنتها بقشور المندرين والليمون إذ بلغ التركيز 62.45 و 54.78 و 25.68 مغ/100غ في كل منها على التوالي وذلك عند

استعمال الإيتانول (80%) وسطاً للاستخلاص. بينما وجد **Suleria وزملاؤه (2020)** بأن قشور المانجو كانت هي الأعلى بمحتواها من الفينولات (27.51 مغ/غ وزن جاف) تلاها قشور الكريب فروت (27.22 مغ/غ وزن جاف)، والليمون (23.32 مغ/غ وزن جاف) والبرتقال (21.31 مغ/غ وزن جاف) بينما كانت قشور النكتارين هي الأفقر بالمركبات الفينولية (1.55 مغ/100 غ وزن جاف) وذلك عند استعمال الإيتانول بتركيز 70% وسطاً للاستخلاص.

أشار **M'hiri وزملاؤه (2017)** إلى وجود خمسة أحماض فينولية في قشور البرتقال الحلو وهي حمض الغاليك (gallic acid) وحمض ثنائي هيدروكسي بنزويك (حمض البروتوكاتيك (protocatechuic acid) وحمض 4-هيدروكسي بنزويك (4-hydroxybenzoic acid)، وحمض القهوة (caffeic acid)، وحمض الفريوليك (ferulic acid) وكان حمض الفريوليك هو الحمض السائد.

تعد قشور البرتقال غنية بالفلافونيدات وهي من المركبات الفينولية التي تضم 15 ذرة كربون في هيكلها. أوضح **Wang وزملاؤه (2008)** بأن تركيز الفلافونيدات الكلية في قشور البرتقال بلغ 35.5 مغ/غ وزن جاف، وأن من أهم الفلافونيدات التي تم التعرف عليها كان:

- الفلافانونات: كالنارينجين (Naringin) والهسبيريدين (Hesperidin) والنيوهسبيريدين (Neohesperidin).
- الفلافونات: كالسينينسين (Sinensetin) وديوسمين (Diosmin) و لوتيولين (Luteolin)
- الفلافونولات: كالكمبفيرول (Kaempferol) وروتين (Rutin) وكيرسيتين (Quercetin).

كما تعرف **Liew وزملاؤه (2018)** على الكاتشين (catechin) والايبي كاتشين والفتكسين (vitexin) ولوتيولين (luteolin) في قشور البرتقال المدروسة.

يوضح الجدول (1) الصيغ والبنى الكيميائية لأهم الفلافونيدات الموجودة في قشور البرتقال.

الجدول 1؛ أهم أنواع الفينولات في قشور البرتقال وصيغتها وبنيتها الكيميائية.

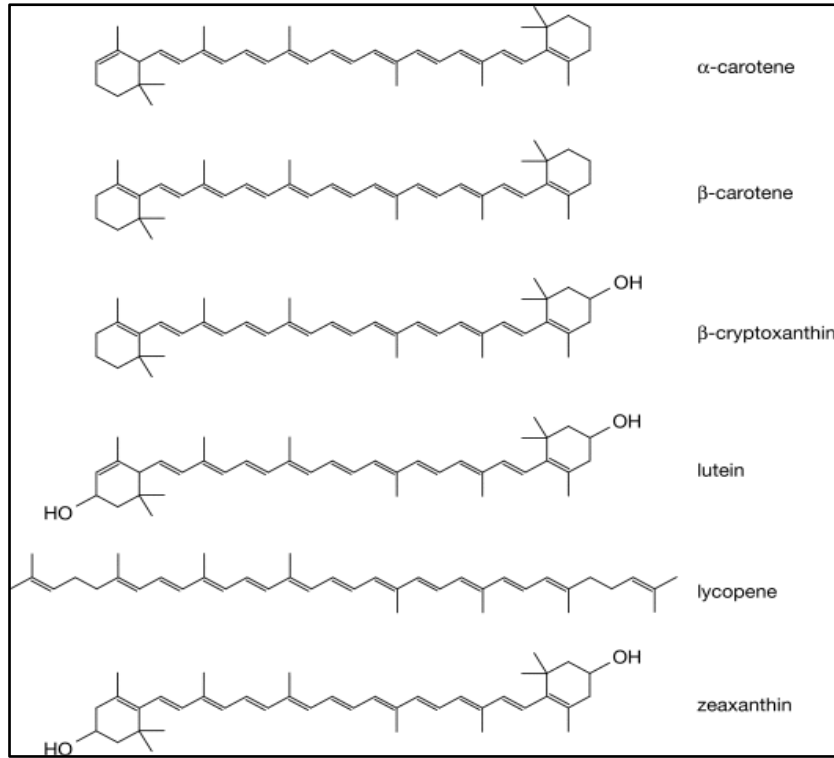
المركب الفينولي	الصيغة الكيميائية	البنية الكيميائية
الكورستين (Quercetin)	$C_{15}H_{10}O_7$	
نارينجين (Naringin)	$C_{27}H_{32}O_{14}$	
كامفيرول (kaempferol)	$C_{15}H_{10}O_6$	
حمض القهوة (Caffeic acid)	$C_9H_8O_4$	
كاتشين (Catechin)	$C_{15}H_{14}O_6$	
ايبي كاتشين (Epicatechin)	$C_{15}H_{14}O_6$	
الروتين (Rutin)	$C_{27}H_{30}O_{16}$	

(M'hiri وزملاؤه 2017، Omoba وزملاؤه 2015)

تقدم مضادات التأكسد الموجودة في قشور البرتقال العديد من الفوائد الصحية كالوقاية من أمراض القلب الوعائية، إذ يعمل الهيسبريدين على المحافظة على توازن ضغط الدم، والمحافظة على مرونة الأوعية الدموية، ويعد عاملاً مضاداً للنزف، كما يقلل من مستوى الكوليسترول السيء في الجسم (Shan، 2016). كما أشارت العديد من الدراسات بأن الفلافونيدات المستخلصة من قشور البرتقال تمتلك خصائص مضادة للسرطانات، إذ لوحظ انخفاض في حجم الورم الجلدي، وتثبيط في نموه بنسبة 81% لدى الفئران المعاملة بمستخلص قشور البرتقال لمدة 20 أسبوعاً (Pan وزملاؤه، 2012). لاحظ Tajaldini وزملاؤه (2020) التأثير الإيجابي لمستخلص قشور البرتقال بمركبه الأساسي النارينجين في تقليل حجم خلايا سرطان المري فضلاً عن تخفيفه للآثار الجانبية للعلاج الكيميائي. درس Lai وزملاؤه (2013) تأثير مزيج من مستخلصات قشور الحمضيات في الفئران المصابة بسرطان البروستات ولوحظ بأن استعمال المستخلصات عن طريق الحقن أو جرعات فموية خفضت وزن الورم وحجمه دون تسجيل أي أعراض سمية لها. كما سجل Adina وزملاؤه (2014) حدوث موت خلوي للخلايا السرطانية من النوع MCF-7 بعد 48 ساعة من المعاملة بالمستخلص الإيتانولي لقشور البرتقال بتركيز 6 و15 مكغ/مل.

2-1-2-1-صبغات الكاروتينويدات (Carotenoids pigments):

تعد الكاروتينويدات من أكثر الصبغات انتشاراً في الطبيعة وتضم عائلة الكاروتينويدات عدداً كبيراً من الصبغات ويندرج تحت هذه العائلة أكثر من 700 مركب، وهي تربينات رباعية مكونة من 40 ذرة كربون ناتجة عن اتحاد 8 وحدات من الإيزوبرين المسؤولة عن إعطاء اللون المميز للعديد من النباتات والأحياء الدقيقة (Maoka، 2020). تقسم الكاروتينويدات لمجموعتين رئيسيتين: المجموعة الأولى: وهي عبارة عن فحوم هيدروجينية غير مشبعة لا تحتوي على الأكسجين في تركيبها مثل α و β -كاروتين والليكوبين، أما المجموعة الثانية من الكاروتينويدات التي يدخل الأكسجين في تركيبها فهي مجموعة الكزانثوفيلات (xanthophylls) كاللوتين والزياكزانثين والأستاكزانثين (Ambati وزملاؤه، 2014) (الشكل 3)



الشكل (3) (أنواع الكاروتينويدات)

تعد قشور البرتقال مصدراً جيداً للكاروتينويدات ولاسيما β-كاروتين واللوتين والفيولاكزانثين violaxanthin، التي يتباين تركيزها ونوعها باختلاف الصنف والنوع والظروف المحيطة بالنبات (Kato وزملاؤه، 2004). يتراوح تركيز الكاروتينويدات في البرتقال بين 4 و 38 مكغ/غ وزن رطب في اللب وبين 40 و 120 مكغ/غ في القشور (Alquézar وزملاؤه، 2008). أوضح Wang وزملاؤه (2008) بأن تركيز الكاروتينويدات في قشور في قشور البرتقال الحلو (*C. sinensis L.*) بلغت 44.5 مغ/100 غ وزن جاف.

تعد صبغات الكاروتينويد من النوع β,β-xanthophylls هي السائدة في معظم قشور البرتقال الناضج وتشكل حوالي 98% من مجمل الصبغات في القشرة (Rodrigo وزملاؤه، 2004). تستعمل الكاروتينويدات كملون في مجال الصناعات الغذائية والتجميلية، كما تستخدم كمكلاً غذائياً وتضاف أيضاً لعلائق الحيوانات (Nabi وزملاؤه، 2020).

تمتلك الكاروتينويدات العديد من الفوائد الصحية نتيجةً لخصائصها المضادة للتأكسد، فهي تعمل على حماية الحمض النووي والعضيات الأخرى داخل الخلايا من التأثير السلبي للجذور الحرة فضلاً عن أنها تعزز الجهاز المناعي (Bakan وزملاؤه، 2014)، كما تعمل على منع أكسدة البروتين الدهني منخفض الكثافة (LDL)

بفعل الجذور الحرة وبالتالي تقي من الإصابة بأمراض القلب والأوعية الدموية وتصلب الشرايين (Vogiatzi وزملاؤه، 2009). تعد الكاروتينويدات طلائع لفيتامين A الذي يقي من الإصابة من العديد من السرطانات كما أنه يؤدي دوراً في انقسام الخلايا وتمايزها. أوضحت نتائج الأبحاث المطبقة على الهامستر بأن العديد من الكاروتينويدات (β -كاروتين والليكوبين وأستاكزانثين) تؤخر ظهور الأورام الجلدية الناتجة عن الأشعة فوق البنفسجية (Gerster، 1993). كما بين Freedman وزملاؤه (2008) بأن الكاروتينويدات تعمل على الوقاية من سرطانات الجهاز الهضمي كسرطان المريء وسرطان البلعوم والحنجرة.

تقدم صبغات الكاروتينويدات وخصوصاً β -كاروتين والـ violaxanthin الحماية من الأمراض المتعلقة بالعيون كالوقاية من خطر الإصابة بمرض التنكس البقعي وإعتام عدسة العين (الساد) اللذين يصيبان كبار السن خاصةً (Hadley وزملاؤه، 2002).

3-1- استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال: (Extraction of Bioactive

Compounds from Orange Peels)

تتأثر كفاءة استخلاص المركبات الفعالة من القشور (من حيث المردود والتركيز) بالعديد من العوامل التي يجب ضبطها وأمثلتها ومنها:

- **تجفيف القشور (Drying of peels):** غالباً تُجرى عملية تجفيف مسبقة للقشور قبل الاستخلاص للمركبات الفعالة، وذلك لأن التجفيف يعمل على إحداث ضرر بسيط (تشقق) في جدار الخلايا النباتية، وهذا يسهم اسهاماً إيجابياً في استخلاص أفضل وأعلى للمركبات الفعالة مقارنةً بالعينات غير المجففة (Garau وزملاؤه، 2007). كما يساهم التجفيف في تثبيت بعض الأنزيمات المؤكسدة كالبولي فينول أوكسيداز والبيروكسيداز (Lim و Murtijaya، 2007). أوصى Hegde وزملاؤه (2015) بإجراء عملية تجفيف لقشور البرتقال، لأنها تؤدي إلى تقليل في الحجم، وهذا يسمح بسهولة التعامل والتخزين، ويقلل من خطر نمو الأحياء الدقيقة في أثناء التخزين فضلاً عن رفع كفاءة الاستخلاص. إن لدرجة الحرارة ومدة تجفيف القشور تأثيراً في تركيز المركبات المستخلصة ونشاطها المضاد للتأكسد. أوضح Chen وزملاؤه (2011) بأن تجفيف قشور البرتقال (*C. sinensis* (L.) Osbeck) على حرارة أعلى من 70°م أدى إلى انخفاض في قدرة المركبات

الفينولية على كبح جذر ال-DPPH وال-ABTS ، بينما لاحظوا بأن التجفيف على حرارة 80 و 90 م° لمدة 48 ساعة لم يؤثر معنوياً في القدرة على إرجاع شوارد الحديد والاستمرار في رفع الحرارة حتى 100 م° أدى إلى زيادة في القدرة الإرجاعية للمركبات الفينولية. وجد **Garau وزملاؤه (2007)** بأن مستخلص قشور النارج (Citrus aurantium v. Canonet) المجففة على درجة حرارة 60 م° تتميز بأعلى نشاط مضاد للتأكسد مقارنةً بالمستخلص الناتج عن تجفيف القشور على درجة حرارة 80 و 90 م°.

- **طبيعة المذيب (Nature of the solvent) :** تتباين طبيعة المذيبات المستعملة في الاستخلاص وفق نوع المادة الفعالة المراد استخلاصها، فعند استخلاص المركبات الفينولية من قشور الحمضيات يفضل استعمال المذيبات العضوية ذات القطبية العالية التي تعد الأكثر ملاءمة لاستخلاص تراكيز عالية من الفينولات النباتية وبمردودية جيدة (**Azmi، 2010**). أشارت معظم الدراسات بأن الميثانول هو المذيب الأفضل لاستخلاص الفينولات من قشور الحمضيات، ولكن نظراً إلى سميته يستبعد ويستعاض عنه بمذيبات أخرى كالإيثانول والايذوبربانول والبولتانول (**Hikmawanti وزملاؤه، 2021**) لم يسجل **Li وزملاؤه (2006)** وجود فروق معنوية بين الإيثانول والميثانول في كمية الفينولات المستخلصة على حرارة 80 م° لمدة 3 ساعات. بينما وجد **Cheigh وزملاؤه (2012)** بأن الإيثانول أعطى أعلى تركيز من فلافونيد الهيسبيردين (3.73 غ/100 غ وزن جاف) مقارنةً بالميثانول (2.24 غ/100 غ وزن جاف) والماء الساخن (0.21 غ/100 غ وزن جاف). أشار **Hegazy و Ibrahim (2012)** بأن الإيثانول تفوق على الميثانول والأسيتون والهكسان وخلات الإيثيل من حيث تركيز الفينولات (169.56 مغ/غ) والفلافونيدات (29.75 ميكروغرام/غ) المستخلصة من قشور البرتقال كما تفوق أيضاً في النسبة المئوية لتثبيت جذر ال-DPPH (78.14%).

يضاف الماء عادة للمذيب المستعمل لاستخلاص الفينولات من قشور الحمضيات بهدف زيادة القطبية ورفع كفاءة الاستخلاص والحصول على أعلى مردودية وتركيز منها. إذ لوحظ بأن مزج الإيثانول والميثانول بالماء كانا الأفضل في استخلاص الفينولات مقارنةً باستعمالهما لوحدهما دون تمديد. وأشارت العديد من الدراسات بأن الإيثانول بتركيز 80% هو الأفضل لاستخلاص الفينولات من قشور الحمضيات (**Khan وزملاؤه، 2010** ;

Cheigh وزملاؤه، 2012). كما قام **Li وزملاؤه (2006)** باستخلاص الفينولات باستعمال الإيتانول بعدة تراكيز من خمسة أنواع من قشور الحمضيات، ووجدوا بأن أعلى تركيز من الفينولات يمكن الحصول عليه من قشور الكريب فروت باستعمال الإيتانول 72% على درجة حرارة 80م كان 162مغ/100غ وزن رطب، تلاها قشور الليمون (118مغ/100غ) وقشور البرتقال (74مغ/100غ) وازداد تركيز الفينولات المستخلصة بزيادة تركيز الإيتانول إلى 85% فقط.

أما لاستخلاص صبغات الكاروتينويدات فيفضل استعمال المذيبات العضوية منخفضة القطبية أو اللاقطبية كالهكسان والبربانول والإيتانول (**Norshazila وزملاؤه، 2017**). أشارت العديد من الدراسات إلى أن استخلاص الكاروتينويدات من العديد من الفاكهة والخضار كان الأعلى كفاءة باستعمال خلاص الإيتيل والهكسان مقارنةً بالمذيبات القطبية كالإيتانول والميتانول والأسيتون (**Ishida وزملاؤه، 2004** ; **Chuyen وزملاؤه، 2017**). في دراسة قام بها **Shukla وزملاؤه (2016)** لاستخلاص الكاروتينويدات من قشور البرتقال الحامض والكريب فروت باستعمال عدة مذيبات، فقد أعطت خلاص الإيتيل أعلى تركيز من قشور البرتقال الحامض (5.35مغ/لتر) وأعطى الاستون أعلى تركيز من الصبغة من قشور الكريب فروت (1.23مغ/لتر). كما قام **Norshazila وزملاؤه (2017)** باستخلاص صبغة الكاروتينويد من اليقطين باستعمال عدة مذيبات (الإيتانول وخلاص الإيتيل وحمض الخل وزيت جوز الهند) ووجدوا بأن تركيز الكاروتينويدات بلغ 54.98 و 77.30 و 68.10 و 76.64 مكغ/غ على التوالي.

- **درجة حرارة الاستخلاص وزمنه (Temperature and extraction time):** تتناسب درجة حرارة استخلاص الفينولات من قشور الحمضيات عكساً مع الزمن، فعند استعمال درجات حرارة مرتفعة للاستخلاص يُخفض زمن الاستخلاص والعكس صحيح . قام **Xu وزملاؤه (2008)** باستخلاص الفينولات بالماء الساخن على درجة حرارة 100م لمدة 30 دقيقة، بينما فضل **Rehman (2006)** استخلاص الفينولات من قشور الحمضيات على درجة حرارة الغرفة ولكن لزمن أطول (12 ساعة). تسرع درجات الحرارة العالية في استخلاص المركبات الفينولية وتزيد من قابلية ذوبانها وانتقالها إلى وسط المذيب، ولكن نظراً إلى حساسية المركبات الفينولية

للحرارة يمكن أن تؤدي الحرارة العالية إلى تدهورها وتحللها، وهذا يستوجب تخفيض الزمن. أوضح **Zuorro وزملاؤه (2011)** بأن الاستخلاص على درجات الحرارة المرتفعة يؤدي إلى تدهور في صبغات الكاروتينويدات، ومن ثم انخفاض في التركيز الناتج. ولاحظ **Chuyen وزملاؤه (2017)** بأن استخلاص الكاروتينويدات من قشور فاكهة Gac ازداد ازدياداً معنوياً برفع درجة الحرارة من 30 إلى 40 م ولكن الاستمرار برفع درجة حرارة الاستخلاص إلى 50 م أدى إلى انخفاض في التركيز، كما وجد بأن زيادة زمن الاستخلاص عن 150 دقيقة نتج عنه انخفاض في تركيز الصبغة وهذا عائد إلى حدوث تدهور للصبغة بفعل الضوء والأكسجين والحرارة.

- **نسبة المذيب للمادة الصلبة (Solvent to Solid ratio):** ذكر **Tan وزملاؤه (2011)** بأن النسبة العالية من (المذيب: المادة الأولية) تزيد في كفاءة استخلاص المواد الفعالة، إذ يزيد من معدل الانتشار والانتقال إلى وسط الانتشار. ولكن النسب العالية من المذيب المستعمل يحتاج إلى طاقة وتكاليف عالية للتخلص منه فيما بعد، لذلك يجب أن يكون حجم المذيب المستعمل محدود وضمن مستوى مناسب بهدف تقليل تكاليف إنتاج المركبات الفعالة (**Chuyen وزملاؤه، 2017**)

1-4- الإتاحة الحيوية للمركبات الفعالة (Bioavailability of Bioactive Compounds):

عرفت إدارة الغذاء والدواء الأمريكية (FDA) الإتاحة الحيوية من المنظور الدوائي بأنها معدل ومدى امتصاص المادة بحيث تصبح متاحة في مواقع الامتصاص الفعال في الجسم (**FDA، 2003**). أما من وجهة نظر تغذوية فهي كمية الغذاء المتناول، والتي يستفيد منها الجسم (**Fernández-García وزملاؤه، 2009**). ذكر **Rein وزملاؤه (2012)** بأن معرفة الإتاحة الحيوية هي خطوة أساسية في ضمان الفعالية الحيوية للمركبات الفعالة حيويًا، وهي عملية معقدة تتطوي على عدة مراحل مختلفة، هذا وتؤثر تؤثر العديد من العوامل في التوافر الحيوي للمركبات الفعالة كتأثير المنظومة الغذائية والبنية الكيميائية للمركب وأنزيمات الاستقلاب. أشارت العديد من الدراسات والأبحاث بأن الإتاحة الحيوية للمركبات الفينولية منخفضة نسبياً وتتراوح بين 0.3% و 43% (**Manach وزملاؤه، 2005**) كما بلغت 1% للأنثوسيانين (**Milbury وزملاؤه، 2010**) و 20% لللايزوفلافونيدات (**Hendrich، 2002**). ويعزى هذا الانخفاض أساساً إلى انخفاض امتصاصها في الجهاز

الهضمي بعد استهلاكها والطرح السريع لها خارج الجسم ، كما أن معظم المركبات الفينولية توجد بصورة غليكوزيدات وهذا الشكل صعب المرور عبر أغشية الجهاز الهضمي (Williamson و Scalbert ، 2000). لوحظ أيضاً بأن المركبات الفينولية غير مستقرة في الظروف الحامضية للمعدة والوسط القاعدي للأمعاء الدقيقة وهذا يجعل الكمية الممتصة والواصلة إلى مواقع الامتصاص الفعالة في الأمعاء أقل بكثير من المستهلكة فعلياً (Bermúdez-Soto وزملاؤه، 2007)، إن التوافر الحيوي للكاروتينويدات الموجودة ضمن الخضار منخفض أيضاً (14%) (Gireesh وزملاؤه، 2004)، ويعود التوافر الحيوي المنخفض للكاروتينويدات ذات المصادر الطبيعية إلى وجودها بشكل بلوري أو لوجودها متداخلة مع البروتينات وبالتالي لا تتحرر ولا تستقلب استقلاباً كاملاً داخل الجهاز الهضمي (Williams وزملاؤه، 1998).

1-5- تأثير عمليات التصنيع الغذائي في المركبات الفعالة حيويًا: (Effect of food processing on bioactive compounds)

تستعمل طرائق معالجة مختلفة في عمليات التصنيع الغذائي منها ماهو حراري (البسترة والتعقيم والخبز والتجميد)، ومنها ماهو ميكانيكي (النقشير والتقطيع والخلط)، ومنها ماهو غير حراري (الضغط)، وتؤدي معظم هذه المعاملات -ولاسيما الحرارية- إلى استنفاد محتوى المواد الخام الأولية المستعملة في التصنيع الغذائي من المركبات الفعالة حيويًا، وحدث انخفاض في نشاطها المضاد للتأكسد وفعاليتها الحيوية، وهذا عائد إلى حدوث تغيرات وتعديلات كيميائية في المعاملات المختلفة (Al-juhaimi وزملاؤه، 2018). فمعظم الفيتامينات يحدث لها تدهور كبير في المعاملات الحرارية (Lopez-Rubio وزملاؤه، 2006) ويكون الفقد الأكبر عادةً في كل من فيتامين C والثيامين في التصنيع الغذائي (Rickman وزملاؤه، 2007). كما أشارت الدراسات السابقة إلى أن عملية التجفيف تؤدي إلى خفض في المركبات المضادة للتأكسد ولاسيما الفلافونيدات وتعتمد نسبة الانخفاض الحاصلة على طريقة التجفيف المتبعة ودرجة الحرارة والزمن (Goula وزملاؤه، 2006). لاحظ Xu وزملاؤه (2007) بأن الحرارة تؤثر سلباً في الأحماض الفينولية، وتؤدي إلى تدهور شديد في حمض الكلوروجينيك (استر حمض القهوة و Quinic acid)، وهذا عائد إلى تحطم في الرابطة الأسترية بفعل الحرارة.

تعد الصبغات الطبيعية الموجودة في الخضار والفاكهة حساسة، وعرضة للتغير والتدهور في أثناء التصنيع، ويتجلى التدهور من خلال حدوث التأكسد، وتفكك وتكسر للروابط في بنيتها، وتكون الماكبات التي تؤثر سلباً في الخصائص الحسية للمنتجات الغذائية وتخفض من القيمة التغذوية أيضاً (Hiranvarachat وزملاؤه، 2008). أوضح Kopjar وزملاؤه (2009) بأن الحرارة تؤثر سلباً في الأنثوسيانين، وذلك من خلال تحفيز التحلل المائي للرابطة الغليكوزيدية في الموقع 3 على الحلقة C لينفصل السكر المرتبط بها، ويتبقى الجزء اللاسكري (aglycon) الأقل استقراراً، كما تؤدي إلى فتح حلقة البريليوم وتشكل الشالكون (chalcone) الذي يتفكك إلى مركب بني غير قابل للذوبان ذو طبيعة فينولية. أشارت العديد من الدراسات بتشكيل مأكبات β -كاروتين على درجات الحرارة العالية المستعملة في أثناء تصنيع الأغذية الغنية بها كعملية التجفيف والسلق والبسترة والتعقيم، إذ لوحظ زيادة في المأكبات من الشكل المقرون (cis) وانخفاض في الشكل المفروق (trans) (Hiranvarachat وزملاؤه، 2008). أوضح Thurnham وزملاؤه (2007) بأن المأكبات من الشكل المقرون (cis) تمتلك نشاطاً مضاداً للتأكسد أقل مقارنةً بالشكل المفروق (trans) وينتج عنها في الجسم فيتامين A أقل بمرتين.

يعد الضوء والأكسجين عاملين مهمين يجب مراعاتهما في أثناء التصنيع والتخزين للمواد الأولية المستعملة في التصنيع والمنتجات الغذائية النهائية نظراً إلى تأثيرها في المركبات الفعالة أيضاً. طورت عدة طرائق للمحافظة على جودة المركبات الفعالة وحمايتها من التدهور وتعزيز تطبيقها في المجال الغذائي والصيدلاني وتقديم فوائد صحية للمستهلك ومن هذه الطرائق الحديثة الكبسلة التي تعد طريقة واعدة بهدف المحافظة على استقرار المركبات الفعالة، وجعل التعامل معها أسهل أثناء التطبيق في المنتجات الغذائية (Gurak وزملاؤه، 2013).

1-6- كبسلة المركبات الفعالة (Encapsulation of Bioactive Compounds):

تعرف الكبسلة بأنها عملية تغليف أو إحاطة للمركبات باستعمال مادة مغلقة تسمى القشرة التي تشكل غلافاً أو جداراً حولها ويقوم بحمايتها ويعزلها عن البيئة المحيطة، وقد يُعدل من خصائصها، إن التحكم في

تحرر هذه المواد من الكبسولة ومنع تفاعلها مع مكونات الغذاء الأخرى يُبقي المركب الفعال محافظاً على خصائصه الوظيفية محافظةً أفضل (Nedovic و Zuidam، 2010). تطبق الكبسولة في مجال الصناعات الغذائية والصيدلانية لحماية المواد الفعالة حيويًا كمضادات التأكسد والصبغات والفيتامينات والمعادن والأحماض الدهنية غير المشبعة والزيوت العطرية والإسهام في زيادة التوافر الحيوي لها (Bhandari و Fang، 2010). هناك طرائق عدة للكبسولة تختلف عن بعضها البعض باختلاف الهدف من عملية الكبسولة وطبيعة مادة التغليف ونوع المادة الغذائية وطبيعتها (صلبة أو سائلة) وطبيعة المعاملة التي ستخضع لها المادة الغذائية (بسترة، خبز، تعقيم) بالإضافة إلى التكلفة المادية لهذه العملية (Jafari وزملاؤه، 2008). تعد أبعاد الكبسولة إحدى العوامل المهمة والمؤثرة في خصائص الكبسولة وتأثيرها في الخصائص الحسية للمنتج الغذائي، وهي تتراوح من النانومتر إلى الملليمتر.

1-6-1- الكبسولة النانومترية (Nanoencapsulation):

تُعد تقنية النانو من التقنيات الحديثة الواعدة في جميع المجالات وتهدف إلى التحكم بالذرات والجزيئات وبناءها من جديد بأحجام نانومترية وإعطاء صفات مميزة وفريدة (Moghimy وزملاؤه، 2005). اشتقت كلمة النانو من اليونانية "Nanos"، وتعني القزم (dwarf) في الإنكليزية أو المتناهي في الصغر. وبوصفه وحدة قياس فإن النانومتر يعادل 10^{-9} من المتر وعموماً يطلق سلم النانو على الجزيئات التي تكون أبعادها أقل من 1000 نانومتر (Mora-Huertas وزملاؤه، 2010). قامت المؤسسة البريطانية للمعايير (BSI) بوضع تعريف لتقنية النانو بأنها التقنية التي تهتم في التصميم والتوصيف والإنتاج وتطبيق الهياكل والأجهزة والأنظمة عن طريق التحكم في الشكل والحجم على مقياس النانو (Bawa وزملاؤه، 2005).

دُكرت فكرة النانو لأول مرة ذكراً غير مباشر من قبل العالم الفيزيائي الأمريكي ريتشارد فاينمان (Richard Feynman) في عام 1959م الذي أشار في محاضراته (هناك متسع كبير في القاع) "There's Plenty of Room at the Bottom" بأنه يمكن التحكم في الذرات وإعادة ترتيبها، ومن هذه الفكرة انطلقت أول دعوة للدخول إلى عالم النانو. أطلق مصطلح النانوتكنولوجي أول مرة عام 1974 من قبل العالم الياباني "توريو

تاينغوتشي " Norio Taniguchi من خلال تعريفها بأنها القدرة على هندسة عناصر ميكانيكية وكهربائية وتصنيعها بأبعاد نانومترية (Kour وزملاؤه، 2015). أسهم اختراع المجهر النفقي الماسح (STM) من قبل العالمين هنريك روهر وجيرد بينيج في عام 1981م في إمكانية التعامل مع الذرات الأحادية للمادة وتصويرها وتحديد أبعادها الثلاثية. وفي عام 1986 قام العالم إريك دريكسلر (Eric Drexler) بتأليف كتابه "محركات الإبداع" إذ اقترح من خلاله فكرة المقياس والأبعاد النانوية. وفي عام 1991م اكتشف العالم الياباني سايمو ليجيما (Saumio Iijima) أنابيب الكربون النانوية وهي أقوى بـ 100 مرة من الفولاذ، وفي عام 2001 وافقت الولايات المتحدة الأمريكية على المبادرة الوطنية لتقنية النانو (NNI) إذ جعلت تقنية النانو تقنية وطنية واستراتيجية وفتحت مجال الدعم الحكومي الكبير لهذه التقنية في جميع المجالات (Miyazaki و Islam، 2007). وفي عام 2007 قامت منظمة الغذاء والدواء العالمية (FDA) والهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية (EFSA) بوضع تعريف لتقنية النانو بأنها القدرة على تصنيع وقياس المواد ومعالجتها والتلاعب والتحكم فيها على المستوى الذري الذي يتراوح قياسه بين 1 و100 نانومتر (EFSA، 2011) طبقت تقنية النانو في العديد من المجالات كالتب والطب والصناعات النسيجية والإلكترونيات، ومستحضرات التجميل، وفي الزراعة والأغذية أيضاً (Chen وزملاؤه، 2006).

1-6-2- تطبيق تقنية النانو في مجال الصناعات الغذائية (Application of nanotechnology in food industry sector)

طبقت تقنية النانو في مجال الصناعات الغذائية بعدة أشكال منها: المضافات النانوية المستعملة والمضافة في أثناء التصنيع الغذائي (أكسيد التيتانيوم و أكسيد السيلكا)، وفي مجال التعبئة والتغليف بواسطة التغليف النشط والتغليف الذكي كما طبقت بصورة الكبسولات النانوية للمركبات الفعالة بهدف الحصول على الأغذية الوظيفية. (Bernardes وزملاؤه، 2014). أصبح يطلق مصطلح الغذاء النانوي "nanofood" عالمياً على الغذاء الذي تستعمل تقنية النانو في أي مرحلة من مراحل إنتاجه (سواء في مرحلة الزراعة، أو الإنتاج، أو التعبئة والتغليف)، وكان الهدف الأساسي من تطبيق تقنية النانو في مجال الصناعات الغذائية هو

تحسين الإنتاج وسلامة الغذاء ورفع القيمة الغذائية للمنتجات للحصول على الأغذية الوظيفية المفيدة بواسطة الكبسولات النانوية (Sahoo وزملاؤه، 2021)

تُعد الكبسلة النانومترية إحدى التقنيات المتطورة في المجال النانوي. أشار **Khare و Vasisht (2014)** بأن الكبسلة النانومترية تعمل على زيادة الإتاحة الحيوية للمركبات الفعالة، وتحسن الخصائص الحسية للمنتجات الغذائية، وتحسن انحلالية بعض المركبات ضعيفة الانحلالية في الماء. كما أشاروا بأن عملية الكبسلة تعمل على تحسين الاستقرار الحراري للمركبات الفعالة والمحافظة على ثباتها في أثناء المعاملات الحرارية المختلفة للمنتجات الغذائية، وتخافظ على فعالية ونشاط عالٍ للمكونات المكبسلة مقارنةً بغير المكبسلة، وتساهم في حجب الخصائص غير المرغوبة لبعض المركبات الفعالة كالطعم غير المرغوب لبعض الأحماض الدهنية غير المشبعة.

طبقت العديد من الشركات الغذائية العالمية تقنية النانو في عمليات التصنيع الغذائي منها شركة كرافت للأغذية (Kraft Foods) التي تعد أولى الشركات الغذائية التي قامت بتأسيس أول مختبر نانو متخصص في مجال الأغذية، وذلك بين عام 1999-2000 وضم هذا المختبر باحثين وعلماء من أكثر من 15 جامعة حول العالم بهدف تطوير منتجات غذائية بالاعتماد على تقنية النانو (Couch وزملاؤه، 2016)، كما أشار **Verma و Gupta (2017)** بأنه أُنتج خبز مدعم بكبسولات نانوية من زيت سمك التونة بوصفه مصدراً للأوميغا-3، في أحد المخابز الرائدة في غرب أستراليا، وذلك بهدف تحرير الكبسولات في أماكن الإمتصاص الفعالة في الجسم، وتقديم فائدة أكبر للمستهلك.

كما قامت شركة Nutralease بكبسلة للعديد من المغذيات كالليكوبين والكاروتين واللوتين والستيرولات ضمن بنى نانوية (مذيلات-Micellae -) بقطر 30 نانومتر لإيصالها للخلايا بفعالية كبيرة عن طريق تحررها في مواقع الامتصاص الفعالة في الأمعاء، وتبنت شركة Shemen الصناعية الفكرة، وقامت بالاستفادة من هذه التقنية في تدعيم زيت الكانولا (Canola Activa oil) بكبسولات الستيرولات النانوية التي تعمل على خفض الكوليسترول السيئ في الدم بنسبة 14% (Gupta و Verma، 2017).

كما أنتجت شركة Unilever الهولندية مثلجات لبنية منخفضة المحتوى من الدهن إذ خُفِصَ حجم جزيئات المستحلب إلى أبعاد نانوية للحصول على القوام المطلوب في المنتج النهائي، وبذلك قللت نسبة الدهن من 16% إلى 1% دون التأثير في القوام الناتج (Gupta و Verma ، 2017).

1-6-3- المواد المستعملة في عملية الكبسلة (Materials used in the encapsulation process)

تؤثر المادة المغلفة في حجم جزيئات الكبسولة الناتجة وشكلها وهيكلها وتتحكم في استقرار الكبسولة أثناء عمليات الإنتاج والتخزين والاستهلاك، وتتحكم في إطلاق المادة الفعالة أيضاً. (Rodríguez وزملاؤه، 2016). تستعمل العديد من المواد في عملية الكبسلة النانوية، ويشترط في هذه المواد أن تتمتع بعدة مواصفات منها:

- أن تكون آمنة وغير سامة، ومن رتبة غذائية food grade أو التي تسمى (GRAS)، ويفضل أن تكون ذات منشأ طبيعي وخالية من المذيبات (Acosta ، 2009).
- تقوم بحماية المركبات المكبسلة من التفاعل مع المكونات الغذائية الأخرى، ومن التدهور بفعل الظروف الخارجية (الضوء و الحرارة و pH والأكسجين) وذلك أثناء عمليات التحضير والتصنيع والتخزين للمنتجات الغذائية (McClements وزملاؤه، 2007) لاحظ Sáiz-Abajo وزملاؤه (2013) بأن كبسلة β -كاروتين باستعمال الكازئين أدى إلى زيادة في ثباتية في الصبغة المكبسلة وضعف في تدهورها مقارنة بالصبغة غير المكبسلة ذلك عند تعريضها لحرارة 80° م لمدة 8 ساعات.
- كما قام Azevedo وزملاؤه (2014) بالمحافظة على ثباتية فيتامين B₂ وحمايته من التدهور خلال تخزينه على درجة حرارة 4 م° لمدة 5 أشهر بعد كبسلته بالكيروزان والألجينات.
- زيادة التوافر الحيوي للمادة الفعالة وإيصالها إلى الخلايا الهدف بفعالية أكبر من خلال القدرة على تحرر المادة الفعالة على مراحل استجابةً لمحفزات بيئية معينة (Acosta ، 2009).
- يجب أن يكون النظام المستعمل في عملية الكبسلة قادراً على دمج المركبات الفعالة حيويًا وتأمين الاستقرار الفيزيائي-كيميائي لهذه المركبات مع المنظومة الغذائية، وتأمين الحد الأدنى من التغير في المواصفات الحسية للمنتج الغذائي الناتج (Donsì وزملاؤه، 2010).

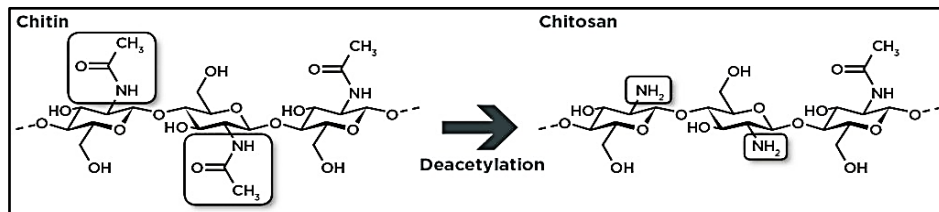
- غير مكلفة.

استعملت العديد من البوليميرات في عملية الكبسلة، ولكن البوليميرات الطبيعية هي الأفضل نظراً إلى عدم سميتها وقابليتها للتحلل (Jafari و Esfanjani ، 2016). طبقت البوليميرات البروتينية ذات المنشأ الحيواني (الكازئين والجيلاتين والألبومين) والمنشأ النباتي (بروتين الصويا وبروتين الذرة) في مجال الكبسلة النانومترية (Kim وزملاؤه، 2016). نجح Li وزملاؤه (2022) بتحضير جسيمات نانوية من معزول بروتين الصويا المحملة بالكركمين مع كفاءة كبسلة عالية وصلت إلى 80.84%، كما قام Prasad Reddy وزملاؤه (2019) بكبسلة زيت حبوب البن المحمصة باستعمال بروتين المصل كمادة جدارية وكان متوسط قطر الكبسولات 304.9 نانومتر. استعملت الليبيدات والدهون أيضاً في كبسلة المركبات الفعالة، حيث استعمل Fathi وزملاؤه (2013) غليسرين أحادي الستيارات في كبسلة الهيسبردين بهدف حجب طعمه المر وتوزيعه بشكل متجانس عند اضافته للحليب .

تعد عديدات السكر ومشتقاتها الأنسب والأكثر ثباتاً في عملية الكبسلة إذ تتميز بالثباتية فضلاً عن جودتها في التحكم بتحرر المواد الفعالة المغلفة لها، وتكلفتها المنخفضة وهذا يجعلها الخيار الأفضل عند إجراء عملية الكبسلة (Jeyakumari وزملاؤه، 2016) ومن هذه البوليميرات:

1-3-6-1-الكيتوزان (Chitosan):

الكيتوزان هو عديد السكر غير المتجانس، يتألف من سلسلة خطية من سكر N-acetyl-D-glucosamine، وسكر D-glucosamine المرتبطين مع بعضهما بالرابطة $\beta(1 \rightarrow 4)$ (Sahl و Raafat ، 2009) ويحصل عليه بنزع مجموعة الأسيتيل من الكيتين أنزيمياً أو كيميائياً باستعمال مواد قلوية (Airoldi، 2008) (الشكل 4).



الشكل (4) (التركيب الكيميائي للكيتوزان)

يتوافر الكيتوزان طبيعياً في الهيكل الخارجي للحشرات والجمبري والقشريات البحرية وحراشف الأسماك، وفي الفطريات والخمائر (Zeng وزملاؤه، 2012). يشكل الكيتين 20 - 30 % من الهيكل الخارجي للقشريات البحرية والجمبري، ويُعد الكيتوزان من المواد المسموح بإضافتها من قبل هيئة الغذاء والدواء (FDA) لأغذية الإنسان والحيوانات (Thanou و Kean، 2010) فضلاً عن استعماله الطبية، فهو يعزز جهاز المناعة، ويقلل من مخاطر الإصابة بالأمراض المزمنة كالسرطانات كما يُسهم في تعزيز صحة القلب وسلامته، وذلك بالحد من ارتفاع الكوليسترول السيئ LDL في الدم (Wang وزملاؤه، 2019) فضلاً عن امتلاكه خصائص مضادة للتأكسد، وهذا عائد إلى وجود مجموعات الأمين والهيدروكسيل الوظيفية في بنيته (Rajalakshmi وزملاؤه، 2013). يمتلك الكيتوزان نشاطاً مضاداً للأحياء الدقيقة، وذلك وفق إحدى الآليات التالية المقترحة؛ الأولى تتمثل في تفاعله مع المجموعات الفعالة ذات الشحنة السالبة الموجودة على سطح الخلية الميكروبية وهذا يُنتج طبقة غير نفوذة تحيط بالخلية الميكروبية، وتمنع دخول المغذيات وخروج الفضلات من الخلية (Helander وزملاؤه، 2001). أما الآلية الثانية للتثبيط تتمثل بقدرته على النفوذ إلى داخل الخلية الميكروبية والوصول إلى نواة الخلية وتثبيط اصطناع الـ RNA والبروتينات (Fei Liu وزملاؤه، 2001).

الكيتوزان غير قابل للذوبان في الماء والمذيبات العضوية، ولكنه قابل للذوبان في المحاليل المائية الحامضية الخفيفة ($\text{pH} < 6.5$) إذ تحول هذه المحاليل مجموعات الغلوكوز أمين إلى شكل قابل للذوبان، وذلك نتيجة اكتساب مجموعة الأمين الشحنة الجزئية الموجبة (R-NH_3^+)، وهو قابل للتسيب في الأوساط القلوية. يعد كل من الوزن الجزيئي ودرجة الأسئلة من أهم المؤشرات التي تؤثر في الخصائص التركيبية للكيتوزان (Gzyra-Jagiela وزملاؤه، 2019).

1-6-3-2-الصموغ (Gums):

تعد الصموغ من عديدات السكر غير المتجانسة (Heteropolysaccharides) وهي مصدر رخيص وغير مكلف لعديدات السكر (Bouaziz وزملاؤه، 2015). تتألف الصموغ من عدة سكريات أحادية ذات أوزان جزيئية عالية متحدة مع بعضها البعض بروابط غليكوزيدية، وهي تذوب في الماء وتشكل محاليل عالية اللزوجة (Barbara و Elijah، 2011). تصنف الصموغ تبعاً إلى مصادرها إلى صموغ ميكروبية كصمغ الكزانثان

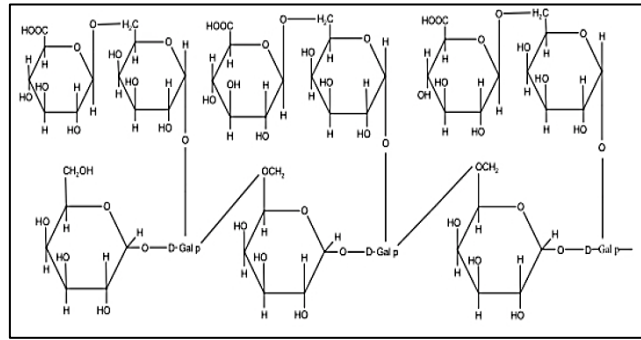
وصمغ بحرية كالكراجينان والألجينات وصمغ ذات مصدر نباتي. يمكن الحصول على الصمغ النباتية من البذور كصمغ الغوار أو من جذور بعض النباتات كصمغ konjac، أو من جذوع وساق الأشجار كالصمغ العربي (Wandrey وزملاؤه، 2010) وصمغ أشجار اللوزيات.

أهم ما يميز الصمغ النباتية بأنها غير سامة، قابلة للتحلل حيويًا وصديقة للبيئة (Kulkarni وزملاؤه، 2005). يتركب الصمغ المفرز من قبل النبات عمومًا من الغالاكتوز والأرابينوز والرامينوز وحمض غالاكتورونيك وكالسيوم والمغنيزيوم فضلاً عن نسبة منخفضة من الغلوكوز والكاليلوز، والدهن والبروتين (Mirhosseini و Amid، 2012).

لا تنتج الصمغ النباتية ضمن المسار الاستقلابي الطبيعي للنبات، وإنما هو طريقة وقائية ودفاعية ينتجها النبات عند تعرضه لضرر ميكانيكي الذي يتبع بإصابة من قبل الكائنات الحية الدقيقة (بكتيريا أو فطريات) أو نتيجة للظروف المناخية غير المناسبة (Islam وزملاؤه، 2017)، وقد لوحظ ازدياد في إفراز الصمغ من الأشجار بارتفاع درجات الحرارة وانخفاض الرطوبة (Nussinovitch، 2010). يشكل الصمغ حاجزاً وقائياً يمنع مرور الفطريات والبكتيريا الممرضة وانتقالها من الأنسجة المريضة إلى داخل الأنسجة النباتية السليمة، وهذا يعمل على عزل الأجزاء المصابة متيحاً للنبات التعافي من جديد (Kulkarni وزملاؤه، 2005). فعند تعرض الأشجار لإصابة أحيائية أو غير أحيائية تؤثر هذه الإصابة في تشكل الإيتلين ومركباته داخل النبات والتي تحفز إنتاج الصمغ. وقد سُجلت زيادة في محتوى بعض أشجار الدراق والمشمش الياباني المتصمغة من مركب الإيتلين بعد الإصابة بفطري *Botryosphaeria dothidea* و *Lasiodiplodia theobromae* (Beckman وزملاؤه، 2003)، كما تؤثر الظروف غير المناسبة في إنتاج حمض الجاسمونيك (jasmonic acid) والمركبات المشتقة عنه (ميتل الجاسمونيك) ضمن أنسجة النبات أيضاً والذي يؤدي دوراً تحفيزياً للجهاز الدفاعي في النبات ضد الإجهادات الميكانيكية والبيئية ومختلف مسببات المرضية (Saniewski، 1997)، ومن أهم الصمغ النباتية:

1-2-3-6-1-الصمغ العربي (Gum Arabic):

تعد أشجار الأكاسيا *Acacia senegal* و *Acacia seyal* المصدر الرئيسي للصمغ العربي (Dauqan و Abdullah ، 2013)، إذ يُحصل عليه من أفرع الشجرة وساقها. يتركب كيميائياً من عديدات سكر وبروتين سكري (glycoproteins) (Lopez-Torrez و زملاؤه، 2015) (الشكل 5). أوضح Ebrahimi و زملاؤه (2020) بأن محتوى الصمغ العربي من الرطوبة والرماد والدهن والبروتين والكربوهيدرات كان 11.4 و 3.4 و 1.15 و 1.9 و 89.9% على التوالي. أشار Verbeken و زملاؤه (2003) بأن الصمغ العربي *Acacia senegal* يتكون من 39-42% غالاكتوز و 24-27% أرابينوز و 12-16% رامينوز و 15-16% من حمض الجلوكيرونيك. يدخل في تركيب البروتين الموجود في الصمغ العربي العديد من الأحماض الأمينية، ويشكل كلاً من السيرين والهيدروكسي برولين النسبة الأعلى من بين الأحماض الأخرى الداخلة في تركيبه (Lopez-Torrez و زملاؤه، 2015). الصمغ العربي عال الانحلالية في الماء ويمتلك لزوجة منخفضة مقارنةً بغيره من الصمغ، وهذا عائد إلى التركيب الجزيئي المتفرع ووزنه الجزيئي المنخفض أيضاً. يستعمل الصمغ العربي في العديد من الصناعات الغذائية والدوائية (Bilal و زملاؤه، 2015).



الشكل (5) التركيب الكيميائي للصمغ العربي

1-2-3-6-2-صمغ اللوزيات (Rosacea gum):

تتعرض العديد من الأشجار لظاهرة التصمغ، ولكن تُعد النباتات التابعة للعائلة الوردية (*Rosaceae*) كالشمش والكرز والخوخ واللوز الأكثر عرضةً لهذه الظاهرة إذ تنتج الصمغ بكميات غزيرة ووفيرة (Bouaziz و زملاؤه، 2016b) تؤثر العديد من العوامل كالصنف والنوع والتربة وعمر الشجرة والظروف الجوية في التركيب الكيميائي للصمغ المفرز من الأشجار (Dauqan و Abdullah، 2013)، تحتوي أغلب صمغ اللوزيات على

الغالاكتوز والأرابينوز والرامنوز وحمض اليورنيك كما تحتوي على البروتين وعناصر معدنية أهمها الكالسيوم والمغنيزيوم. يبين الجدول (2) أهم السكريات التي تم التعرف عليها في بعض صموغ اللوزيات.

الجدول 2؛ النسبة المئوية للسكريات والوزن الجزيئي لصموغ بعض أنواع اللوزيات مقارنةً بالصمغ العربي.

الوزن الجزيئي	حمض اليورونيك	مانوز	غالاكتوز	رامينوز	الغلوكوز	كزايلاوز	أرابينوز	% السكر الصمغ
$10^6 \times 5.61$ (غ/مول)	13	2	42	كمية قليلة	ND	7	36	الدراق*
$10^6 \times 3.93$ (غ/مول)	6	32-3.5	42	ND	ND	13	37	النكتارين*
$10^5 \times 1.95$ دالتون	ND	كمية قليلة	3.2	ND	ND	1	3.2	المشمش*
$10^5 \times 1.9$ دالتون	ND	10	32	كمية قليلة	ND	10	34	الخوخ*
10×11.22 دالتون	ND	5-0.3	32.9	0.85	0.15	6	46.5	اللوز*
$10^5 \times 5.55$ دالتون	ND	ND	5.44	1.37	3.53	1.16	60.99	الكرز*
$10^3 \times 380$ (غ/مول)	ND	ND	44	13	ND	ND	27	العربي** (Acacia) (Senegal)

*(Nasirpour و Rastabi، 2017)

** (Dauqan و Abdullah، 2013)

ND= Non Detected

يستعمل صمغ الكرز ومزيج من صمغ اللوز والخوخ في سورية في صناعة الحلويات (Fathi وزملاؤه،

2016b) وتستعمل الصموغ في كندا كعوامل استحلاب في الصلصات وعوامل مثخنة للقوام في المربيات

ومثبتات في المتعلبات اللبنية، كما يستعمل صمغ اللوز مع الصمغ العربي بهدف تحسين الخصائص الاستحلابية

للأغذية ويدخل في صناعة المشروبات والحلويات في أوروبا (Rezaei وزملاؤه، 2017). استعمل صمغ

اللوز كعامل تغطية لشرائح البطاطا لتقليل من امتصاصها للزيت في خلال القلي (Bouaziz وزملاؤه،

2016a) كما استعملت الصموغ في عملية التغليف الحيوي للأغذية فقد أشار Mahfoudhi وزملاؤه

(2014) إلى أن استعمال صمغ اللوز بتركيز 10% في عملية التغليف الحيوي لثمار البندورة أدى إلى إطالة

العمر الافتراضي للثمار بعد الحصاد، كما أثر تأثيراً معنوياً في منع حدوث تدهور في مؤشرات الجودة والمركبات

الفعالة مقارنةً بالثمار غير المعاملة. كما أشار Mahfoudhi و Hamdi (2015a) إلى أن معاملة ثمار

الكرز الحلو بصمغ اللوز (10%) أدى إلى إطالة العمر التخزيني للثمار لمدة 15 يوماً ومن دون نمو للفطريات.

كما أظهر صمغ اللوز فعالية جيدة بوصفه مادة مغلفة للحم البقري المفروم للتقليل من أكسدة الدهن تثبيط نمو الأحياء الدقيقة المسببة لفساده وذلك عند استعماله بتركيز (0.5-0.75-1%) (Bouaziz وزملاؤه، 2015). استعملت الصمغ أيضاً في عملية الكبسلة الدقيقة للمركبات الفعالة، إذ استعمل صمغ الدراق في عملية الكبسلة الميكرومترية لفيتامين A، ووصلت كفاءة الكبسلة إلى 96.70% (Xie وزملاؤه، 2006). استعمل صمغ اللوز (*Prunus dulcis*) في كبسلة صبغة β -كاروتين وتميزت الكبسولات الناتجة بكفاءة كبسلة عالية (93.34%) وحجم صغير (3.7 ميكرومتر) وتغوق على الصمغ العربي في قدرته على المحافظة على ثباتية الصبغة المكبسلة (Mahfoudhi و Hamdi، 2015b). كما استعملت الصمغ في تحضير الجسيمات النانوية بوصفها عامل استقرار وتثبيت للجسيمات الناتجة، إذ قام Islam وزملاؤه (2017) باستعمال الصمغ المفرز من أشجار الخوخ في تحضير جسيمات من الذهب والفضة النانوية التي كان لها تأثير انتقائي في تثبيط الخلايا السرطانية وبعض أنواع البكتيريا المسببة للعديد من الأمراض. وفي دراسة أخرى قام بها Islam وزملاؤه (2019) بتحضير جسيمات الفضة والذهب النانوية باستعمال صمغ المشمش وتميزت الجسيمات بقدرة تثبيطية عالية لبكتيريا *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli* و *Pseudomonas aeruginosa* إضافة لذلك تميزت الجسيمات الناتجة بثباتية حرارية أيضاً. نجح Salarbashi وزملاؤه (2021a) في الكبسلة النانومترية للكرمين باستعمال صمغ المشمش (*Prunus armeniaca*) وتحقيق كفاءة الكبسلة عالية (86.1%)، وامتازت الكبسولات بتأثير مثبت لبعض البكتيريا موجبة وسالبة الغرام وللخلايا السرطانية أيضاً. هناك العديد من الاستعمالات الصناعية لصمغ اللوزيات إلى جانب التطبيقات الغذائية والطبية إذ تدخل في صناعة المنسوجات والدهانات وفي صناعة الورق أيضاً (Jania وزملاؤه، 2009).

1-6-3-2-3- الخصائص الفيزيائية والكيميائية والوظيفية للصمغ (*Rosacea* Functional properties of gum)

تعتمد الخصائص الوظيفية للصمغ على محتواها من السكريات الأحادية وعلى خصائصها الفيزيائية - كيميائية وتفاعلها مع الماء (Pachuau وزملاؤه، 2012). تمتلك الصمغ المفرز من أشجار اللوزيات خصائص وظيفية جيدة كالقدرة على ربط الماء والدهن التي تعد إحدى الخصائص الوظيفية المهمة في مجال

الصناعات الغذائية لتكوين الهلام أو لتكوين محاليل عالية اللزوجة. تعتمد قدرة الصمغ على ربط الماء على عدة عوامل منها طريقة الاستخلاص، طريقة التنقية التي تؤثر في مواقع الاتصال بين الماء والصمغ . كما أن وجود المجموعات المحبة للماء (مثل مجموعات الهيدروكسيل) تؤثر في قابلية الصمغ لربط الماء بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية واستيعاب أكبر عدد ممكن من جزيئات الماء (Mirhosseini و Amid، 2012).

كما تتميز الصمغ بقدرتها على الاستحلاب ففي دراسة أجراها Qian وزملاؤه (2011) أشاروا إلى تفوق الصمغ المفرز من أشجار الخوخ على الصمغ العربي من حيث القدرة على الاستحلاب والتثبيت والاستقرار وهذا يجعله قابلاً للاستعمال في الصناعات الغذائية بديلاً عن الصمغ العربي وعاملاً مخفضاً للتوتر السطحي، غُزيت قدرة صمغ الدراق على الاستحلاب إلى امتلاك السكريات المكونة له أوزان جزيئية عالية وتشعبها وتفرعها، وهذا ما يجعله بديلاً جيداً عن الصمغ العربي في صناعة المشروبات (Bouaziz وزملاؤه، 2016b) كما لوحظ بأن صمغ اللوز يمكن أن يستعمل كعامل استحلاب وكعامل جلتنة لارتفاع محتواه من السكريات والبروتين (Mahfoudhi وزملاؤه، 2012).

1-6-3-2-4 الخصائص المضادة للتأكسد للصمغ (Antioxidant properties of gums):

تشكل السكريات العديدة المكونة للصمغ مركبات مانحة للإلكترونات للجذور الحرة، لتتحول الجذور الحرة إلى جذور مستقرة، وهذا يؤدي إلى إيقاف سلسلة التأكسد (Bouaziz وزملاؤه، 2016b). أظهر الصمغ المستخلص من أشجار الدراق نشاطاً مضاداً للتأكسد، وبلغت النسبة المئوية لتثبيط جذر DPPH 91.70% بتركيز 100مغ/مل (Yao وزملاؤه، 2013). أشار Malsawmtluangi وزملاؤه (2014) بأنه يمكن استعمال صمغ الكرز *Prunus cerasoides* مضاداً طبيعياً للتأكسد إذ بلغت قيمة التركيز المثبط لـ 50% من الجذر الحر (IC₅₀) 0.98 مغ/مل مقارنةً بمضاد التأكسد الصناعي (BHA) الذي بلغت قيمة IC₅₀ له 0.113 مغ/مل، وسُجلت علاقة طردية بين تركيز الصمغ والقدرة على إرجاع شوارد الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي. أشار Bouaziz وزملاؤه (2015) إلى استعمال صمغ اللوز بوصفه مادةً حافظة طبيعية لمنع تأكسد الدهون، لامتلاكه نشاطاً مضاداً للتأكسد.

1-6-3-2-5 الخصائص المضادة للأحياء الدقيقة والخصائص الطبية (Antimicrobial, and medicinal properties)

تمتلك عديدات السكر المكونة للصمغ خصائص مضادة للأحياء الدقيقة وهذا أدى إلى تزايد الاهتمام بها في الفترات الأخيرة (Gurav وزملاؤه، 2008). حيث أشار Xue وزملاؤه (2021) بأن عديدات السكر تعمل على جدار الخلية الميكروبية وتدمر بنية غشائها وهذا يؤثر في نشاطها الأيضي. كما أن لمحتوى عديدات السكر من حمض اليورنيك وشحنتها دوراً في فعاليتها في القضاء على الأحياء الدقيقة، حيث تهاجم عديدات السكر الغشاء الميكروبي المعاكس لها في الشحنة وهذا يؤدي إلى تغيير في نفاذية الغشاء وتسرب المواد داخل الخلية فيؤدي ذلك إلى موت الخلية في النهاية (Sobral و Bonilla، 2016). أظهر صمغ الدراق بتركيز 100 مغ/مل خصائص مضادة لبكتريا *Bacillus subtilis* و *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli* (Yao وزملاؤه، 2013). أشار Bouaziz وزملاؤه (2015) إلى امتلاك صمغ اللوز خصائص مضادة لكل من *Salmonella thyphimurium* و *Bacillus cereus* و *Actinomycetes sp* و *Klebsiella pneumonia* و *E. coli* و *Alternaria alternate* و *Candida albicans* عند استعماله بتركيز 10 و 20 مغ/مل. لاحظ Yao وزملاؤه (2015) تأخراً في النمو الميكروبي وتأخراً في التغير في رقم الحموضة وتوقفاً في المواصفات الحسية للروبيان الأبيض المعامل بصمغ الدراق والمخزن بالتبريد لمدة 10 أيام مقارنةً بالشاهد.

يمكن استعمال صمغ اللوزيات في المجالات الطبية أيضاً إذ أظهر الصمغ المفرز من أشجار المشمش (*Prunus armeniaca L.*) فعالية جيدة كمقشع وطارداً للديدان (Khan وزملاؤه، 2012)، كما استعمل صمغ اللوز عامل استحلاب وتنخين للمواد الصيدلانية، وكان لهذا الصمغ بعض الخصائص الطبية كتحسين عملية التئام الجروح عند الفئران (Bouaziz وزملاؤه، 2014). استعمل صمغ الكرز مع ألجينات الصوديوم بوصفها مادة حاملة لبعض الأدوية المضادة للالتهابات (ديكلوفيناك الصوديوم)، وتم تحقيق فعالية في القدرة على التحكم في تحرر المادة الفعالة من الدواء عند اضافة (1000 مغ) صمغ الكرز و(250 مغ) من ألجينات الصوديوم بكمية (Seelan وزملاؤه، 2016) .

1-4-6-4-طرائق المستعملة في عملية الكبسلة النانومترية (Methods used in nanoencapsulation):

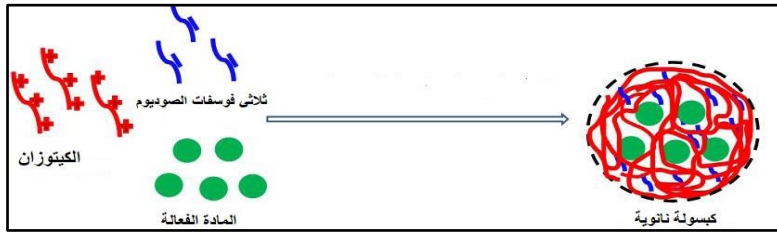
هناك عدة طرائق وتقنيات مستعملة في عملية الكبسلة النانومترية، وتندرج جميعها ضمن سبيلين أساسيين هما: سبيل من الأعلى إلى الأسفل (التصغير) (Top-down) إذ تُصَغَّر المواد والأجسام كبيرة الحجم للحصول على مقاييس أصغر حجماً بأبعاد نانوية ويندرج تحتها طريقة المستحلبات وطريقة تبخير المذيب، وسبيل من الأسفل إلى الأعلى (التجميع) (Down -Top) إذ تُجَمَّع للذرات والجزيئات المنفردة مع بعضها البعض للحصول على نظام أكبر وأكثر تعقيداً، وذلك بوضعها في هياكل نانوية محددة الأبعاد والأشكال (Paredes وزملاؤه، 2016) ويندرج تحتها طريقة الترسيب. وهناك تقسيمات وتصنيفات أخرى لطرائق الكبسلة النانومترية إذ تقسم عموماً إلى ثلاث طرائق (Anandharamakrishnan، 2014):

- طرائق فيزيائية: كالتجفيد والتجفيف بالرداذ.
 - طرائق فيزياء-كيميائية: كالهلام الأيوني، تبخير المذيب .
 - الطرائق الكيميائية: كطريقة المستحلبات المحضرة باستعمال المجنسات ذات السرعة العالية.
- هناك عدة عوامل تؤدي دوراً في اختيار الطريقة المناسبة للكبسلة كالحجم أو الأبعاد المطلوب الوصول لها والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المراد كبسلتها وطبيعة المادة المستعملة في الكبسلة (Quintanilla- Carvajal وزملاؤه، 2010).

1-4-6-1-طريقة الهلام الأيوني (Ionic Gelation Method):

يحدث في هذه الطريقة تشابك أو ترابط للبوليميرات بفعل التجاذب الكهربائي (electrostatic) بدلاً من الربط الكيميائي. بداية تُشتت المادة الفعالة أو المراد كبسلتها في محلول تشتت، وبعدها يُضاف محلول بوليميري آخر عن طريق محقن أو إبرة ليُستقبل في طور التشتت، ليتحول بعد التفاعل إلى جسيمات هلامية كروية. يستعمل غالباً في هذه الطريقة الكيتوزان المحضر في وسط حامضي خفيف لإكسابه الشحنة الجزئية الموجبة نتيجةً لامتلاكه مجموعات وفيرة من زمر الأمين (NH_3^+) ومن ثم يصبح قادراً على التفاعل والارتباط بسهولة مع البوليميرات الأخرى ذات الشحنة السالبة (Hasheminejad وزملاؤه، 2019) (الشكل 6). استعملت طريقة الهلام الأيوني لأول مرة من قبل Calvo وزملاؤه (1997) باستعمال الكيتوزان وثلاثي فوسفات الصوديوم

(الشكل 8). تتألى استعمال هذه الطريقة في كبسلة العديد من المركبات الفعالة إذ قام **AL-Tinişik tağaç** وزملاؤه (2018) بكبسلة فيتامين C باستعمال الكيتوزان وثلاثي فوسفات الصوديوم وفق طريقة الهلام الأيوني، إذ بلغ متوسط أبعاد الكبسولات الناتجة 10 نانومتر كما نجح **Wang** وزملاؤه (2021) في كبسلة صبغة الأنثوسيانين وفق طريقة الهلام الأيوني وأبدت الصبغة المكبسلة نشاطاً مضاداً للتأكسد وثباتية أعلى مقارنةً بالصبغة غير المكبسلة.



الشكل (6) (آلية الكبسلة وفق لطريقة الهلام الأيوني)

1-1-4-6-1-العوامل المؤثرة في أبعاد الكبسولات وكفاءة الكبسلة:

هناك العديد من العوامل المؤثرة في أبعاد الكبسولات وكفاءة الكبسلة وفق طريقة الهلام الأيوني منها:

1-1-1-4-6-1-الوزن الجزيئي للكيتوزان: يصنف الكيتوزان اعتماداً على وزنه الجزيئي إلى كيتوزان منخفض

الوزن الجزيئي (من 2.8 إلى 87.8 كيلودالتون) ومرتفع الوزن الجزيئي (من 604 إلى 931 كيلودالتون)

(Mittal وزملاؤه، 2021). لاحظ **Gan** وزملاؤه (2005)- عند دراسة عدة تراكيز للكيتوزان تراوحت من

0.5 إلى 3 مغ/مل وبأوزان جزيئية مختلفة زيادة في متوسط حجم الجسيمات النانوية الناتجة بزيادة الوزن

الجزيئي عند التركيز نفسه ، كما توصل **Abreu** وزملاؤه (2008) إلى أن الكيتوزان منخفض الوزن الجزيئي

أعطى أعلى مردودية من الكبسولات الميكرومتريّة عند استعماله مع الألبينات. كما حُصل على كبسولات من

بروتين المصل البقري بحجم 195 نانومتر باستعمال كيتوزان منخفض الوزن الجزيئي (35 كيلودالتون)، وازدادت

إلى 3450 نانومتر باستعمال كيتوزان مرتفع الوزن الجزيئي (800 كيلودالتون)، في حين لم يلاحظ تأثير للوزن

الجزيئي في كفاءة الكبسلة (**Luangtana-anan** وزملاؤه، 2005)، وهذا عائد إلى انخفاض في لزوجة

محاليل الكيتوزان منخفض الوزن الجزيئي مما يؤدي لزيادة في انحلاليته، كما أن الكيتوزان منخفض الوزن

الجزيئي تكون فيه مجموعات الأمين الحرة متاحة أكثر لاكتساب شحنة موجبة في الأوساط الحامضية وهذا يسمح

بتجاذب كهربائي أعلى مع البوليميرات ذات الشحنة السالبة (Alpar و Katas ، 2006). إن زيادة الوزن الجزيئي للكيروزان وطول سلسله ينتج عنه انخفاض في تأثير قوى القص المطبقة في الوسط في أثناء التحريك لتحضير المواد النانوية وهذا ما أشار إليه Tsai وزملاؤه (2008).

1-4-6-1-2-تركيز البوليميرات المستعملة ونسب إضافتها: يؤدي تركيز البوليميرات دوراً رئيساً في خصائص الكبسولات الناتجة. فقد وجد (Hu زملاؤه ، 2008) أن الزيادة في تركيز الكيروزان المستعمل في عملية الكبسلة نتج عنه زيادة في حجم الجسيمات الناتجة، وزيادة في كفاءة كبسلة كاتشين الشاي. أما Stoica وزملاؤه (2013) فقد وجدوا أن كمية إضافة الكيروزان إلى ثلاثي فوسفات الصوديوم أثرت بصورة معنوية في حجم كبسولات المستخلص الفينولي لنبات *Rose Hips* إذ أدت زيادة نسبة الإضافة من 1:2 إلى 1:8 (كيروزان: ثلاثي فوسفات الصوديوم) إلى انخفاض في حجم الكبسولات الناتجة.

1-4-6-1-3-حموضة محاليل البوليميرات المستعملة: تؤثر درجة حموضة محاليل البوليميرات المستعملة في الكبسلة في شكل الجسيمات النانوية الناتجة وحجمها. فعند اختبار تحضير جسيمات نانوية لكاتشين الشاي باستعمال الكيروزان وثلاثي فوسفات الصوديوم عند درجات pH مختلفة سُجِّل انخفاض في حجم الكبسولات الناتجة عند الزيادة في pH من 3.5 إلى 4.5 ليزداد الحجم بعدها عند الاستمرار في زيادة حتى 5.5، بينما سجلت كفاءة الكبسلة زيادة خطية بزيادة رقم pH (Hu وزملاؤه، 2008).

1-4-6-1-4-تركيز المادة المُكبَّسلة ونسبة إضافتها إلى البوليمير المستعمل في الكبسلة: من المهم اختبار تركيز ونسبة المادة المراد كبسلتها إلى المادة المُكبَّسلة لكونها تؤثر في كفاءة الكبسلة، وفي حجم الكبسولات الناتجة وشكلها، وتعتمد نسب الإضافة على طبيعة المواد المستعملة في عملية الكبسلة (النواة والغلاف). أوضح Rajabi زملاؤه (2019) وجود انخفاض في كفاءة كبسلة الزعفران بزيادة نسبة إضافته نتيجة عدم كفاية المادة

الجدارية المغلفة. بينما أوضح Gan و Wang (2007) بأنه عند زيادة تركيز بروتين المصل البقري من 0.25 إلى 1.5 مل/مغ/ازدادات كفاءة الكبسلة باستعمال الكيروزان وثلاثي فوسفات الصوديوم من 38.7% إلى 72.5%.

1-6-5-تدعيم الأغذية بالكبسولات النانوية (Fortification Food with Nanocapsles) :

استعملت الكبسولات النانوية للمركبات الفعالة في تدعيم العديد من الأغذية لتحقيق عدة أهداف منها حجب الطعم غير المرغوب فيه للمركبات الفعالة ، إذ وجد **Tavakoli وزملاؤه (2018)** بأن الكبسلة النانوية نجحت في حجب الطعم المر للمستخلص الفينولي لأوراق الزيتون. قام **Moghadam وزملاؤه (2019)** بكبسلة نانوية لزيت السمك باستعمال الصمغ العربي، واستعملت الكبسولات المجفدة في صناعة اللبن الرائب إذ لوحظ بأن عملية الإضافة لم تؤثر سلباً في القبول العام للمنتج فضلاً عن زيادة في نشاط بكتريا *Lactobacillus plantarum* وانخفاض في رقم البروكسيد.

كما أضيفت كبسولات المركبات الفعالة إلى منتجات الألبان بهدف تحسين خصائص الجودة للمنتجات ورفع القيمة التغذوية، ومنع التفاعل المباشر مع بروتين الحليب حيث ينتج عن هذا التفاعل انخفاض في التوافر الحيوي ويخفض من نشاطها المضاد للتأكسد (**Rashidinejad وزملاؤه، 2016**). أشارت **El-Kholy وزملاؤها (2019)** بأن إضافة الكبسولات النانوية للمستخلص الفينولي لحبوب الطلع لنخيل التمر أدى إلى تحسين لزوجة المنتج وزيادة القدرة على ربط الماء. أوضح **Medeiros وزملاؤه (2019)** بأن الكبسولات النانوية لصبغة الكاروتينويدات المستخلصة من الشمام، والمحضرة باستعمال الجيلاتين أثبتت كفاءتها العالية بوصفها ملوناً طبيعياً للبن الرائب وبدلاً عن الملونات الصناعية كأصفر غروب الشمس والنترازين التي لها تأثيرات سلبية في الصحة.

أجريت كبسلة للكانثين ومستخلص الشاي الأخضر باستعمال ليستين الصويا، وأضيفت الكبسولات الناتجة بتركيز تراوح من 250 إلى 1000 مغ/كغ للجبين القاسي كامل الدسم وأنضج على درجة حرارة 8 م° لمدة 90 يوماً، أدت هذه الإضافة إلى زيادة معنوية في محتوى الجبن من الفينولات والنشاط المضاد للتأكسد دون التأثير في pH ومكونات الجبن الأخرى في أثناء عملية الإنضاج مقارنةً بالشاهد، إذ قامت عملية الكبسلة بحماية الفينولات من التفاعل مع مكونات الحليب والجبن وعملت على استقرار الفينولات وحمايتها أثناء فترة الإنضاج (**Rashidinejad وزملاؤه، 2016**).

كما أضيفت كبسولات المركبات الفعالة إلى منتجات غذائية أخرى، ففي إيطاليا قام **Donsi وزملاؤه (2011)** بكبسلة لمزيج من التربينات المستخلصة من نبات *Melaleuca alternifolia* و-D-ليمونين بطريقة المستحلبات النانوية، وأضيفت الكبسولات الناتجة بتركيز تراوح من 1 إلى 10 غ/ لتر لعصير البرتقال وعصير الإجاص الملح بكتريا حمض اللبن *Lactobacillus . delbrueckii* بتركيز 1 و5 و10 غ/لتر ودُرست الخصائص الكيميائية والفيزيائية ونشاط الأحياء الدقيقة أثناء التخزين لمدة 16 يوماً على درجة حرارة 32م°. إذ عملت التراكيز القليلة المضافة على تأخير نمو الأحياء الدقيقة، بينما عملت التراكيز الأعلى على منع نمو الأحياء الدقيقة خلال مدة الاختبار وكان التغير في الخصائص الحسية قليلة. حُصل على منتج وظيفي من الشوكولا المدعمة بكبسولات مستخلص القرفة المحضرة باستعمال صمغ الكزانثان والـshellac إذ تميز المنتج بغناه بالفينولات وامتلاكه لنشاط عالٍ مضاد للتأكسد (**Muhammad وزملاؤه، 2018**). تمكن **Mahmoud وزملاؤه (2016)** من تحضير مادة مضافة طبيعية عن طريق كبسلة مستخلص قشور البرتقال والليمون باستعمال المالتو دكسترين والصمغ العربي وطُبِّقت الكبسولات في صناعة الكيك، وأدت إضافتها إلى إطالة مدة تخزين المنتج 60 يوماً على درجة حرارة 4 م°. كما تمكن **Kumar وزملاؤه (2016)** من تصنيع مثلجات لبنية وظيفية وعلاجية غنية بالمستحلب النانوي للكرمين المحضر باستعمال كازئينات الصوديوم، وأظهر المستحلب النانوي ثباتية عالية ضمن ظروف التصنيع المختلفة التي خضع لها المنتج. نجح **Medeiros وزملاؤه (2019)** في استعمال الكبسولات النانومترية لصبغة الكاروتين المستخلصة من لب الشام المحضرة باستعمال الجيلاتين وفق طريقة المستحلبات في تلوين اللبن المنكّه للاستعاضة عن الملونات الصناعية (كأصفر غروب الشمس والتترازين) وبهدف تقديم فوائد صحية للمستهلك. حيث لوحظ ثباتية في مؤشر اللون الأصفر (b^*) في اللبن المدعم بكبسولات الصبغة النانوية والتي استمرت 60 يوماً من التخزين، بينما سجلت العينات المدعمة بالمستخلص الحر غير المكبس انخفاضاً في قيمة هذا المؤشر وصلت إلى 45% في نهاية فترة التخزين. كما المكبس ومضاد التأكسد الصناعي (TBHQ).

1-6-6-6-المؤشرات المستعملة في توصيف البنى النانوية: (Parameters used to characterization of Nanostructures)

تستعمل عدة مؤشرات لتوصيف البنى النانوية المحضرة وفق الطرائق المختلفة ومن هه المؤشرات:

- **الحجم:** وذلك للتأكد من الحصول على الجسيمات بأبعاد من رتبة النانو.
- **طبيعة السطح:** بهدف دراسة طبيعة البنية وطبيعة السطح الخارجي للكبسولات الناتجة.
- **كفاءة الكبسلة:** من المؤشرات الهامة عند دراسة الكبسولات النانوية وذلك لتقييم كفاءة المواد المستعملة في تغليف المركبات الفعالة حيويًا والمقارنة بينها من وجهة نظر اقتصادية (Kadare وزملاؤه، 2014).
- **القدرة على التحرر:** تقدم مخططات التحرر معلومات بشأن الجرعات المتحررة أثناء الزمن لتقييم سلامة المادة النانوية وفعاليتها (Dos Santos وزملاؤه، 2018). كما يعد دراسة سلوك تحرر وإطلاق المركبات الفعالة حيويًا من الكبسولات ذو أهمية كبيرة في تصميم الكبسولة وذلك من أجل الاختيار المناسب لنوع وكمية ونسبة وزن المواد الحاملة والمغلطة للمادة الفعالة (Fang و Xiao، 2009).

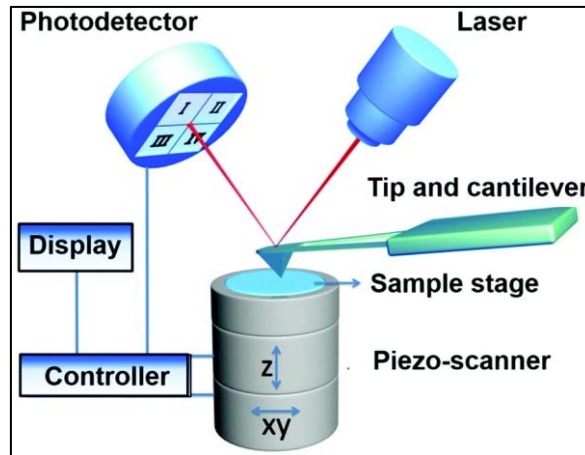
1-7-6-6-الأجهزة المستعملة في توصيف المواد النانوية (Equipment used to characterize of nanomaterials)

هناك عدة أجهزة تستعمل في توصيف البنى النانوية وقياسها منها:

1-7-6-6-1-مجهر القوة الذرية: (AFM) Atomic Force Microscope:

وهو أحد أنواع مجاهر المجسات الماسحة (SPM)، اخترع هذا المجهر في عام 1986 على يد العالمين الألماني غيرد بيننغ Gerd Binnig والسويسري هاينريخ روهر Heinrich Rohrer لصالح شركة IBM، وهو من أكثر الأجهزة استعمالاً وشيوعاً في توصيف وقياس الجسيمات النانوية (Vakarelsk وزملاؤه، 2007)، وهو ذو قدرة تكبير وقياس عالية على المستوى النانوي إذ يقوم بالمسح النقطي للعينة المثبتة على السطح باستعمال مسبر حاد. يعتمد مجهر الـ AFM على مبدأ قياس قوى التجاذب أو التدافع الذري بين رأس المجس وسطح العينة. يمكن بواسطته أخذ صور للجسيمات المصنعة، كما يقدم مجهر الـ AFM صوراً تضاريسية وطوبوغرافية ثلاثية الأبعاد أيضاً على المستوى النانوي، ومعلومات عن الجسيمات المدروسة بما في ذلك توزيعات الحجم والمساحة والملمس السطحي والخشونة للعينة. يتألف مجهر القوة الذرية من أربعة أجزاء

رئيسية، وكما هو موضح في الشكل (7): الجزء الأول الذراع (Cantilever) يتميز بمرونته العالية في نهايتها مجس (Probe) مكون من رأس حاد (Tip) يستخدم في مسح سطح العينة، وهو الجزء الرئيسي والمسؤول عن فحص سطح العينة، ويصنع الذراع من السيلكون أو نتريد السيلكون (Si_3N_4). الجزء الثاني هي وحدة المسح الكهروضغطي (Piezo-scanner) تقوم هذه الوحدة بتحريك سطح العينة تحت المجس في مختلف الاتجاهات وهذا يُمكن المجس من مسح سطح العينة المدروسة في جميع الاتجاهات (X,Y,Z). الجزء الثالث ليزر ديود (Laser diode)، والجزء الرابع: كاشف ضوئي حساس PSD (position sensitive detector) يرصد انحراف الشعاع الليزري المنعكس نتيجة انحراف الذراع لتعالج إشارة الكاشف الضوئي في وحدة معالجة مركزية لينتج عنها صور ثلاثية الأبعاد للعينة المدروسة يتميز مجهر القوة الذرية بعدة ميزات مقارنةً بالمجاهر الضوئية و الإلكترونية فهو قادر على مسح أي نوع من السطح تقريباً ، بما في ذلك البوليمرات والمواد السيراميكية والعينات البيولوجية كما أن العينة لا تحتاج إلى خطوات تجهيز أو معاملة خاصة كالصبغ أو التجميد أو طلاء معدني، يُوضع معلق أو محلول العينة على سطح المستوي فقط لتؤخذ الصورة بعدها مباشرة، كما يتميز باستطاعته على العمل في ظروف مختلفة (هواء - خلاء - سائل) (Chang وزملاؤه، 2012).



الشكل (7) (أجزاء ومبدأ عمل مجهر القوة الذرية)

1-2-7-6-Scanning Electron Microscope (SEM): المجهر الإلكتروني الماسح

يعد المجهر الإلكتروني الماسح من الأدوات المتقدمة متعددة الاستعمالات التي تستعمل في توصيف المواد النانوية إذ تؤخذ صورة للعينات عالية الدقة باستعمال إلكترون عالٍ الطاقة يخترق العينة ويعمل على مسحها، ثم تجمع الإشارات المنعكسة الصادرة من العينة باستعمال الكواشف المختلفة التي تعطي فكرة حول

مميزات السطح والملمس والشكل والحجم وترتيب الجسيمات على سطح العينة، ونوع العناصر والمركبات التي تتكون منها العينة ونسبها وتصل قوة التكبير بمجهر الـ SEM إلى (300000) مرة (McMahon، 2008) .

1-6-7-3- مطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) :

هي طريقة فيزيائية- كيميائية تعتمد على قياس اهتزاز الجزيئات المتأثرة بالأشعة تحت الحمراء (IR) ودورانها في مجال طول موجي محدد. يُقاس عادةً بين العدد الموجي 400 و 4000 سم⁻¹ وبدقة 4 سم⁻¹ تسمح هذه التقنية بتحديد التغييرات الهيكلية الحاصلة بعد الكبسلة بواسطة الإنزيم الحاصل في مواقع العصابات الخاصة بالزمر الوظيفية استناداً إلى صور الأطياف المأخوذة ومن ثمّ تقدم معلومة حول التحقق من طبيعة التفاعل الحاصل بين مكونات الجسيمات النانوية (Katata وزملاؤه، 2017) .

1-6-7-4- الانعراج بالأشعة السينية (X-Ray Diffraction (X-RD):

تستعمل هذه التقنية من أجل تحديد هوية البنى البلورية للمواد الصلبة على أساس التركيب الذري

(Luykx وزملاؤه 2008)

1-6-7-5- ديناميكية تشتت الضوء (Dynamic Light Scattering (DLS):

تستعمل هذه التقنية في تحديد متوسط الحجم و توزيع أبعاد المواد النانوية بالاعتماد على حركتها البراونية داخل العينة السائلة، إذ تتناسب سرعة الجسيمات عكسياً مع حجمها . تعد هذه الطريقة سريعة و حساسة و دقيقة ومفيدة لقياس حجم الجسيمات التي تتراوح أبعادها بين 1 نانو و 6 ميكرومتر (يشترط أن تكون العينات معلقة في محلول أو جل) وخاضعة للحركة البراونية (Paredes وزملاؤه، 2016) .

1-6-7-6- قياس كمون زيتا Zeta potential (ζ):

يقوم كمون زيتا بقياس الشحنة الكلية السطحية للجسيمات النانوية المحضرة المكتسبة في وسط معين وهو يعطي مؤشراً عن مدى استقرار الحبيبات ضمن نظام غروي (Paredes وزملاؤه، 2016) ، كلما أعطت طريقة تصنيع المواد النانوية قيم كمون زيتا أعلى من +30 و أقل من -30 ميلي فولط دل ذلك على الاستقرار العالٍ للجسيمات النانوية وعدم تجمعها وتكتلها (Dos Santos وزملاؤه ، 2018) .

الفصل الثاني

مواد العمل وطرائقه

Materials and methods

2- مواد العمل وطرائقه (Materials and Methods)

نُفذ البحث في مخابر قسم علوم الأغذية في كلية الزراعة ومخابر كلية العلوم -جامعة دمشق-ومخابر

الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية، ومخابر الهيئة العامة للطاقة الذرية وذلك خلال عام 2017-2020:

2-1-المواد(Materials) :

2-1-1-صمغ الكرز: جُمعت عينات الصمغ في شهر آب لعام 2017 من أشجار الكرز الحلو (*Prunus*

avium) المصابة بمرض التصمغ من منطقتين: سرغايا(SR) (الواقعة شمال مدينة دمشق) والسويداء (SW)

(الواقعة جنوب مدينة دمشق). تم أخذ عينات الصمغ الموجودة بشكل كتل صفراء إلى بنية اللون المتكونة حديثاً

والمتوزعة على جذوع الأشجار (الشكل 8).



الشكل (8) (صمغ أشجار الكرز الحلو *Prunus avium*)

2-1-2-الصمغ العربي: حُصِل على الصمغ العربي التجاري (GA) من السوق المحلية لمدينة دمشق.

2-1-3-قشور البرتقال: جُمعت قشور البرتقال من محلات العصير المنتشرة في السوق المحلية لمدينة دمشق في

عام 2018

2-1-4-المواد الكيميائية: استعمل في تنفيذ البحث المواد الكيميائية الموضحة في الجدول (3).

الجدول 3؛ أهم المواد الكيميائية المستعملة في تنفيذ العمل.

المادة	الصيغة	الكتلة الجزيئية غ/مول	المصدر
كاشف فولن	-	-	Sigma
كلور الألمنيوم المائي	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241.43	Riedel-de Haën
كيتوزان منخفض الوزن الجزيئي		50000-190000 دالتون	Sigma
كيورستين (صلب)	$C_{15}H_{10}O_7$	302.24	Sigma
DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)	$C_{18}H_{12}N_5O_6$	394.32	Sigma
كربونات الصوديوم	Na_2CO_3	105.99	Sigma
الإيثانول (99.8%)	CH_3CH_2OH	46.07	Riedel-de Haën
ميثانول (99.5%)	CH_3OH		Riedel-de Haën
حمض الكبريت المركز (96%)	H_2SO_4	98.079	Riedel-de Haën
فوسفات الصوديوم أحادية الهيدروجين	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	156.01	Qualikems
فوسفات الصوديوم ثنائية الهيدروجين	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	177.99	Qualikems
اسيتون النقاوة 99.5%	$(CH_3)_2CO$	58.080	Panreac
كلور الحديد اللامائي	$FeCl_3$	162.21	Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd.
فريسيانيد البوتاسيوم	$K_3Fe(CN)_6$	329.25	avonchem
Tween 20	$C_{58}H_{114}O_{26}$	1227.54	Sigma

2-2-طرائق العمل Methods of Analysis:

2-2-1-تنقية صمغ الكرز:

نُقيت صمغ الكرز وفق طريقة **Bhushette و Annapure (2017)** مع إجراء بعض التعديلات. حُضر محلول مائي من الصمغ المطحونة بتركيز (5%) وسُخِّن على درجة حرارة 50 م° مع التحريك باستعمال المحرك المغناطيسي، ثم رُشَّح الناتج باستعمال منخل مع قطعة من قماش الشاش، وترك لمدة 24 ساعة في البراد. رُكِّز المحلول الناتج بمعدل الضعف في الفرن على درجة حرارة 50 م°، ثم رُسِب الصمغ بالإيثانول المطلق (1:3 حجم/حجم)، وأُتبع بطرد مركزي بسرعة 4500 د/د لمدة 3 دقائق، وفصل الراسب وأجري له تجفيف على درجة حرارة 50 م° لمدة 48 ساعة، ثم طحن الصمغ المنقى واحتفظ به في علب بلاستيكية محكمة الإغلاق لحين الاستعمال.

2-2-2-تحضير الصمغ العربي:

وفقاً لطريقة **Bashir و Haripriya (2016)** مع إجراء بعض التعديلات. طُحن الصمغ العربي ونُخل ثم حُضر المحلول المائي للصمغ بتركيز (5%). سُخِّن المحلول على حرارة 50 م° مع التحريك باستعمال المحرك المغناطيسي، ثم رشح الناتج باستعمال منخل مع قطعة من قماش الشاش. وزع محلول الصمغ العربي التجاري

في صواني قصدير مخصصة لعملية التجفيف وبسماكة 1 سم وأجري التجفيف في الفرن على درجة حرارة (105م°) حتى الحصول على طبقة جافة متكسرة . طُحنت قطع الصمغ الجافة باستعمال مطحنة كهربائية للحصول على حبيبات ناعمة ومن ثم تم امرار الصمغ المطحون عبر منخل قطر فتحاته 500 ميكرومتر واحتفظ بالحبيبات الناتجة في علب بلاستيكية محكمة الإغلاق لحين الاستعمال.

3-2-2-3- تقدير المردودية والخصائص الفيزيائية والكيميائية والوظيفية لصمغ الكرز والصمغ العربي:

2-3-2-2-1- المردودية (%):

حُسبت النسبة المئوية للمردودية وفقاً لطريقة **Hong وزملاؤه (2012)** من خلال المعادلة الآتية :

$$\text{المردودية} \% = \frac{\text{وزن الصمغ الجاف المنقى (غ)}}{\text{وزن الصمغ قبل التنقية (غ)}} \times 100$$

2-3-2-2-2- قياس درجة الحموضة (pH):

خُصِرَ محلول من الصمغ بتركيز 1%(وزن/حجم) ومن ثم أُجري قياس رقم الحموضة باستعمال جهاز الـ pH (EUTECH، الهند) بعد أن تم ضبط الجهاز باستعمال محاليل قياسية ذات pH = 4 و 7 و 10 (Malviya وزملاؤه، 2010).

2-3-2-2-3- الكثافة:

قُدرت الكثافة وفقاً لطريقة **Joshi و Biyani (2015)**. وُزن 10 غ من الصمغ المختلفة، ووضعت في أسطوانة مدرجة سعة 25 مل وسجل الحجم الأولي (V₁) بعد الوزن مباشرة، ثم رُجّت الأسطوانة بواسطة رجّاج بسرعة 1200 دورة/دقيقة لمدة 30 دقيقة، وسُجِّل الحجم النهائي (V₂)، وحُسبت الكثافة الظاهرية والمنقورة بوحدة (غ/سم³) وفق القانون التالي :

$$\text{الكثافة الظاهرية (Bulk Density)} = \text{وزن العينة/الحجم الأولي (V}_1\text{)}$$

$$\text{الكثافة المنقورة (Tapped Density)} = \text{وزن العينة/الحجم النهائي (V}_2\text{)}$$

2-3-2-2-4- قياس مؤشرات اللون:

حُدِّد لون عينات الصمغ باستعمال جهاز Hunter Lab Chroma MeterCR-410 صنع اليابان، شركة (KONICA MINOLTA) وفق نظام CIELAB. تمت معايرة الجهاز بدايةً بالقرص الأبيض الخاص

المزود به، بعدها وُزن (10) غ من عينات الصمغ ووضعت ضمن أطباق زجاجية وقيست القيم اللونية الآتية (b^*, a^*, L^*) والتي تدل على مؤشر الفتاحة والإحمرار والإصفرار على التوالي (Wrolstad وزملاؤه، 2005)

حُسبت قيمة C^* التي تشير إلى مدى صفاء لون العينة من خلال المعادلة الآتية :

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

وحسبت قيمة h^* من خلال المعادلة الآتية :

$$h^* = \frac{1}{(b^*/a^*)\tan}$$

2-2-3-5-الانحلالية:

درست النسبة المئوية(%) لانحلالية الصمغ الجافة والمنقاة في أربعة أنواع من المذيبات مختلفة القطبية (الماء-الإيثانول 99.8%- ميثانول 99.5%- الأسيتون)، كما دُرست الانحلالية في الماء عند عدة درجات حرارة (20 و 50 و 100م°) وفق طريقة Dakia وزملاؤه (2008) مع إجراء بعض التعديلات. وُزن 0.1 غ من الصمغ في 100 مل من المذيب المدروس، وأجري له تحريك لمدة 30 دقيقة باستعمال المحرك المغناطيسي، بعدها أُجري طرد مركزي بسرعة 1800د/د لمدة 30 دقيقة وفُصل السائل العلوي وجُفف (على درجة حرارة 105م° للمحلول المائي وعلى درجة حرارة 50م° بالنسبة إلى المذيبات المختلفة) حتى ثبات الوزن، وحسبت النسبة المئوية للانحلالية من القانون الآتي:

$$\text{الانحلالية}(\%) = \frac{\text{المادة الجافة في السائل الطافي (غ)}}{\text{وزن العينة الأولي (غ)}} \times 100$$

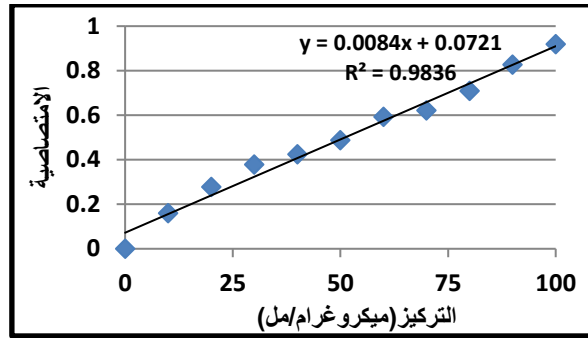
2-2-3-6-التركيب الكيميائي:

قُدِّر محتوى الصمغ من الرطوبة والرماد والبروتين والدهن وفق طرائق الجمعية الرسمية للتحاليل الكيميائية(AOAC، 1990) كما قُدِّرت النسبة المئوية للكربوهيدرات الكلية بواسطة المعادلة الآتية:

$$100 - (\text{الرطوبة} + \text{الرماد} + \text{الدهن} + \text{البروتين})$$

أما الكربوهيدرات الذائبة فُقدِّرت وفقاً لطريقة الفينول-حمض الكبريت المتبعة من قبل Orozco وزملاؤه (2012) وذلك بإذابة (0.1) غ من الصمغ في 100 مل ماء مقطر حتى تمام الذوبان، مُدِّد المحلول الناتج بنسبة 10:1، ثم أُخذ 1 مل من المحلول الناتج وأُضيف له 1 مل من محلول الفينول (5%) و 5 مل من حمض الكبريت المركز، وأجري بعدها مزج سريع بواسطة مازج الأنابيب. تركت الأنابيب في حمام مائي على حرارة

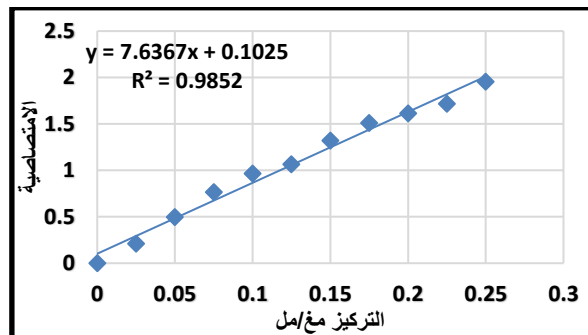
30 م° لمدة 20 دقيقة، وقيست بعدها الامتصاصية عند طول موجة 480 نانومتر باستعمال جهاز المطياف الضوئي (shimadzu، اليابان). استعمل الجلوكوز لتحضير منحنى قياسي بتركيز تراوح من 10 إلى 100 ميكروغرام/مل (الشكل 9).



الشكل (9) (المنحنى القياسي لسكر الجلوكوز)

7-3-2-2- تقدير الفينولات الكلية:

حُضر المستخلص الميثانولي للصمغ بوزن (1) غ من الصمغ المنقى، وأضيف له (25) مل ميثانول، وحُرك المزيج على درجة حرارة الغرفة لمدة (3) ساعات، ثم رُشح للحصول على مستخلص رائق من الصمغ. أضيف لـ (50) ميكرو لتر من المستخلص الفينولي (675) ميكرو لتر ماء مقطر و (125) ميكرو لتر كاشف فولن وبعد 5 دقائق أضيف 125 ميكرو لتر كربونات الصوديوم بتركيز (20%)، ترك المزيج لمدة (90) دقيقة في الظلام على درجة حرارة الغرفة، بعدها أُخذت الامتصاصية عند طول موجة 725 نانومتر باستعمال جهاز المطياف الضوئي (Optizim3000 plus-فرنسا) وعُبر عن محتوى الفينولات الكلي بـ (مغ/كغ). استعمل حمض الغاليك محلولاً معيارياً مرجعياً لتحضير منحنى المعايرة -بتركيز تراوح من (0.025-0.25 مغ/مل) (الشكل 10) وعُبر عن النتيجة كـ مغ مكافئ حمض غاليك/ كغ (Kadivec وزملاؤه، 2015).



الشكل (10) (المنحنى القياسي لحمض الغاليك)

8-3-2-2-النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة DPPH:

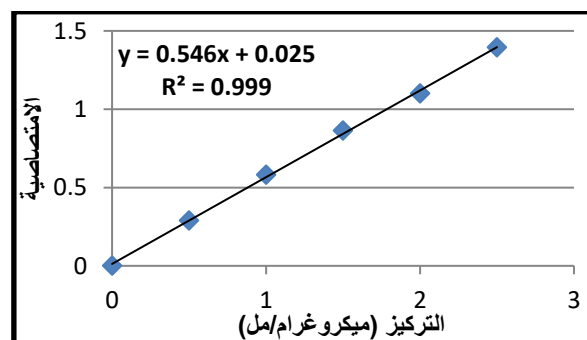
أضيف إلى 1 مل من المستخلص الميثانولي للصمغ 1مل من المحلول الميثانولي لمادة الـ DPPH المحضر بتركيز (0.0024 غ/100مل)، وترك المزيج في الظلام لمدة 30 دقيقة، بعدها أخذت الامتصاصية لكل من الشاهد والعينات عند طول موجة 517 نانومتر، وحسبت النسبة المئوية للتثبيط من القانون الآتي:

$$\% \text{ للتثبيط} = \frac{\text{قراءة الشاهد} - \text{قراءة العينة}}{\text{قراءة الشاهد}} \times 100$$

كما حُسب التركيز المثبط لـ 50% من الجذر الحر لـ DPPH (IC₅₀) بتحضير سلسلة تراكيز من الصمغ 60 إلى 80 مغ/لتر، واستعمل حمض الإسكوريك بتركيز (1-5 مغ/لتر) مضاداً للتأكسد مرجعياً للمقارنة (Sun و HO، 2005).

9-3-2-2-النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة FRAP:

وفق طريقة Mekonnen و Desta (2021) مع إجراء بعض التعديلات أضيف لـ (0.2) مل من المستخلص الميثانولي (2.5) مل من المحلول الموقى الفوسفاتي (pH=6.6) و (2.5) مل فرسيانيد البوتاسيوم، وحضن المزيج في حمام مائي على درجة حرارة 50 م لمدة 20 دقيقة، برد المزيج إلى درجة حرارة الغرفة، ثم أضيف (2.5) مل ثلاثي كلورو حمض الخل بتركيز (10%). جُنس المزيج جيّداً و أخذ منه (2.5) مل وأضيف إليه (2.5) مل ماء مقطر و 0.5 مل كلور الحديد (0.1%)، وبعد 2 دقيقة قيست الامتصاصية على طول موجة 700 نانومتر. استعمل حمض الإسكوريك محلولاً معيارياً مرجعياً لتحضير منحنى المعايرة بتركيز يتراوح من (0.5-2.5) ميكروغرام/مل. وعُبر عن النشاط المضاد للتأكسد ك ميكروغرام مكافئ حمض أسكوريك /100 غ (الشكل 11).



الشكل (11) (المنحنى القياسي للنشاط المضاد للتأكسد لحمض الإسكوريك وفق طريقة FRAP)

2-2-3-10- عدد مجاميع الهيدروكسيل:

يُعبّر عن عدد مجاميع الهيدروكسيل بعدد ميللغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) اللازمة لمعادلة حمض الخل المتشكل من أستلة 1 غ من العينة. وزن 3 غ من العينة و أضيف إليها 20 مل من مزيج الأستلة (بلا ماء حمض الخل والبريدين والمحضر بنسبة 3:1 حجم/حجم) ووضع المزيج في حمام مائي على درجة حرارة 100م وبوجود المكثف المرتد لمدة نصف ساعة، وبعد تبريد المزيج على درجة حرارة الغرفة أضيف 50 مل ماء مقطر ومن ثم أجريت معايرة بـKOH (N3) بوجود مشعر الفينول فتالئين (ASTM، 2001) وحسب عدد مجاميع الهيدروكسيل من المعادلة الآتية:

$$\text{عدد مجاميع الهيدروكسيل (مغ KOH / غ عينة)} = \text{رقم الحموضة} + \frac{N \times (B - A) \times 56.1}{\text{وزن العينة}}$$

إذ: N = نظامية هيدروكسيد البوتاسيوم المستعملة في المعايرة.

A = الحجم المستهلك لمعايرة الشاهد.

B = الحجم المستهلك لمعايرة العينة.

رقم الحموضة : قدر عن طريق المعايرة بـKOH الكحولية (0.1N) بوجود مشعر الفينول فتالئين.

2-2-3-11- القدرة على ربط الماء (WHC): Water Holding Capacity

وُزن (1) غ (W) من الصمغ المنقى في أنبوب معلوم الوزن وسُجل وزن الأنبوب مع العينة (W1) وأضيف له (10) مل من الماء المقطر ومُزج باستعمال المازج الكهربائي (vortex) لمدة دقيقة، تركت الأنابيب لمدة 30 دقيقة على درجة حرارة الغرفة مع مراعاة مزج الأنابيب مدة 5 ثوانٍ كل 10 دقائق، بعدها ثقلت الأنابيب بسرعة 5000 د/د لمدة 25 دقيقة، أزيل الجزء الطافي ومن ثم وزنت الأنابيب مرة ثانية (W2) (Thammakiti وزملاؤه، 2004) وحسبت القدرة على ربط الماء من القانون الآتي :

$$\text{مل ماء/ غ صمغ} = 100 \times \frac{W2 - W1}{W}$$

2-2-3-12- القدرة على ربط الدهن (OHC): Oil Holding Capacity

وزن 1 غ من الصمغ المنقى ووضع في أنبوب معلوم الوزن، وسُجل وزن الأنبوب مع العينة (W1) و أضيف 10 مل من زيت دوار الشمس، ثم مزجت بالمازج الكهربائي (vortex) لمدة دقيقة واحدة، تركت لمدة

30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة مع مراعاة مزج الأنابيب لمدة 5 ثوانٍ كل 10 دقائق، ثم ثقلت بسرعة 5000 دورة لمدة 25 دقيقة، أزيل الجزء الطافي ووزنت الأنابيب مرة ثانية (W2) (Thammakiti وزملاؤه، 2004) وحسبت القدرة على ربط الزيت من القانون الآتي :

$$\text{مل زيت/غ صمغ} = \frac{W1-W2}{W} \times 100$$

2-2-3-13- القدرة على الاستحلاب (Emulsifying capacity (EC):

وزن 1 غ من عينة الصمغ ووضعت في أنبوب تثقيل مدرج، وأضيف لها 50 مل من الماء المقطر و50 مل من زيت عباد الشمس، وجُنس المزيج باستعمال المجنس بسرعة 10000 د/د لمدة 1 دقيقة، بعدها أُجري طرد مركزي للمستحلب الناتج بسرعة 4100 د/د لمدة 5 دقائق، وحسبت القدرة على الاستحلاب بقسمة ارتفاع طبقة المستحلب على ارتفاع الطبقة كلها، وعبر عنها كنسبة مئوية (Obatolu وزملاؤه، 2001).

2-2-3-14- مطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) للصمغ:

رسمت الأطياف الخاصة بالصمغ وفق طريقة Naja وزملائه (2005). طُحنت كمية صغيرة من الصمغ ومزجت مع بروميد البوتاسيوم KBr باستعمال هاون خزفي، وصنع قرص صغير منه بواسطة مكبس خاص لهذا الغرض، وضع القرص على منصة خاصة تركيب الجهاز، بعدها أُجري الفحص بواسطة جهاز الـ (FTIR Jasco - 4200 - اليابان) وبدقة 4 سم⁻¹ وسرعة مسح 32 سم⁻¹.

2-2-4- استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال:

2-2-4-1- تحضير قشور البرتقال:

نظفت القشور من بقايا العصر، وغسلت بالماء، وثم قطعت وجُففت على درجة حرارة 40 °م لمدة 48 ساعة، بعدها طحنت القشور باستعمال مطحنة مخبرية، وقدر محتواها من الرطوبة والرماد حسب طريقة (AOAC، 2005)، والكربوهيدرات الذائبة وفق طريقة فينول حمض الكبريت (Orozco وزملاؤه، 2012)

2-2-4-2- استخلاص الفينولات من قشور البرتقال:

استخلصت الفينولات من قشور البرتقال الجافة المطحونة باستعمال ثلاثة مذيبات مختلفة (ماء ، إيثانول مطلق ، ماء : إيثانول بتركيز 50 %) ، إذ أضيف لـ 2 غ من قشور البرتقال 20 مل من كل مذيب على حدة

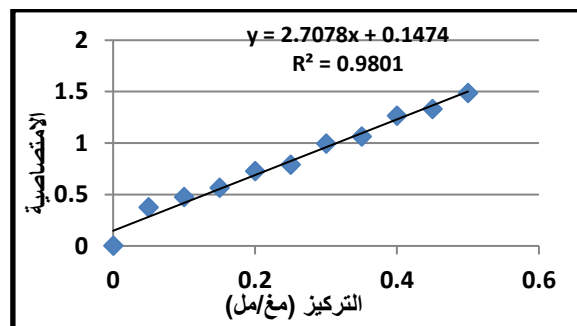
وتركت القشور مع المذيب لمدة (2-3-4 ساعة) على درجة حرارة (30-50-70م). بعدها أجري طرد مركزي للمزيج بسرعة 4500 د/د لمدة 6 دقائق على درجة حرارة 4 م° وأتبع بترشيح باستعمال ورق الترشيح.

1-2-4-2-2- تقدير الفينولات الكلية:

أضيف لـ (1) مل من المستخلص الفينولي الممدد بنسبة (10:1) 5 مل من كاشف فولن الممدد (10:1) وبعد 5 دقائق أضيف 4 مل من كربونات الصوديوم بتركيز (M1)، ترك المزيج لمدة (15) دقيقة في الظلام على درجة حرارة الغرفة، ومن ثم أخذت الامتصاصية عند طول موجة 765، وعُبر عن محتوى الفينولات الكلي بـ (مغ مكافئ حمض غاليك /100 غ (الشكل 12)) (Ebrahimzadeh وزملاؤه، 2008)

2-2-4-2-2- تقدير الفلافونيدات:

أخذ 250 ميكرو لتر من المستخلصات (الإيتانول، الماء، و إيتانول بتركيز 50 %) والتي أعطت وفق الظروف المثلى أعلى تركيز للفينولات، وأضيف لها 750 ميكرو لتر من الميثانول، و75 ميكرو لتر من نترتيت الصوديوم (5%)، ترك المزيج لمدة 6 دقائق على درجة حرارة الغرفة ثم أضيف 150 ميكرو لتر من كلور الألمنيوم المائي (10%)، وترك المزيج لمدة 5 دقائق، ثم أضيف 0.5 مل من هيدروكسيد الصوديوم (1M)، ثم أكمل الحجم إلى 2.5 مل بالماء المقطر وتم المزج جيداً وأخذت القراءة مباشرةً عند طول موجة 510 نانومتر واستعمل الكورستين محلولاً معيارياً لتحضير منحنى قياسي بتركيز تراوح من (0.05 إلى 0.5 مغ/مل) (الشكل 12)، وعُبر عن النتيجة كـ مغ مكافئ كورستين/ كغ (Immanuel و Singh، 2014)



الشكل (12) (المنحنى القياسي للكورستين)

3-2-4-2-2- تقدير النشاط المضاد للتأكسد :

قُدِّر النشاط المضاد للتأكسد للمستخلصات التي أعطت أعلى تركيز من الفينولات باستعمال طريقة

DPPH وطريقة القوة الإرجاعية لشوارد الحديد (FRAP).

حسبت النسبة المئوية لتثبيط جذر الـ DPPH وفق طريقة (M'hiri وزملاؤه، 2017) وذلك بتحضير 46.7 مغ/لتر من مادة الـ DPPH في الميثانول، والاحتفاظ به في الظلام لحين الاستعمال. أخذ 80 ميكرو لتر من المستخلص الفينولي، وأضيف له 220 ميكرو لتر من محلول الـ DPPH ، وترك المزيج في الظلام لمدة 30 دقيقة ومن ثم أخذت الامتصاصية عند طول موجة 517 نانومتر وحسبت % للتثبيط من القانون الآتي:

$$\% \text{ للتثبيط} = \frac{\text{قراءة الشاهد} - \text{قراءة العينة}}{\text{قراءة الشاهد}} \times 100$$

كما حُسب IC₅₀ بتحضير سلسلة تراكيز من 10 إلى 240 مغ/لتر من المستخلصات الفينولية. أما طريقة الـ FRAP فقد أجريت وفقاً لطريقة **Mekonnen و Desta (2021)** المذكورة في الفقرة (2-2-3-9) .

2-2-4-2-4 التعرف على نوع المركبات الفينولية:

تُعرف على نوع المركبات الفينولية في المستخلصات (الإيتانول، الماء، والإيتانول 50 %) التي أعطت وفق الظروف المثلى أعلى تركيز للفينولات وفقاً لطريقة **M'hiri وزملائه (2017)** مع إجراء بعض التعديلات باستعمال جهاز HPLC-MS ماركة (Shimadzu، اليابان) المزود بمضختين طراز (LC/20AD×R) وكاشف الأشعة فوق البنفسجية SPD-20A نوع UV-VIS وذلك عند طول موجة 254 نانومتر وكاشف طيف الكتلة نوع MS2020 وحاسوب لتخزين النتائج ومعالجتها وفق نظام (LabSolutions CS Ver. 5.41). وتم تشغيل الجهاز وفق الشروط الآتية: درجة حرارة العمود 30م، سرعة التدفق 0.1 مل/دقيق ، زمن الحقنة 55 دقيقة، حجم الحقنة 10 ميكرو لتر والعمود MN-C18 (5 ID, 250mmx4.6mm) μm والطور المتحرك ماء محمض بحمض النمل (0.1%) وميثانول محمض بحمض النمل (0.1%) وكان مجال المسح Scan Range : من 50 إلى 200 M/Z ، كما أُجريت فلترية للمستخلصات قبل حقنها في الجهاز باستعمال فلاتر خاصة 0.45 μm.

2-2-4-3- استخلاص صبغة الكاروتينويدات من قشور البرتقال:

استُخلصت الكاروتينويدات من قشور البرتقال المجففة على درجة حرارة 25م لمدة 48 ساعة ، بعد طحنها بواسطة مطحنة مخبرية، وتمريها عبر منخل قطر فتحاته 500 ميكرومتر، باستعمال الإيتانول والأسيتون والهكسان الحلقي بنسبة 20: 1 (مذيب: مادة مطحونة)، وعلى ثلاث درجات حرارة 30 و 40 و 50م ولثلاث

أوقات زمنية (90 و 120 و 150 دقيقة) رُشح المستخلص الناتج باستعمال ورق الترشيح (Belguim papper) وأخذت الامتصاصية لكل مستخلص عند طول موجة 445 نانومتر باستعمال جهاز المطياف الضوئي، وحسب التركيز من المعادلة الآتية (Liu و Wang، 2009)

$$\text{التركيز (مغ/100 غ)} = \frac{\text{الامتصاصية عند طول موجة نانومتر } 445 \times \text{حجم المستخلص (مل)} \times 10^6}{\text{وزن العينة (غ)} \times \text{معامل الامتصاص الجزيئي} \times 1000}$$

حيث:

معامل الامتصاص الجزيئي للأسيتون: 2559 (100 مل غ⁻¹ سم⁻¹).

معامل الامتصاص الجزيئي للهكسان: 2592 (100 مل غ⁻¹ سم⁻¹).

معامل الامتصاص الجزيئي للإيثانول: 2529 (100 مل غ⁻¹ سم⁻¹).

2-2-4-1-3- تقدير التركيز المثبط لـ 50% من جذر الـ DPPH (IC₅₀)

وفق طريقة Khoo وزملائه (2010) مع إجراء بعض التعديلات، إذ حُضرت سلسلة تراكيز من الكاروتينويدات المستخلصة من القشور وفق الظروف الأمثل لكل مذيب تراوحت بين 6 و 20 مغ/لتر. بُخِر الأسيتون والهكسان من المستخلصات الناتجة على درجة حرارة 40 م لمدة 30 دقيقة واستبدلا بالإيثانول. أُخذ 1 مل من المستخلص الناتج وأضيف إليه 700 ميكرو لتر من محلول Tris-HCL (0.1 M، pH=7.4) ثم أضيف 1 مل من محلول الـ DPPH المحضر بتركيز 0.5Mm في الإيثانول، ووضع المزيج في الظلام لمدة 20 دقيقة، ثم أُخذت الامتصاصية عند طول موجة 517 نانومتر ورسمت العلاقة بين التركيز والنسبة المئوية للتثبيط وحسبت قيمة (IC₅₀) الذي يعبر عن التركيز المثبط لـ 50% من جذر الـ DPPH.

تقدير النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة الـ FRAP: وفقاً لطريقة (Mekonnen و Desta، 2021) والمذكورة في الفقرة (2-2-3-9).

2-2-5- كبسلة المركبات الفعالة:

2-2-5-1- كبسلة المركبات الفينولية:

أجريت كبسلة للمركبات الفينولية وفق طريقة الهلام الأيوني وفقاً لطريقة Akinluwade وزملائه (2017) مع إجراء بعض التعديلات. حُضر الكيتوزان بتركيز 0.5% في محلول من حمض الخل (1%)،

وحضرت محاليل الصمغ المدروسة بتركيز 2%. بعدها أضيف المستخلص الفينولي ((إيتانول 50%) الذي أعطى عند الظروف المثلى أعلى تركيز من الفينولات المستخلصة) إلى محلول الكيتوزان بنسب إضافة مختلفة (1:0.5 و 1:1 و 1:1.5 حجم/حجم) بطريقة القطرة قطرة باستعمال ابرة دقيقة (قطر رأس الإبرة 0.3 مم) مع تحريك بسرعة 1800د/د وترك المزيج لمدة ساعة على درجة حرارة الغرفة. بعدها أضيف الصمغ بحيث تكون نسبة الصمغ : للكيتوزان (1:1 و 1:1.5 و 2:1 حجم/حجم) ، بطريقة القطرة قطرة أيضاً ترك المزيج بعدها مع التحريك لمدة ساعة، ثم فصلت الكبسولات الناتجة بإجراء طرد مركزي بسرعة 13000د/د لمدة 30 دقيقة على درجة حرارة 4 م باستعمال المثقلة (Hitech-ألمانيا).أهمل الجزء الطافي وفصلت الكبسولات الناتجة بعد إجراء غسيل لها مرتين بالماء المقطر، ثم جففت باستعمال جهاز التجفيد (Alpha1-2LDplus-ألمانيا)، وذلك على درجة حرارة -60م والضغط 1ميلي بار لمدة 7 ساعات (حتى الوصول إلى رطوبة 0.3 ± 5.8).

2-2-5-1-1-قياس أبعاد الكبسولات:

عُلقت الكبسولات في الماء المقطر، ووضعت في حمام مائي بالأمواف فوق الصوتية لمدة 20 دقيقة، ومن ثم صُنع غشاء رقيق على شرائح زجاجية وتركت لتجف على درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة. ومن ثم قيسَت الأبعاد وتوزعها باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM)(طراز NanoSensorsTM2، صنع شركة Neuchatel السويسرية).

2-2-5-2-1-تقدير كفاءة الكبسلة:

بعد فصل الكبسولات بالطرد المركزي استعمل الجزء الطافي لتقدير الفينولات الحرة غير المكبسلة باستعمال طريقة كاشف فولن والمذكورة في الفقرة (2-2-4-2)، وحُسبت النسبة المئوية لكفاءة الكبسلة من المعادلة الآتية :

Shelly وزملاؤ (2013)

$$\text{النسبة المئوية لكفاءة الكبسلة} = \frac{\text{تركيز الفينولات المضافة - تركيز الفينولات الحرة}}{\text{تركيز الفينولات المضافة}} \times 100$$

2-2-5-3-1-تقدير النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة DPPH:

وُزن 50 مغ من الكبسولات المجففة، وعُلقت في 50 مل مزيج من الإيتانول والماء بنسبة (2:1)، ووضعت لمدة دقيقة في حمام مائي بالأمواف فوق الصوتية، بعدها أضيف لـ 100ميكرو لتر من معلق الكبسولات الإيتانولي 3.9

مل من محلول الـ DPPH المحضر بتركيز 0.1M، وترك المزيج في الظلام لمدة 60 دقيقة على درجة حرارة الغرفة بعدها قيست الامتصاصية عند طول موجة 517 نانومتر (Shimada وزملاؤه، 1992)، كما قدر النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة الـ FRAP أيضاً (Desta و Mekonnen، 2021) والمذكورة في الفقرة (2-3-2-9).

2-5-2-2-كبسلة صبغة الكاروتينويدات:

أجريت عملية الكبسلة وفق طريقة **Thamaket و Raviyan (2015)** مع إجراء بعض التعديلات خُضر الكيتوزان بتركيز 0.5% في محلول من حمض الخل ذو التركيز 1%، وحضرت محاليل الصمغ المدروسة بتركيز 1%. بعدها أضيفت صبغة الكاروتينويدات (المركزة بمقدار 4 مرات) إلى محلول الكيتوزان بنسب إضافة مختلفة (1:0.5 و 1:1 و 1:1.5 و 1:2 حجم/حجم). ترك المزيج لمدة نصف ساعة على درجة حرارة الغرفة مع إجراء تحريك بسرعة 1300د/د. أضيف Tween 20 (1%) تدريجياً إلى المزيج مع التحريك لمدة ساعة. بعدها أضيف الصمغ بحيث تكون نسبة الصمغ : للكيتوزان (1:1 و 1:1.5 و 2:1 حجم/حجم)، ترك المزيج بعدها مع التحريك لمدة ساعة، ثم فصلت الكبسولات الناتجة بإجراء طرد مركزي بسرعة 13000د/د لمدة 30 دقيقة على درجة حرارة 4 م أهمل الجزء الطافي وفصلت الكبسولات الناتجة بعد إجراء غسيل لها مرتين بالماء المقطر، وجفدت باستعمال جهاز التجفيد وذلك على درجة حرارة -60 م والضغط 1ميلي بار.

2-5-2-2-1-قياس أبعاد الكبسولات:

باستعمال مجهر القوة الذرية و فق ماذكر في الفقرة (2-5-2-2-1)

2-5-2-2-2-تقدير كفاءة الكبسلة:

قُدرت كفاءة الكبسلة للمركبات الفعالة وفقاً لطريقة **Alishahi وزملاؤه (2011)** مع إجراء بعض التعديلات. جُمع الجزء الطافي بعد فصل الكبسولات وأكمل الحجم إلى 100 مل بالماء المقطر، ثم أخذ 3 مل من المحلول وأضيف إليه 9 مل إيتري إيتلي ومُزج لمدة 10 دقائق على درجة حرارة الغرفة باستعمال المحرك المغناطيسي، فُصل الطور اللاقطبي باستعمال قمع الفصل ومن ثم أُخذت الامتصاصية عند طول موجة 455

نانومتر، وحُضر منحني قياسي من β -كاروتين في الإيثر الإيثيلي بتركيز تراوح بين 10 و 60 مكغ/مل وحُسبت كفاءة الكبسلة من المعادلة الآتية:

$$\text{كفاءة الكبسلة \%} = \frac{\text{تركيز الكاروتينويدات المضافة - تركيز الكاروتينويدات الحرة}}{\text{تركيز الكاروتينويدات المضافة}} \times 100$$

2-2-3-5-2-3 دراسة القدرة على التحرر:

دُرست القدرة على التحرر للمركبات الفعالة المُكبسلة في أوساط محاكية لوسط المعدة والأمعاء: وسط حامضي (pH = 1.2) ووسط متعادل (pH = 7.25).

2-2-3-5-2-1 تحضير المحاليل لدراسة القدرة على التحرر:

تحضير محلول من حمض كلور الماء (N 0.1) و (pH = 1.2) :

أُخذ 8.28 مل من حمض كلور الماء المركز كثافته 1.19 غ/مل وتركيزه 37%، ووضع في دورق معياري سعته 1000 مل، وأكمل الحجم بالماء المقطر.

تحضير محلول موقفي فوسفاتي (0.2M) و (pH = 7.25):

أُخذ 35.61 غ من $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ووضع في دورق معياري سعته 1000 مل، وأكمل الحجم بالماء المقطر. كما أُخذَ 27.6 غ من $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ووضع في دورق معياري حجمه 1000 مل، وأكمل الحجم بالماء المقطر. لتحضير 100 مل من محلول موقفي بتركيز (0.2M) من مزيج المحلولين السابقين أُخذَ 77 مل من $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و 23 مل من $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2-2-3-5-2-2 دراسة قدرة المركبات الفعالة على التحرر:

درست القدرة على التحرر وفقاً لطريقة Yadav وزملاؤه (2014) مع إجراء بعض التعديلات وذلك خلال زمن 240 دقيقة. وزن 0.03 غ من الكبسولات النانوية المجفدة، ووزعت في عبوات ذات غطاء، وأضيف لها 1 مل من محلول التحرر في الوسط المتعادل (محلول موقفي فوسفاتي pH = 7.2) أو في محلول حامضي من حمض كلور الماء (0.1N، pH = 1.2)، ثم وضعت في حمام مائي هزاز (JSR-اليابان) على درجة حرارة 37م. سُحبت عينة عند كل زمن (0، 15، 30، 60، 90، 120، 150، 180، 210، 240 دقيقة)، وفُدرت الفينولات المتحررة وفق طريقة كاشف فولن والمذكورة في الفقرة (2-2-4-2-1). أما بالنسبة إلى الكاروتينويدات فبعد انتهاء

زمن التحضين أضيف 10 مل هكسان ومُزج المزيج باستعمال مازج الأنابيب لمدة 10 دقائق وأُتبع بتثقيف بسرعة 4500 د/د لمدة 10 دقائق. فُصلت طبقة الهكسان ونقلت إلى دورق معياري سعة 10 مل، وأُكمل الحجم بالهكسان وأُخذت القراءة عند طول موجة 450 نانومتر (Rutz وزملاؤه، 2016). رُسمت العلاقة بين الزمن والنسبة المئوية للمركبات الفعالة المتحررة وحُسبت قيمة ($t_{50\%}$) والتي تعبر عن الزمن اللازم لتحرر 50% من المادة الفعالة المكبسلة.

2-2-5-4-دراسة طبيعة بنية سطح الكبسولات باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM):

أُجري الفحص البنيوي للعينات المجفدة والمطحونة باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح SEM, XMU (II-VEGA، صنع التشيك) والموجود في قسم الفيزياء - الهيئة العامة للطاقة الذرية - بعد وضعها على حامل كربوني، وبتطبيق توتر كهربائي قيمته (20 KV) وباستعمال كاشف الكترونات التشتت العكسي (BSE) وكاشف الالكترونات الثانوية (SE).

2-2-5-5-رسم الأطياف باستعمال تقنية FTIR :

رسمت الأطياف الخاصة بالكيوتوزان والكبسولات الناتجة وفقاً لما ذكر في الفقرة 2-2-3-14 وطُوِّبَت الأطياف الناتجة مع أطياف الصمغ المدروسة سابقاً.

2-2-5-6-دراسة الثباتية الحرارية للصبغة المكبسلة:

باستعمال مسعر المسح التفاضلي (DSC) (DSC131 من شركة SETARAM، صنع فرنسا) الموجود في الهيئة العامة للطاقة الذرية. حيث عُرضت العينات للتسخين من درجة حرارة 25 إلى 350°م وفي جو من النيتروجين.

2-2-6- تدعيم اللبن بالمركبات الفعالة المكبسلة:

2-2-6-1- تحضير المحاليل والأوساط لإجراء الاختبارات الكيميائية والميكروبية للبن المدعم:

- **تحضير ماءات الصوديوم (N 0.1):** وزن 4 غ من ماءات الصوديوم ووضعت في دورق معياري سعة 1000 مل و أكمل الحجم بالماء المقطر والتي ضبطت النظامية للمحلول الناتج باستعمال فتالات البوتاسيوم الحامضية (N 0.1).

- **تحضير الماء الفزيولوجي للتمديد:** وزن 1 غ من الببتون و8.5 غ من كلور الصوديوم، ووضعت في دورق معياري سعة 1000 مل، وأكمل الحجم بالماء المقطر ثم وُزِع 9 مل من المحلول في أنابيب محكمة الإغلاق وعُقمت في الأتوكلاف على درجة حرارة 121 م و الضغط 1.5 كغ/سم² لمدة 15 دقيقة، واستعملت في إجراء التخفيفات العشرية لعينات اللبن لزراعتها على الأوساط المطلوبة لاحقاً.

- **تحضير وسط آغار دكستروز البطاطا (PDA):** حُضر الوسط وفق توصيات الشركة المصنعة (HIMEDIA) وذلك بإذابة 39 غ من الوسط في 1000 مل من الماء المقطر وعُقم بالأتوكلاف على درجة حرارة 121 م لمدة 15 دقيقة.

- **تحضير وسط M17:** حُضر الوسط وفق توصيات الشركة المصنعة (HIMEDIA) وذلك بإذابة 55 غ من الوسط في 1000 مل من الماء المقطر وتم التعقيم بالأتوكلاف على درجة حرارة 121 م ° لمدة 15 دقيقة.

- **تحضير وسط MRS:** حُضر الوسط حسب تعليمات الشركة (HIMEDIA)، وذلك بإذابة 67.15 غ في 1000 مل من الماء المقطر وعُقت بالأتوكلاف على درجة حرارة 121 م لمدة 15 دقيقة.

2-2-6-2- تحضير اللبن المدعم:

حُضر اللبن وفق طريقة (El-Messery وزملائه، 2019) مع إجراء بعض التعديلات حُضر الحليب بتركيز 12% من حليب مجفف وسُخن في حمام مائي على درجة حرارة 85 م لمدة 30 دقيقة. بعدها برد الحليب إلى درجة حرارة 60 م وأضيفت كبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان والصمغ العربي والكيتوزان وصمغ كرز

سرغايا والتي حققت أعلى كفاءة كبسلة بنسب 0.5% و 1%، وأجريت مجانسة جيدة للعينات، وعند الوصول إلى درجة حرارة 42 م أضيف البادئ YoFlex Express 1.0 بشكل مزارع نقية مجفدة من صنع مخابر كريستيان هانسن (الدنمارك) المتضمن نوعين من الأحياء الدقيقة المحبة للحرارة العالية *Streptococcus thermophilus* و *Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus* بمعدل 0.024 غ لكل 100 مل وعُيئ الحليب المملح في عبوات بلاستيكية معقمة وأغلقت بإحكام، ومن ثم نقلت إلى الحاضنة على درجة حرارة 42 م، وأجري التحضين حتى التخثر والوصول إلى pH=4.6. أخرجت العبوات من الحاضنة وتركت على درجة حرارة الغرفة لمدة 10 دقيقة، ومن ثم حفظت في البراد على درجة حرارة 4 م لمدة 20 يوماً وأجريت الاختبارات للعينات بعد 1 و 10 و 20 يوم وشملت ما يأتي:

- **تقدير الحموضة :** وفقاً لطريقة الـ AOAC (1998) ذات الرقم 942.15 ، أُخذ 9 غ من العينة وأضيف 3-4 نقاط من مشعر فينول فتالئين، بعدها عُيرت بمحلول ماءات الصوديوم (N0.1) حتى ظهور اللون الوردي، وحُسبت النسبة المئوية للحموضة من القانون الآتي:

$$\text{النسبة المئوية للحموضة (\%)} = \text{عدد مل ماءات الصوديوم (N 0.1)} \times 0.1$$

- **القدرة على ربط الماء (WHC):** وفق طريقة Yadav وزملاؤه (2018)، وُزن 20 غ من عينة اللبن في أنبوب، وأجري طرد مركزي بسرعة 1250 د/د لمدة 30 دقيقة على درجة حرارة 10 م فُصل المصل ووزن وحُسبت القدرة على ربط الماء من المعادلة الآتية :

$$\text{القدرة على ربط الماء (\%)} = \frac{\text{وزن العينة} - \text{وزن المصل}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

- **تحضير المستخلص الفينولي:** وُزن 10 غ من اللبن في أنبوب تتفيل ، وأجري طرد مركزي بسرعة 4500 د/د لمدة 20 دقيقة على درجة حرارة 4 م فصل الجزء الطافي ورشح عبر فلتر (0.45 µm) ، واستعمل لتقدير الفينولات والنشاط المضاد للتأكسد (Perna وزملاؤه، 2014)

- **تقدير الفينولات:** أُخذ 10 ميكرو لتر من المستخلص الفينولي، وأضيف له 790 ميكرو لتر من الماء المقطر و50 ميكرو لتر من كاشف فولن، وبعد دقيقة أضيف 150 ميكرو لتر من كربونات الصوديوم

(20%) ترك المزيج في الظلام على درجة حرارة الغرفة لمدة 120 دقيقة بعدها قيست الامتصاصية عند

طول موجة 760 نانومتر (Tagliazucchi و Helal، 2018)

- **تقدير النشاط المضاد للتأكسد:** وفق طريقة الـ DPPH إذ أخذ 100 ميكرو لتر من المستخلص الفينولي

وأضيف له 2 مل من مادة الـ DPPH والمحضرة بتركيز (M0.1) مزجت العينات ووضعت في الظلام

لمدة 30 دقيقة، بعدها أُخذت الامتصاصية عند طول موجة 517 نانومتر (Rai وزملاؤه، 2006) ،

وحسبت النسبة المئوية للتنشيط.

- **تقدير الكاروتينات:** استخلصت وفُدرت الكاروتينويدات في عينات اللبن المصنعة وفق طريقة

Tadmor وزملائه (2010) مع إجراء بعض التعديلات. وُزن 1 غ من عينة اللبن وأضيف لها 8 مل من مزيج

الهكسان والإيثانول والأسيتون المحضر بنسبة (25:25:50 حجم/حجم/حجم) وأجري مزج باستعمال مازج

الأنابيب لمدة 5 دقائق أتيع بإضافة 1 مل من محلول ماءات البوتاسيوم (80%) ومُزج لمدة 5 دقائق باستعمال

مازج الأنابيب ثم أضيف 1 مل من NaCl (25%) وأعيد المزج لمدة 5 دقائق أيضاً. بعدها أضيف 8 مل ماء

مقطر ووضع المزيج في الظلام لمدة 10 دقائق حتى حُصل على طورين منفصلين فصل الطور العلوي وأُخذت

الامتصاصية عند طول موجة 450 نانومتر باستعمال جهاز المطياف الضوئي.

- **تعداد بكتريا حمض اللبن:** استعمل وسط M17 لتمييز المكورات اللبنية وتعدادها ووسط MRS لتعداد

العصيات اللبنية. وزعت الأوساط على أطباق بتري الحاوية على 1 مل من التخفيفات العشرية المناسبة وحضنت

الأطباق على درجة حرارة 37 م لمدة 72 ساعة بالنسبة إلى المكورات اللبنية وعلى درجة حرارة 37 م لمدة 48

ساعة بالنسبة إلى العصيات اللبنية في ظروف لاهوائية شحيحة (Yadav وزملاؤه، 2018)

- **الكشف عن الخمائر والفطريات:** كُشف عنها على وسط آغار دكستروز البطاطا (PDA) وُزع الوسط

(بمقدار 10 مل من الوسط) في أطباق بتري معقمة، ثم نُشر على سطح الوسط المتصلب 1 مل من التخفيفات

العشرية المحضرة مسبقاً، وحضنت الأطباق على درجة حرارة 25 م لمدة 48 ساعة.

2-3- التصميم الإحصائي لدراسة الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال:

دُرست الظروف المثلى لاستخلاص الفينولات وصبغات الكاروتينويدات من قشور البرتقال بوجود العوامل

المتغيرة الآتية: (الحرارة والزمن) ، ودرس كل عامل عند ثلاثة مستويات (-1، 0، +1) كما هو مبين في

الجدول (4).

واستعمل تصميم التجارب المتقدم Response Surface Metholog (RSM) باستعمال برنامج Minitab

Optmizatio Method لدراسة تأثير كل عامل على حدة وتأثير العوامل المتفاعلة مع بعضها البعض من أجل

تحديد الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال.

الجدول 4؛ مستويات العوامل المدروسة في أمثلة ظروف استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال.

العامل المدروس	مستويات العوامل المدروسة لاستخلاص الفينولات		
	1+	0	1-
الحرارة (م°)	70	50	30
الزمن (ساعة)	4	3	2
	مستويات العوامل المدروسة لاستخلاص الكاروتينويدات		
	1+	0	1-
الحرارة (م°)	50	40	30
الزمن (دقيقة)	150	120	90

2-4- التحليل الإحصائي Statistical Analysis:

2-4-1- التحليل الإحصائي لمؤشرات الصمغ المدروسة:

خُلّلت العينات بمعدل ثلاثة مكررات لكل عينة، وحسبت المتوسطات والانحراف المعياري .استخدم

تحليل التباين (ANOVA) وأتبع باختبار Fisher's unprotected LSD لحساب قيمة أقل فرق معنوي وذلك

عند مستوى ثقة 95%.

2-4-2- التحليل الإحصائي لأمثلة ظروف استخلاص المركبات الفعالة:

عُبر عن العلاقة بين المؤشرات المدروسة في استخلاص المركبات الفعالة (تركيز المركبات الفينولية وتركيز

صبغة الكاروتينويدات) والعوامل المدروسة (الزمن ودرجة الحرارة) بمعادلة من الدرجة الثانية كما يأتي:

$$Y = a + bX_1 + cX_2 + dX_1^2 + eX_2^2 + fX_1X_2$$

إذ:

Y: المعامل المدروس Response (تركيز الفينولات، تركيز صبغة الكاروتينويدات).

X₁: درجة حرارة الاستخلاص.

X₂: زمن الاستخلاص.

a: المعامل الثابت constant.

b,c: المعاملات الخطية (Linear effect) .

d,e: المعاملات المنحنية (Squares effect).

f: المعاملات المتداخلة (Interaction effect).

2-4-3- التحليل الإحصائي لدراسة تأثير العوامل المدروسة في كبسلة المركبات الفعالة:

حُللت العينات بمعدل ثلاثة مكررات لكل معاملة، وحسبت المتوسطات والانحراف المعياري، واستعمل تحليل التباين Two- way ANOVA وفق تصميم القطاعات العشوائية الكاملة لدراسة تأثير نسب إضافة الصمغ ونسب إضافة المادة المكبسلة في حجم الكبسولات وكفاءة الكبسلة، واستعمل اختبار unprotected Fisher's LSD لحساب قيمة أقل فرق معنوي والمقارنة بين المتوسطات وذلك عند مستوى ثقة 95% باستعمال برنامج Genstat 12.

2-4-4- التحليل الإحصائي لدراسة تأثير العوامل المدروسة في خصائص اللبن الرائب:

حُللت العينات بمعدل ثلاثة مكررات لكل معاملة، وحسبت المتوسطات والانحراف المعياري، واستعمل تحليل التباين للناتج كتجربة عاملية لدراسة تأثير نوع الصمغ المستعمل، ونسبة إضافة الكبسولات وزمن التخزين في خصائص اللبن المدروسة، واستعمل اختبار Fisher's LSD unprotected لحساب أقل فرق معنوي بين العوامل المدروسة والمقارنة بين المتوسطات، وذلك عند مستوى ثقة 95% باستعمال برنامج Genstat 12.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results & Discussion

3-النتائج والمناقشة:

3-1-المردودية والخصائص الفيزيائية والكيميائية والوظيفية للصمغ المدروسة:

أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (5) بأن النسبة المئوية لمردودية صمغ كرز سرغايا والسويداء بعد عملية التنقية والتجفيف بلغت 77.24% و 57.82% على التوالي. بينما كانت للصمغ العربي 81.36%. إن التباين بين مردودية الصمغ المدروسة قد يكون عائداً إلى وجود نسبة من المواد الغريبة والشوائب التي تؤثر في المردودية بعد عملية التنقية. تقاربت النتائج مع ما وجده Sharma وزملاؤه (2020) بأن النسبة المئوية لمردودية صمغ أشجار البرقوق بلغت 73%، بينما اختلفت عن نتائج Simas وزملاؤه (2008) الذين أشاروا بأن مردودية صمغ أشجار الدراق كانت 37% عند استعمال الإيتانول في التنقية، بينما ووصلت إلى 42% عند استعمال KOH في التنقية. إن الاختلاف في النسبة المئوية لمردودية الصمغ تُعزى إلى الاختلاف في طريقة التنقية المتبعة، والخطوات الأولية في تجهيز الصمغ لإزالة المواد الغريبة، ونوع المذيب المستعمل في عملية التنقية (Annapure و Bhushette ، 2017) .

تميزت الصمغ المدروسة بدرجة حموضة (pH) خفيفة إذ كانت قيم الـ pH لمحلول صمغ كرز سرغايا 5.96، ولصمغ كرز السويداء 5.61 وللصمغ العربي 5.35 ، وهذا يدل على أن الصمغ المدروسة من الأنيونات (anionic). تعود الخصائص الحامضية للصمغ -على الرغم من احتوائها على أملاح الكالسيوم والصوديوم والبوليتاسيوم- إلى وجود مجموعة الكربوكسيل الحرة الموجودة في حمض اليورونيك (Uronic acid) الداخل في تركيبها (Ueno وزملاؤه ، 2019) الذي بلغت نسبته وفقاً للدراسات السابقة بين 7 و 13% في صمغ الدراق (Simas وزملاؤه، 2008) وبنسبة 5% في صمغ اللوز (Mahfoudhi وزملاؤه، 2012). تعد الخصائص الحامضية للصمغ من المميزات المهمة لاستعمالها في الصناعات الدوائية كمادة مغلفة وحاملة للدواء (Olorunsola وزملاؤه، 2016) .

يعد مؤشر الكثافة (الظاهرية والمنقورة) من المؤشرات الفيزيائية المهمة للصمغ الذي يجب دراسته لتأثيره في قابلية المواد للضغط، لذلك يجب مراعاته أثناء ترتيب الصمغ وتعبئتها (Nep و Conway ، 2011) .

أظهرت نتائج الكثافة الظاهرية والموضحة في الجدول (5) تقارب بين قيم الكثافة الظاهرية لصمغ كرز سرغايا (0.58 غ/سم^3) والسويداء (0.59 غ/سم^3) بينما كانت للصمغ العربي (0.72 غ/سم^3)، وهذا يدل على امتلاك صمغي الكرز مسامية أعلى مقارنةً بالصمغ العربي، نظراً إلى وجود علاقة عكسية بين الكثافة الظاهرية والمسامية (Amid و Mirhosseini ، 2013). إن الاختلاف في الكثافة الظاهرية بين الصمغ قد يكون عائداً إلى الاختلاف في حجم وتوزيع جزئيات الصمغ وشكلها (Singh وزملاؤه، 2000). بين Bashir و Haripriya (2016) بأن الكثافة الظاهرية للصمغ تتأثر بعدة عوامل كطريقة التحضير والمعالجة والتخزين وحجم الجسيمات والمحتوى الرطوبي للصمغ.

تعرف الكثافة المنقورة بأنها أقصى ضغط يمكن أن يخضع له المسحوق تحت تأثير قوة خارجية. يبين الجدول (5) بأن الكثافة المنقورة لكل من صمغ كرز سرغايا والسويداء والصمغ العربي كانت 0.81 و 0.84 و 0.94 غ/سم^3 على التوالي، ولوحظ اختلاف بين صمغي الكرز والصمغ العربي، بينما لم يكن هناك اختلاف بين صمغ كرز سرغايا والسويداء. تقاربت نتائج صمغ الكرز مع ما أشار إليه Hamdani وزملاؤه (2017) بأن الكثافة الظاهرية والمنقورة لصمغ أشجار المشمش 0.66 و 0.82 غ/سم^3 على التوالي، وتقاربت أيضاً مع نتائج Bashir و Haripriya (2016) اللذين وجدا بأن الكثافة الظاهرية والمنقورة لصمغ أشجار اللوز كانت 0.60 و 0.82 غ/سم^3 بينما كانت للصمغ العربي 0.502 و 0.803 غ/سم^3 على التوالي. أوضح Rosland Abel وزملاؤه (2019) بأن قيمة الكثافة المنقورة تزداد بزيادة حجم جزئيات الصمغ.

تشير النتائج الموضحة في الجدول (5) بأن صمغ كرز السويداء وسرغايا سجلا قيمة منخفضة للمؤشر L^* (82.01 و 73.61 على التوالي) مقارنةً بالصمغ العربي (84.89) ، وهذا يدل على أن لون الصمغ العربي أفتح من صمغي الكرز المدروسين. لاحظ Sharma وزملاؤه (2020) دكانة في صمغ أشجار الخوخ *Prunus domestica* المنقى. تقاربت النتائج مع ما أشار إليه Fathi وزملاؤه (2016a) الذين أشاروا إلى أن قيمة هذا المؤشر لصمغ الكرز الحامض (*Prunus cerasus*) المجموع من إيران بلغت 84.28 . من جهةٍ أخرى أظهر صمغ سرغايا قيمة أعلى لمؤشر الاحمرار (a^*) ولمؤشر الاصفرار (b^*) إذ بلغا (3.95) و (26.81) على

التوالي، و في دراسة سابقة لصمغ اللوز (*Prunus dulcis*) بلغ مؤشر الفتاحة والاحمرار والاصفرار القيم الآتية 82.90 و 2.84 و 14.29 على التوالي (**Bashir و Haripriya، 2016**) . يمكن أن يعزى هذا الاختلاف إلى الاختلاف في نوع أشجار الكرز والفصل الذي جُمعت فيه العينات. أظهرت درجة تشبع اللون وصفائه (C^*) قيمة أعلى لصمغ سرغايا (27.11)، بينت النتائج بأن قيمة (h^*) كانت لصمغ السويداء 84.54° ولصمغ سرغايا 81.43° وللصمغ العربي 86.45° وهذه القيم قريبة من 90° ومنه نستنتج بأن القيمة الحقيقية للون الصمغ المدروسة تقع ضمن منطقة اللون الأصفر. كانت نتائج هذه القيمة لصمغي الكرز أعلى مقارنة مع ما وجده **Bashir و Haripriya (2016)** لصمغ أشجار اللوز (80.18) توافقت النتائج مع ما أشار إليه **Abbasi و Rahimi (2015)** بأن الصمغ الذي يتمتع بلون فاتح يتمتع بقيمة عالية للمؤشر L^* ولقيمة h^* وقيمة منخفضة لمؤشر الاحمرار (a^*) ولمؤشر الاصفرار (b^*) وقيمة درجة تشبع وصفاء اللون C .

الجدول 5؛ المردودية وبعض المؤشرات الفيزيائية للصمغ المدروسة.

الخصائص	صمغ كرز سرغايا*	صمغ كرز السويداء*	الصمغ العربي التجاري*
المردودية (%)	77.24±0.83	57.82±3.37	81.36 ±0.83
درجة الحموضة (pH)	5.61±0.01	5.96±0.01	5.35± 0.08
الكثافة الظاهرية (غ/سم ³)	0.58±0.02	0.59±0.01	0.72± 0.03
الكثافة المنقورة (غ/سم ³)	0.81±0.01	0.84±0.01	0.96± 0.03
مؤشرات اللون			
مؤشر الفتاحة (L^*)	73.61± 0.03	82.01± 0.12	84.89± 0.01
مؤشر الاحمرار (a^*)	3.95±0.06	1.84±0.01	1.16± 0.01
مؤشر الاصفرار (b^*)	26.81±0.02	19.29±0.06	18.67± 0.01
مؤشر صفاء اللون (C^*)	27.11± 0.02	19.37±0.07	18.71± 0.01
درجة تشبع اللون (h°)	81.43± 0.14	84.54± 0.03	86.45± 0.02

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

3-1-1-الانحلالية:

أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (6) بأن انحلالية الصمغ المدروسة في الماء أعلى مقارنةً بالمذيبات الأخرى، وكان ترتيب الصمغ وفقاً لانحلاليتها في الماء كالتالي: الصمغ العربي < صمغ سرغايا < صمغ السويداء. مقارنةً بالدراسات السابقة كانت نتائج انحلالية صمغ الكرز في الماء أعلى مقارنةً بانحلالية صمغ اللوز (تراوحت بين 20.01 و 35.40%) (**Awad وزملاؤه، 2012**)، وقد توافقت نتائجنا مع ما أشار إليه **Izydorczyk وزملاؤه (2005)** بأن الصمغ العربي يتميز بانحلالية مرتفعة في الماء، وهذا عائد إلى بنيته

شديدة التشعب ووزنه الجزيئي المنخفض، بينما قد تعزى الانحلالية المنخفضة لصبوغ الكرز إلى هيكلها وبنيتها المعقدة ووزنها الجزيئي المرتفع (Bouaziz وزملاؤه، 2017). من جهة أخرى إن عملية الاستخلاص والتنقية تؤثر في محتوى الصمغ من السكريات الأحادية (غالاكتوز، أرابينوز، الكزايروز) وهذا ينعكس على قابليتها للذوبان في الماء (Dakia وزملاؤه، 2008). أكدت العديد من الدراسات إلى أن الزيادة في محتوى الصمغ من الغالاكتوز يزيد من قابلية انحلالها (Amid وMirhosseini، 2012). أشار Dakia وزملاؤه (2008) إلى أن نسبة الغالاكتوز إلى المانوز تؤدي دوراً في انحلالية الصمغ في الماء فالزيادة في هذه النسبة يزيد من الانحلالية، وهذا ما يفسر التباين في محتوى الصمغ المدروسة في انحلاليتها. كما يعد السيلولوز من أهم الشوائب الموجودة في الصمغ التي تؤثر في انحلاليتها في الماء، وغالباً يزال الجزء الأكبر أثناء التنقية ولكن قد يتبقى جزء بسيط وهذا يؤثر في عملية الانحلالية (Abbott وزملاؤه، 1995). نلاحظ من الجدول (6) بأن انحلالية صمغي الكرز أفضل من انحلالية الصمغ العربي في الإيتانول والميتانول وتقاربت الصمغ المدروسة في انحلاليتها في الأسيتون.

الجدول 6؛ النسبة المئوية لانحلالية الصمغ في المذيبات القطبية.

المذيب	صمغ كرز السويداء*	صمغ كرز سرغايا*	الصمغ العربي*
الماء	53.53± 1.13 ^a	82.26±0.06 ^a	86.66 ±0.54 ^a
الإيتانول	14.41± 0.57 ^b	10.43± 1.08 ^b	3.71±0.01 ^b
الميتانول	5.48± 0.04 ^c	9.62± 0.26 ^b	3.35 ±0.06 ^b
الأسيتون	3.49±0.08 ^d	3.64± 0.09 ^c	3.64± 0.19 ^b

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري

تشير الأحرف المختلفة ضمن العمود الواحد إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 95%

ازدادت انحلالية جميع الصمغ المدروسة معنوياً بارتفاع درجات الحرارة بشكل عام (الجدول 7)، إذ ازدادت الانحلالية بمقدار 5.47% لصمغ السويداء، وبمقدار 4.69% لصمغ سرغايا بينما لم تكن الزيادة معنوية في انحلالية الصمغ العربي عند رفع درجة الحرارة إلى 50 م، واستمرت الزيادة في الانحلالية معنوياً عند الاستمرار في رفع درجة الحرارة إلى 100 م وازدادت بنسبة 6.86% لصمغ سرغايا، و14.74% لصمغ السويداء، و11.46% في الصمغ العربي، وهذا عائد إلى أن بعض الجزيئات ذات الوزن الجزيئي العالي كالألكتومانان تزداد انحلاليتها على درجات الحرارة العالية مقارنةً بدرجة الحرارة العادية، كما أن رفع درجة الحرارة يسهم في تفكيك الروابط الهيدروجينية بين عديدات السكر وكسرها وهذا يسهم في أن تصبح مجموعات OH على تماس مع

جزيئات الماء مما يسهم في زيادة الانحلالية (Amid و Mirhosseini، 2012). توافقت نتائجنا مع ما أشار إليه Bouaziz وزملاؤه (2017) بأن رفع الحرارة من 30 إلى 100 م° أسهم في زيادة انحلالية صمغ اللوز من 12% إلى 48%.

الجدول 7؛ انحلالية الصمغ عند درجات حرارة مختلفة

100	50	22	درجة الحرارة (م)
96.45±0.3 ^b	87.47±0.81 ^a	86.53±0.54 ^a	الصمغ
92.02±0.08 ^c	86.11±0.57 ^b	82.26±0.06 ^a	الصمغ العربي
64.78±0.67 ^c	56.46±1.28 ^b	53.53±1.13 ^a	صمغ كرز سرغايا
			صمغ كرز السويداء

متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف المختلفة ضمن السطر الواحد إلى وجود فروق معنوية بين درجات الحرارة المدروسة.

3-1-2- التركيب الكيميائي:

تتكون الصمغ من عديدات سكر غير متجانسة (Saniewski وزملاؤه، 2004). إن تحديد التركيب الكيميائي لعديدات السكاكر المتمثل بالرطوبة والرماد والبروتين والسكريات الكلية هو الخطوة الأولى في تقدير درجة نقاوتها. (Cui و Brummer، 2005).

يبين الجدول (8) بأن النسبة المئوية للرطوبة بلغت 2.62% و 2.55% لصمغ كرز سرغايا والسويداء على التوالي بينما كانت في الصمغ العربي التجاري 3.31%، وهذا يتوافق مع ما ورد ذكره في دستور الأدوية وهيئة المواصفات القياسية الأوروبية بأن النسبة المئوية لرطوبة الصمغ يجب أن يكون $\geq 15\%$ (Rowe وزملاؤه، 2006)، وذكرت منظمة الغذاء والدواء العالمية بأن النسبة المئوية لرطوبة الصمغ المستعملة في الصناعات الغذائية والدوائية يجب أن لا تزيد عن 20% (FAO، 1992)، إن انخفاض النسبة المئوية للرطوبة للصمغ يساعد في إطالة مدة صلاحيتها وثباتيتها (Bashir و Haripriya، 2016). في دراسة قام بها Malsawmtluangi و زملاؤه (2014) كانت النسبة المئوية لرطوبة صمغ الكرز 9.25%. بينما كانت لصمغ أشجار اللوز 10.3% (Imtiyaz و Najeeb، 2017) ولصمغ أشجار الدراق 3.80% (Qian وزملاؤه، 2011).

الرماد هو مؤشر مهم آخر في تحليل عديدات السكر، إذ يمكن استعمال قيم الرماد للكشف عن الشوائب وغش الصمغ (Reddy وزملاؤه، 2011). يرتبط المحتوى المنخفض من الرماد بدرجة نقاء أعلى (Amid و Mirhosseini، 2012). يبين الجدول (8) بأن الصمغ المدروسة لم تتجاوز الحد الأعلى للنسبة المئوية للرماد المحدد للاستعمالات الغذائية والصيدلانية (4%) (Rowe وزملاؤه، 2006) إذ كانت النسبة المئوية لرماد صمغ كرز سرغايا والسويداء والصمغ العربي 2.8% و 2.48% و 2.8% على التوالي. وهذا يتوافق مع ما أشار إليه Jamila وزملاؤه (2020) بأن الصمغ المفزة من الأشجار تحتوي على نسبة جيدة من أيونات المعادن والكاتيونات التي تؤثر في خصائص الصمغ الفيزيائية والوظيفية.

يعد البروتين من المكونات الأساسية في الصمغ والتي تؤدي دوراً في جعل هذه الصمغ قادرة على تكوين المستحلبات وثباتها (Mahfoudhi وزملاؤه، 2012). بلغت النسبة المئوية لبروتين صمغ سرغايا 0.75% ولصمغ السويداء 0.65% وللصمغ العربي التجاري 1.5%، وكانت هذه النسب أقل مقارنة بصمغ الكرز الحامض (2.33%) (Malsawmtluangi وزملاؤه، 2014) وصمغ اللوز (2.45%) (Mahfoudhi وزملاؤه، 2012) وصمغ المشمش (2.91%) (Fathi وزملاؤه، 2016b).

الجدول 8؛ بعض المؤشرات الكيميائية للصمغ المدروسة.

الخصائص (%)	صمغ كرز سرغايا*	صمغ كرز السويداء*	الصمغ العربي*
الرطوبة	3.31±0.19	2.55± 0.29	2.63±0.02
الرماد	2.8±0.3	2.48± 0.09	2.8±0.25
البروتين	0.75± 0.07	0.65± 0.04	1.5± 0.18
الكربوهيدرات الكلية	91.86±0.6	92.46±0.24	91.99±0.2
الكربوهيدرات الذائبة	88.5± 0.19	77.87± 0.21	71.15± 1.30
الدهن	1.33±0.01	1.75±0.19	1.21± 0.1

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

أما بالنسبة إلى المحتوى من الكربوهيدرات، والتي تعدّ المكون الرئيسي للصمغ، فقد تميزت الصمغ الثلاثة المدروسة بمحتوى مرتفع من الكربوهيدرات الكلية إذ وصلت إلى 92.46 و 91.99 و 91.86% في كل من صمغ كرز السويداء والصمغ العربي وصمغ كرز سرغايا على التوالي.

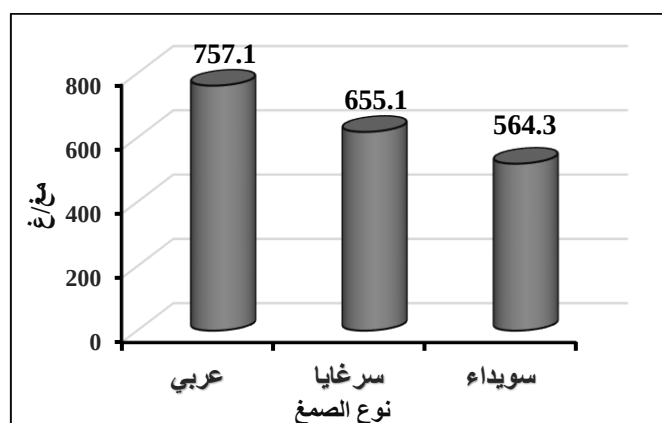
شكلت الكربوهيدرات الذائبة النسبة العظمى من تركيب الكربوهيدرات الكلية وبلغ تركيزها 88.5% في صمغ كرز سرغايا و 77.87% في صمغ كرز السويداء و 71.15% في الصمغ العربي و شكلت نسبة 96.34 و 84.22

و77.35% من الكربوهيدرات الكلية في كل من صمغ كرز سرغايا والسويداء والصمغ العربي على التوالي. تقاربت النتائج مع ما أشار إليه **Malsawmtluangi وزملاؤه (2014)** الذين وجدوا أن تركيز السكريات الذائبة في صمغ الكرز 73.72%، بينما كان لصمغ المشمش 66.89% (**Fathi وزملاؤه، 2016b**)، بينما كانت أقل مقارنةً بصمغ أشجار اللوز (*Prunus dulcis*) بلغت الكربوهيدرات الذائبة (92.36%) (**Mahfoudhi وزملاؤه، 2012**)، وأقل من محتوى صمغ أشجار اللوز من النوع (*Prunus amygdalus*) (98.4%) (**Bouaziz وزملاؤه، 2015**). يعزى هذا التباين في تركيز الكربوهيدرات عائداً إلى الاختلاف في الظروف البيئية للمناطق التي جمعت منها الصمغ والاختلاف في طريقة التنقية المستعملة، والاختلاف في طريقة التقدير المتبعة أيضاً (**Pachau وزملاؤه، 2012**) . تؤدي طريقة التنقية دوراً في محتوى الصمغ من الكربوهيدرات إذ أشار **Qian وزملاؤه (2011)** بأن محتوى صمغ الدراق من الكربوهيدرات كان 85.7% و 84.2% و 82.2% عند تنقية هذا الصمغ بالماء و بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم M 0.1 و M 0.5 على التوالي. وأوضح **Salarbashi وزملاؤه (2021b)** بأن التركيز العالي من الكربوهيدرات يدل على النقاوة العالية. تعد الصمغ فقيرة بالدهن، لذلك تستعمل في الأغذية منخفضة السعرات الحرارية (**Abbasi، 2017**). أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (8) ارتفاع محتوى صمغ السويداء من الدهن مقارنةً بصمغ سرغايا والصمغ العربي، بينما تقاربت النسبة المئوية للدهن في كل من صمغ سرغايا والصمغ العربي الجدول (8). تقاربت نتائجنا مع ما توصل إليه **Fathi وزملاؤه (2016a)** الذين أشاروا إلى أن النسبة المئوية للدهن في صمغ الكرز بلغ الحامض 1.48%، بينما أوضح **Bashir و Haripriya (2016)** بأن النسبة المئوية للدهن في صمغ اللوز كانت 0.23%.

3-1-3- عدد مجموعات الهيدروكسيل:

يعد محتوى الصمغ من مجاميع الهيدروكسيل من المجموعات المهمة في عديدات السكر مؤشراً على دورها في الخصائص الوظيفية والنشاط المضاد للتأكسد فيها، كما أنها تؤثر في ألفة عديدات السكر باتجاه الماء الذي ينعكس على انحلاليتها (**Guo وزملاؤه، 2017**) ، نلاحظ من الشكل (13) أن الصمغ العربي تميز بوجود مجاميع هيدروكسيل أعلى من صمغ سرغايا وصمغ السويداء إذ بلغ تركيز هذه المجاميع 757.1 و 655.1

و564.3 مغ/غ على التوالي. توافقت هذه النتائج مع ما أشار إليه Kora وزملاؤه (2012) بأن الصمغ تتميز باحتوائها على عدة مجاميع هيدروكسيل، وهذا يجعلها مرشحة للاستعمال في تحضير الجزيئات النانومترية عن طريق تجاذبها مع البوليميرات المختلفة معها بالشحنة كالكيتوزان.



الشكل (13) (عدد مجموعات الهيدروكسيل للصمغ المدروسة)

3-1-4- المركبات الفينولية والنشاط المضاد للتأكسد:

لم يسجل وجود للمركبات الفينولية في الصمغ الثلاثة المدروسة (الجدول 9)، وهذا يتوافق مع ما أشار إليه Dabestani وزملاؤه (2018) بأن ترسيب الصمغ بالكحول يؤدي إلى إزالة المركبات الفينولية الموجودة في الصمغ.

الجدول 9؛ الفينولات والنشاط المضاد للتأكسد للصمغ المدروسة.

الخصائص المدروسة	صمغ كرز سرغايا*	صمغ كرز السويداء*	صمغ العربي*
الفينولات (مغ/كغ)	**N.D	**N.D	**N.D
نشاط مضاد للتأكسد (FRAP) مكغ مكافئ حمض أسكوربيك/100غ	312.93±0.42	83.43± 5.59	**N.D
النسبة المئوية للتثبيط (DPPH)	23.23± 0.40	21.19± 0.2	51.52±1.34

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري

None Detected: ND**

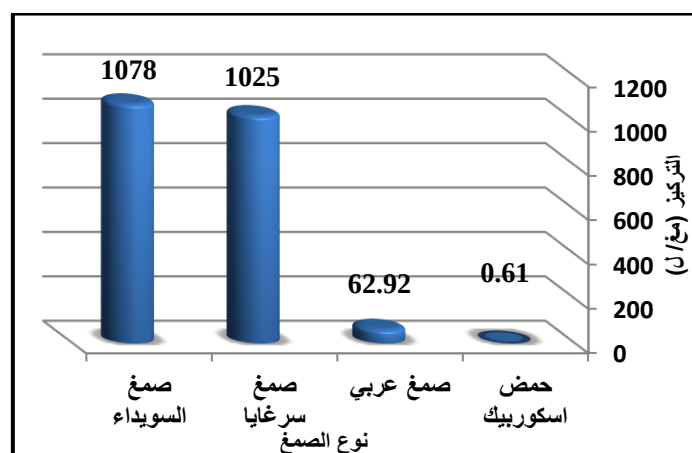
بالمقابل امتلكت الصمغ المدروسة نشاطاً مضاداً للتأكسد على الرغم من عدم احتوائها على الفينولات إذ سجل الصمغ العربي أعلى نسبة مئوية للتثبيط عند التقدير باستعمال طريقة DPPH (51.52%)، بينما كانت في صمغ سرغايا والسويداء (23.23 و 21.19 %) على التوالي. يمكن أن يعزى النشاط المضاد للتأكسد لعديدات السكر إلى وجود مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل التي تمتلك قدرة على تثبيط الجذور الحرة (Trabelsi وزملاؤه، 2021). وفقاً للدراسات السابقة، يتأثر النشاط المضاد للتأكسد والحيوي لعديدات السكر بعدة عوامل

منها طريقة التنقية المتبعة التي تنعكس على التركيب الكيميائي والكتلة الجزيئية والبنية ودرجة التفرع والارتباطات الغليكوزيدية والانحلالية أيضاً (Raza وزملاؤه، 2017 ; Shi وزملاؤه، 2017).

وعند دراسة معامل الارتباط (r) بين محتوى الصمغ المدروسة من مجموعات الهيدروكسيل والنشاط المضاد للتأكسد وجد أن قيمة معامل الارتباط $r=0.91$ وهذا يدل على أن الصمغ العربي الذي يمتلك مجموعات هيدروكسيل أكثر كانت قدرته على تثبيط جذر DPPH أعلى مقارنةً بصمغ الكرز (سرغايا والسويداء) وهذا عائد إلى قدرته على منح جذر هيدروجين وتثبيط جذر DPPH. توافقت هذه النتيجة مع ما أشار إليه Kong وزملاؤه (2014) بأن الصمغ العربي يتمتع بنشاط مضاد للتأكسد جيد عائد إلى مجاميع الهيدروكسيل والبيتيدات والأحماض الأمينية الموجودة في بنيته كالهستيدين والتيروزين واللايسين فضلاً عن بنيته شديدة التفرع.

يؤثر نوع السكريات الأحادية المكونة للصمغ في النشاط المضاد للتأكسد أيضاً إذ سجل Zhang وزملاؤه (2015) بأن عديدات السكر ذات المحتوى المرتفع من الجلوكوز والمحتوى المنخفض من الزيلوز والغالكتوز سجلت نشاطاً مضاداً للتأكسد مرتفعاً، وهذا عائد إلى أن الغلوكوز له قدرة إرجاعية عالية. كما أن المحتوى المرتفع من حمض اليورنيك يؤدي إلى ارتفاع النشاط المضاد للتأكسد نظراً إلى وجود مجموعة الكربونيل المرتبطة بالبنية الحلقية (Wang وزملاؤه، 2010). كما يمكن أن يعزى الاختلاف في النشاط المضاد للتأكسد للصمغ المدروسة إلى الاختلاف في الوزن الجزيئي لكل منها، حيث أكد Li وزملاؤه (2016) بأن عديدات السكر ذات الوزن الجزيئي المنخفض امتلكت قدرة إرجاعية عالية، وهذا عائد إلى امتلاكها عدداً أكبر من النهايات الوظيفية المرجعة التي تملك القدرة على الإرجاع وتثبيط الجذور الحرة أيضاً (Peasura وزملاؤه، 2015). يوضح المخطط (14) امتلاك حمض الإسكوريك نشاطاً مضاداً للتأكسد أعلى بكثير مقارنةً بالصمغ المدروسة إذ بلغت قيمة IC_{50} لحمض الإسكوريك 0.61 مغ/ل تلاه الصمغ العربي 62.92 مغ/لتر بينما كان لصمغ سرغايا والسويداء 1025 و 1078 مغ/ل على التوالي. تقاربت هذه النتائج مع ما أشار إليه Malsawmtluangi وزملاؤه (2014) بأن قيمة IC_{50} لصمغ الكرز *Prunus cerasoides* بلغت 1185 مغ/ل. توافقت نتائجنا أيضاً مع ما أشار إليه Ergin وزملاؤه (2018) الذين درسوا النشاط المضاد للتأكسد لصمغ الكرز وصمغ

المشمش والصمغ العربي إذ وجدوا بأن ترتيب الصمغ وفقاً لقيمة IC_{50} كان كالتالي صمغ المشمش < صمغ الكرز < الصمغ العربي.



الشكل (14) (التركيز المثبط لـ 50% من جذر الـ DPPH)

بلغت قيمة النشاط المضاد للتأكسد لصمغي كرز سرغايا والسويداء باستخدام طريقة الـ FRAP 312.93 و 83.43 مكغ مكافئ حمض أسكوربيك/100غ، بينما لم يسجل الصمغ العربي نشاطاً مضاداً للتأكسد وفق طريقة الحديد المرجع (الجدول 9)، وقد يعزى ذلك إلى اختلاف مبدأ الطرائق المستعملة في قياس هذا النشاط المضاد للتأكسد، إذ تعتمد طريقة DPPH على تعديل لجذر الـ DPPH بواسطة مادة مانحة للإلكترونات ، أما طريقة FRAP فهي تعتمد على القدرة الإرجاعية للمركبات على إرجاع شاردة الحديد الثلاثي في مركب فريسيانيد البوتاسيوم إلى شاردة الحديد الثنائي (Irshad وزملاؤه، 2012). كما يمكن أن يكون هذا عائداً إلى أن بعض

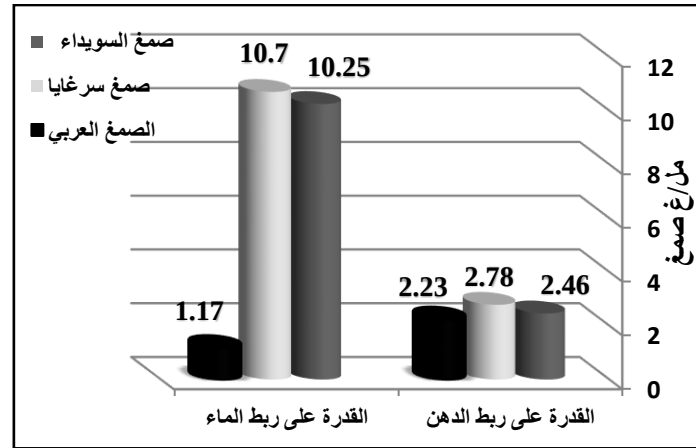
المجموعات الوظيفية في الأحماض الأمينية المكونة للبروتين (مثل -SH) أقل حساسية لطريقة FRAP

(Pérez وزملاؤه، 2007)

3-1-5- القدرة على ربط الماء والدهن:

تعد القدرة على ربط الماء والدهن من أهم الخصائص الوظيفية للغرويات المائية (Phimolsiripol وزملاؤه، 2011). تختلف قدرة الصمغ على ربط الماء والدهن باختلاف محتواها من الكربوهيدرات والبروتين (Annapur و Bhushette ، 2017). تفوق صمغ الكرز (سرغايا والسويداء) في قدرته على ربط الماء مقارنةً بالصمغ العربي (10.7 و 10.25 و 1.17 مل/غ على التوالي) (الشكل 15). توافقت النتائج مع ما أشار إليه Simas-Tosin وزملاؤه (2010) بأن الصمغ التابعة للجنس *Prunus* تمتلك قدرة عالية على ربط

الماء، وهي إحدى أسباب تطبيقاتها الصناعية الواسعة. كما توافقت النتائج مع ما أشار إليه **Sarkar وزملاؤه (2018)** بأن صمغ شجرة الأكاسيا يمتلك قدرة ضعيفة على ربط الماء (0.3466 مل/غ صمغ) مقارنةً بغيره من الصمغ، كما أشاروا أيضاً إلى امتلاك صمغ الكزانثان قدرة جيدة على ربط الماء بلغت 10.003 مل/غ صمغ. كانت نتائج قدرة صمغ أشجار الكرز (سرغايا والسويداء) المدروسين أعلى من قدرة صمغ أشجار البرقوق *Prunus domestica* على ربط الماء (8.42 غ/غ). لانتوقف قدرة عديدات السكر على ربط الماء إلى غناها بمجاميع الهيدروكسيل فقط (Amid وMirhosseini، 2012) وإنما قد يكون عائد إلى محتواها من البروتين أيضاً الذي يحتوي على مجموعات وظيفية لها قدرة على ربط الماء كمجموعات الكربوكسيل والأمين ومجموعة السلفهايدريل (Thanatcha وPranee، 2011) وقد يعود التباين في قدرة عديدات السكر على ربط الماء إلى الاختلاف في طريقة الاستخلاص والتنقية وظروفها التي تؤثر في منطقة التلامس بين الغروي والماء (Amid وMirhosseini، 2012)



الشكل (15) (قدرة الصمغ المدروسة على ربط الماء وربط الدهن)

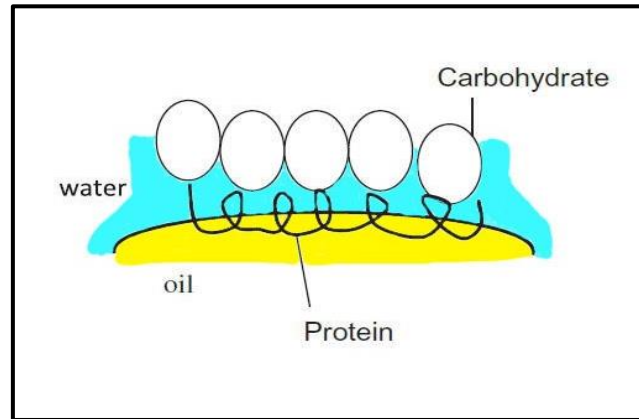
يوضح الشكل (15) بأن قدرة صمغ أشجار الكرز (سرغايا والسويداء) على ربط الدهن أعلى من الصمغ العربي (2.78 و 2.46 و 2.23 مل/غ على التوالي) ويمكن أن يكون هذا عائداً لغناه ببعض المجموعات الوظيفية التي تمتلك قدرة على ربط الدهن ولوجود بعض الأحماض الأمينية الكارهة للماء كالألانين والبرولين أيضاً (Lazos، 1992). عند مقارنة صمغ الكرز ببعض الصمغ المدروسة في الدراسات السابقة نلاحظ تمتع صمغ الكرز بقدرة على ربط الدهن أفضل من صمغ الغوار (1.7533 مل/غ صمغ) و من صمغ الكزانثان (1.1466 مل/غ صمغ)، وبقدرة متقاربة من صمغ التمر هندي (2.1466 مل/غ صمغ) **Sarkar**

وزملاؤه، 2018). تسمح عديدات السكر ذات القدرة العالية على ربط الدهون بتثبيت المنتجات ذات المحتوى العالي من الدهون كما تعمل على تقليل امتصاص الدهون في الجسم إذ يتم طرحه خارجاً.

3-1-6- القدرة على الاستحلاب:

تمتلك الصمغ قدرة على الاستحلاب نتيجة لوجود الجزء البروتيني الذي يرتبط مع الجزء الكاره للماء بينما ترتبط الكربوهيدرات بالجزء المائي، ويوضح الشكل 16 آلية الاستحلاب للصمغ وفق ما اقترحه

Dickinson (2003).



الشكل (16) (مخطط تمثيلي لقدرة الصمغ على الاستحلاب)

يوضح الجدول (10) تباين الصمغ المدروسة في قدرتها على الاستحلاب، وكان الصمغ العربي الأفضل في قدرته على الاستحلاب (96.11%) تلاه صمغ كرز سرغايا (66.43%)، بينما سجل صمغ كرز السويداء قدرة ضعيفة على الاستحلاب (5.6%). تقاربت نتائجنا من نتائج Rosland Abel وزملائه (2019) الذين وجدوا بأن قدرة الصمغ العربي على الاستحلاب تراوحت بين 83.33 و 93.33% قد يعود التباين في قدرة الصمغ على الاستحلاب إلى التباين في نوع الأحماض الأمينية الداخلة في تركيب البروتين فيها التي تؤدي دوراً في قدرة الصمغ على الاستحلاب، فالصمغ العربي الذي تميز بقدرة عالية على الاستحلاب غني بالأحماض الأمينية كاللايسين والإيزوللايسين والتربتوفان، وتتميز هذه الأحماض بامتلاكها ذيلًا كارهًا للماء، وهذا يكسب الصمغ خصائص استحلابية عالية (Andrade وزملاؤه، 2015). كما أن التباين في نوع السكريات الأحادية الداخلة في تركيب الصمغ تؤثر في القدرة الاستحلابية أيضاً، فوجود سكر الرامينوز الذي يحتوي على مجموعة CH_3 الكارهة للماء وبنسبة جيدة في بنية الصمغ يؤثر إيجابياً في قدرته على الاستحلاب (Han وزملاؤه، 2014).

قد تعود القدرة الاستحلابية المنخفضة لصمغ كرز السويداء إلى انخفاض انحلاليته في الماء وبالتالي ضعف قدرته على الاستحلاب، كما يمكن أن يعزى التباين في القدرة على الاستحلاب مقارنةً بصمغ كرز سرغايا إلى التباين في التركيب الكيميائي.

الجدول 10؛ قدرة الصمغ المدروسة على الاستحلاب.

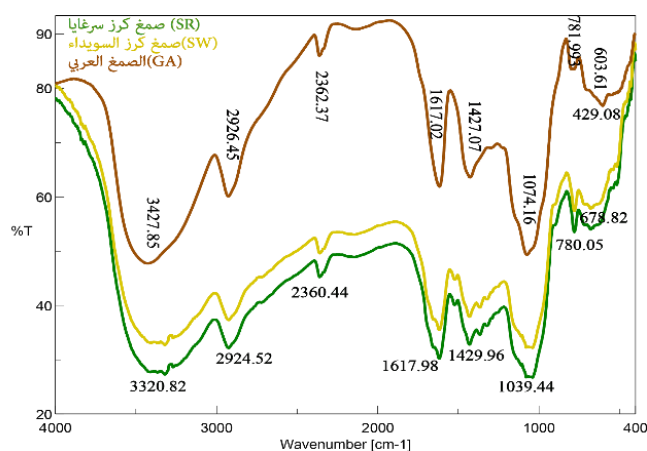
نوع الصمغ	القدرة على الاستحلاب (%) *
صمغ كرز سرغايا	66.43±2.44
صمغ كرز السويداء	5.6±0.63
الصمغ العربي	96.11±2.36

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري

3-1-7- أطياف الصمغ المدروسة باستعمال تقانة تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR):

نلاحظ من المخطط (17) وجود 8 قمم طيفية مميزة ومشاركة للصمغ المدروسة، وهذا يدل على وجود المجموعات الوظيفية نفسها في هذه الصمغ. تعود القمة الطيفية العريضة عند طول موجة 3427.85 سم⁻¹ لصمغي الكرز و 3320.82 سم⁻¹ للصمغ العربي لتواتر امتطاطية الرابطة O-H لمجموعات الهيدروكسيل الحرة في السكريات الأحادية (Quintanilha وزملاؤه، 2014). بينما تعد القمة الصغيرة عند طولي موجة 2924.52 و 2926.45 سم⁻¹ عائدة إلى حدوث عملية امتطاط الرابطة C-H العائد إلى وجود سكر الغالكتوز الأحادي ووجود مجموعة C-H أو CH₂ أو CH₃. تدل القمم الطيفية عند طول موجة 2362.37 و 2360.44 سم⁻¹ إلى تواتر امتطاطية الرابطة C≡C-. كما أظهر طيف الصمغ عصابات امتصاص عند أطوال موجية 1617.02 و 1617.98 و 1427.07 و 1429.96 سم⁻¹ والعائد إلى تواتر امتطاط متناظر وغير متناظر للرابطة C=O- والموجودة في حمض اليورونيك. تعد المنطقة الطيفية بين طول موجة 1500 و 500 سم⁻¹ هي المنطقة الطيفية المميزة للكربوهيدرات (بصمة الأصبع) (Alijani وزملاؤه، 2011). تشير القمة الطيفية عند طول موجة 1074.16 و 1039.44 سم⁻¹ إلى تواتر امتطاط الرابطة C-O (Rezaei وزملاؤه، 2016). كما تدل القمة الطيفية عند طول موجة 781.99 و 780.06 سم⁻¹ إلى تواتر امتطاط متناظر وغير متناظر للرابطة C-C-O و C-O-C. أوضح Jalili Safaryan وزملاؤه (2016) أن القمة الطيفية بين طولي موجة 900 و 590 سم⁻¹ عائد إلى اهتزاز حلقات البيرانوز، وهذا يدل على وجود سكريات أحادية حلقية داخلية في تركيب

الصمغ المدروسة. يمكن الاستنتاج بأن الصمغ تحتوي على مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل والميثيل كما تحتوي على روابط غليكوزيدية، وهذا يتوافق مع نتائج **Fathi وزملاؤه (2016b)**.



الشكل (17) (أطياف الصمغ المدروسة باستعمال تقانة الـ FTIR)

3-2- استخلاص المركبات الفعالة من قشور البرتقال:

3-2-1- التركيب الكيميائي لقشور البرتقال:

يبين الجدول (11) التركيب الكيميائي لقشور البرتقال إذ بلغت النسبة المئوية لرتوبة القشور المدروسة 8.12%، كما بينت النتائج بأن النسبة المئوية لكل من الرماد والبروتين والدهن لقشور البرتقال كانت 4.94% و 0.48% و 3.66% على التوالي وكانت هذه النتائج أقل مقارنةً بما وجده **Babiker و زملاؤه (2013)** من حيث محتوى قشور البرتقال من الرماد (6.78%) والبروتين (1.41%) وأعلى بالنسبة للدهن (2.10%).

الجدول 11: التركيب الكيميائي لقشور البرتقال المجففة.

الخصائص المدروسة (%)	القيم*
الرتوبة	0.042±8.12
الرماد	0.38±4.94
البروتين	0.042±0.48
الدهن	0.88±3.66
الكربوهيدرات الذائبة	0.04±26.51
الكربوهيدرات غير الذائبة	0.37±56.54

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

كما بلغت النسبة المئوية للكربوهيدرات الذائبة في قشور البرتقال 26.51%، وهذا يتوافق مع ما أشار إليه **M'hiri وزملاؤه (2017)** الذين أشاروا إلى أن النسبة المئوية للسكريات الذائبة في قشور الحمضيات تتراوح بين 6.52 إلى 47.81%. الاختلاف في التركيب الكيميائي لقشور أنواع مختلفة من الحمضيات والاختلاف ضمن

النوع نفسه عائد إلى التباين في الظروف البيئية المحيطة بالنباتات (معدل هطول الأمطار، معدل السطوع الشمسي، نوع التربة) والعوامل الوراثية المتنوعة والعوامل الزراعية (التسميد، الري، حالة النضج)، والاختلاف في طرائق التحليل المتبعة أيضاً (M'hiri وزملاؤه، 2015)

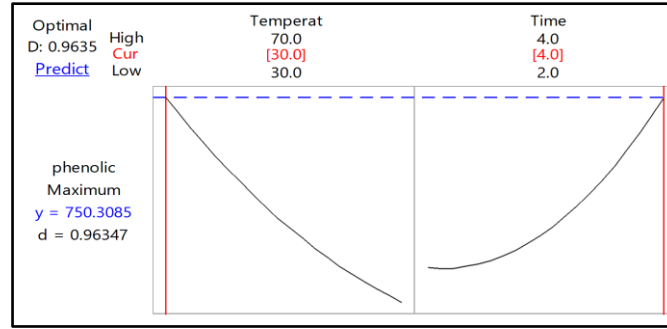
2-2-3- أمثلة ظروف استخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال:

يبين الجدول (12) تركيز الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال لكل مذيب من المذيبات المدروسة.

الجدول 12؛ تركيز الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال المذيبات المدروسة.

رقم المعاملة	الحرارة (°م)	الزمن (ساعة)	تركيز الفينولات (مغ/100 غ وزن جاف)		
			مستخلص مائي	مستخلص إيثانولي	مستخلص (إيثانول 50%)
1	30	2	592.86	129.44	1064.72
2	70	2	766.46	1176.26	573.47
3	30	4	718.92	168.3	972.57
4	70	4	402.12	874.57	847.8
5	50	3	388.84	137.89	1075.5
6	50	3	338.02	363.57	1283.81
7	50	3	735.25	232.9	1044.31
8	30	3	517.38	313.91	1133.43
9	70	3	391.68	1045.99	714.41
10	50	2	407.74	500.26	1075
11	50	4	569.34	409.06	886.78
12	50	3	605.63	291.76	1110.1
13	50	3	482.19	607.66	1069.1
14	50	3	470.75	338.19	1145.51
15	30	2	486.3	134.05	1030.99
16	70	2	559.19	1120.26	563.85
17	30	4	740.52	166.29	901.53
18	70	4	351.53	925.35	868.71
19	50	3	491.47	293.01	1007.3
20	50	3	465.62	159.15	958.7
21	50	3	374.14	214.91	1035.83
22	30	3	462.58	352.32	1088.36
23	70	3	489.99	1038.39	610.64
24	50	2	402.37	414.84	1307.46
25	50	4	651.97	503.26	859.45
26	50	3	324.34	226.92	959.99
27	50	3	453.06	233.59	1286.82
28	50	3	351.94	220.85	1126.5

أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (11) بأن تركيز الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال الماء تراوح بين 324.34 و 766.46 مغ/100 غ وزن جاف. وبينت نتائج أمثلة ظروف الاستخلاص والموضحة في الشكل (18) بأن يمكن الحصول على أعلى تركيز من الفينولات من قشور البرتقال (750.31 مغ/100 غ) باستعمال الماء المقطر بالتحضير على درجة حرارة 30 م ولمدة 4 ساعات.



الشكل (18) (الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية بالماء)

كما بين التحليل الإحصائي بأن درجة الحرارة والزمن لم يكن لهما تأثيراً معنوياً في تركيز الفينولات المستخلصة وهذا يتوافق مع ما أشار إليه Rasouli Ghahroudi وزملاؤه (2017) بأن زمن الاستخلاص لم يؤثر معنوياً في تركيز الفينولات عند استعمال الماء المقطر وسطاً للاستخلاص. كما يوضح الجدول (13) بأن التفاعل بين درجة الحرارة وزمن الاستخلاص كان لهما تأثير معنوي في تركيز المركبات الفينولية المستخلصة ($P < 0.05$).

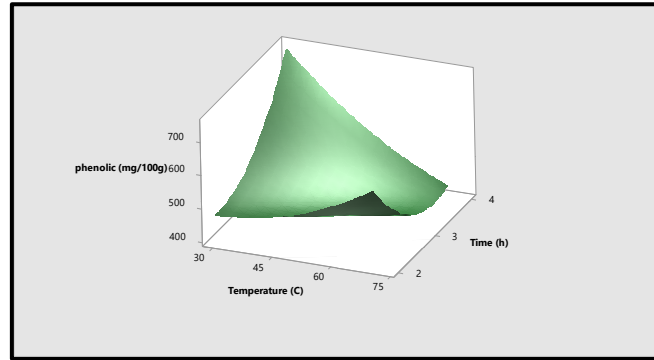
13؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز المركبات الفينولية المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال الماء المقطر.

العامل	Cof	SE Coef	T	P
الثابت	568	472	1.20	0.241
درجة الحرارة (X_1)	6.2	12.5	0.50	0.624
الزمن (X_2)	-162	284	-0.57	0.573
درجة حرارة*درجة حرارة (X_1^2)	0.093	0111	0.84	0.410
الزمن*الزمن (X_2^2)	79.7	44.4	1.80	0.086
درجة الحرارة* الزمن ($X_1 * X_2$)	-5.95	1.87	-3.19	0.004

بلغت قيمة معامل التحديد $R^2 = 46.51\%$ ، وهذا يدل على أن معادلة الانحدار للعوامل المدروسة تؤثر بنسبة 46.51% من مقدار التغير في كمية المركبات الفينولية المستخلصة. اعتماداً على الجدول (13) يمكن كتابة المعادلة الرياضية التي تبين تركيز المركبات الفينولية المستخلصة باستعمال الماء المقطر.

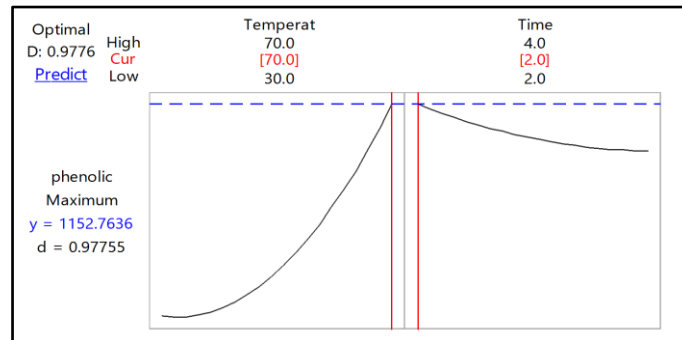
$$Y = 568 + 6.2X_1 - 162X_2 + 0.093X_1^2 + 79.7X_2^2 - 5.95X_1X_2$$

يبين الشكل (19) تأثير العوامل المدروسة (درجة الحرارة والزمن) في كمية الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال عند استعمال الماء المقطر وسطاً لاستخلاص، إذ نلاحظ بأنه عند درجة الحرارة المنخفضة والمتوسطة (30م و50م) أدت الزيادة في زمن الاستخلاص إلى زيادة في تركيز الفينولات المستخلصة، ولكن عند رفع الحرارة إلى 70م° كان الزمن الأقصر هو الأفضل في استخلاص تركيز أعلى من المركبات الفينولية والزيادة في الزمن أدى إلى خفض معنوي في تركيزها.



الشكل (19) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة بالماء)

يبين الجدول (12) نتائج أمثلة استخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال باستعمال الإيتانول، إذ يعد الإيتانول المذيب الأكثر تفضيلاً لاستخلاص المركبات الفينولية من قشور الحمضيات وقابلاً للتطبيق في مجال الصناعات الغذائية والتجميلية مقارنةً بالميثانول (M'hiri وزملاؤه، 2015). بين التحليل الإحصائي أن الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية باستعمال الإيتانول كانت عند درجة حرارة 70م° ولمدة 2 ساعة إذ وصل تركيز الفينولات إلى 1152.76 مغ/100 غ (الشكل 20).



الشكل (20) (الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية بالإيتانول)

نلاحظ من الجدول (14) أن لدرجة الحرارة تأثيراً معنوياً في تركيز الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال ($P < 0.05$) وأن رفع درجة الحرارة الاستخلاص أسهم إيجابياً في استخلاص تراكيز أعلى من الفينولات

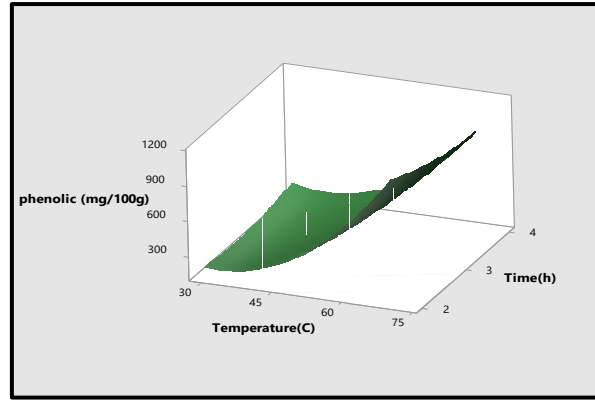
نتيجة لخفضها للزوجة المذيب وتوتره السطحي وإضعاف جدر الخلايا النباتية وتقليلها من تفاعل فينول-بروتين وفينول- عديدات السكر وهذا يسرّع انتقال المركبات الفينولية من النسيج النباتي إلى وسط الاستخلاص (Tramelli و Spingo ، 2007) ، بينما لم يكن الزمن الاستخلاص تأثير معنوي ($P>0.05$). نلاحظ من الجدول (14) بأن لمربع درجة الحرارة تأثيراً معنوياً في تركيز الفينولات ($P<0.05$) وأن شكل العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز المركبات الفينولية هي منحنى بشكل قطع مكافئ. بلغت قيمة معامل التحديد $R^2=89.49\%$ وهذا يدل على أن معادلة الانحدار للعوامل المتغيرة تؤثر بنسبة 89.49% في تركيز الفينولات المستخلصة عند استعمال الإيتانول مذيباً للاستخلاص، واعتماداً على الجدول (14) يمكن كتابة المعادلة التي تربط تركيز الفينولات المستخلصة والعوامل المدروسة :

$$Y=1034+38.5X_1-146X_2-0.697 X_1^2+47.9X_2^2-3.55X_1X_2$$

الجدول 14؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز المركبات الفينولية المستخلصة باستعمال الإيتانول.

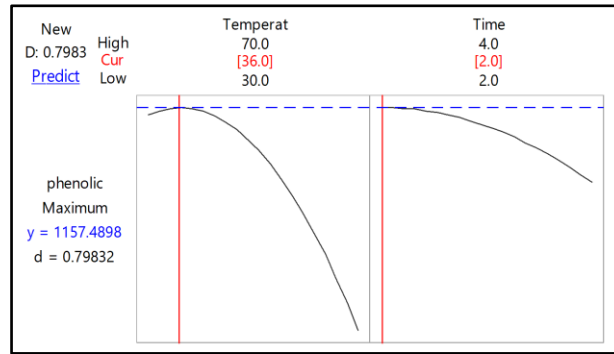
العامل	Cof	SE Coef	T	P
الثابت	1034	536	1.93	0.067
درجة الحرارة (X_1)	38.5	14.2	-2.71	0.013
الزمن (X_2)	-146	322	-0.45	0.655
درجة حرارة × درجة حرارة (X_1^2)	0.697	0.126	5.53	0.000
الزمن × الزمن (X_2^2)	47.9	50.4	0.95	0.352
درجة الحرارة × الزمن ($X_1 \times X_2$)	3.55	2.12	-1.67	0.108

يوضح الشكل (21) تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة باستعمال الإيتانول كوسط للاستخلاص. أظهرت النتائج بأن رفع حرارة الاستخلاص من 30 إلى 70°م عند جميع أزمنة الاستخلاص المدروسة أسهم في الزيادة في تركيز الفينولات المستخلصة وكان التركيز الأعلى من الفينولات عند درجة حرارة 70°م ولمدة 2 ساعة.



الشكل (21) تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة بالإيتانول

يوضح الجدول (12) نتائج أمثلة استخلاص المركبات الفينولية من قشور البرتقال باستعمال الإيتانول 50%. أظهر التحليل الإحصائي والموضح في الشكل (22) بأن الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية باستعمال الإيتانول 50% كان عند درجة حرارة 36 لمدة 2 ساعة إذ وصل التركيز الأعظمي إلى 1157.52 مغ/100 غ. كان تركيز الفينولات المتحصل عليها باستعمال الإيتانول 50% في بحثنا أفضل مقارنةً مع توصل إليه AL-juhaimi (2014) عندما استخدم الإيتانول بتركيز 80% في الاستخلاص إذ وصل تركيز الفينولات إلى 178.90 مغ/100 غ.



الشكل (22) (الظروف المثلى لاستخلاص المركبات الفينولية بالإيتانول 50%)

أظهر الجدول (15) عدم وجود تأثير معنوي لكل من الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة بينما كان هناك تأثير معنوي لمربع درجة الحرارة ($P < 0.05$) ويمكن تمثيل العلاقة بين مربع درجة الحرارة وتركيز الفينولات على شكل قطع مكافئ. كما بين الجدول (14) بأن التفاعل بين درجة حرارة وزمن الاستخلاص كان معنوياً. وبلغت قيمة معامل التحديد $R^2 = 71.66\%$ وهذا يدل على أن معادلة الانحدار للعوامل المتغيرة تؤثر بنسبة 71.66% في تركيز الفينولات المستخلصة.

الجدول 15؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز المركبات الفينولية المستخلصة باستعمال الإيتانول 50%

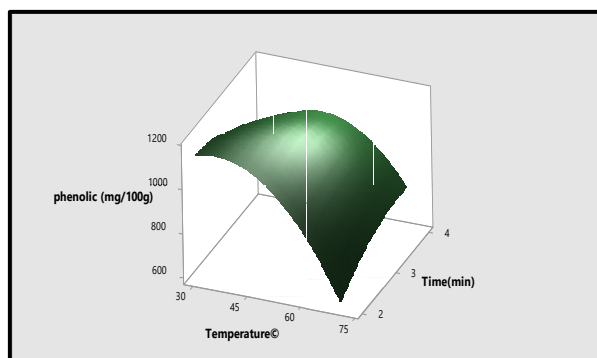
العامل	Cof	SE Coef	T	P
الثابت	695	31.4	34.64	0.193
درجة الحرارة (X_1)	24	33.5	-5.01	0.084
الزمن (X_2)	12	33.5	-0.69	0.970
درجة حرارة × درجة حرارة (X_1^2)	0.482	48.7	-3.96	0.001
الزمن × الزمن (X_2^2)	-47.5	48.7	-0.98	0.340
درجة الحرارة × الزمن ($X_1 \times X_2$)	5.01	41.0	2.44	0.023

تبين المعادلة الرياضية الآتية تركيز الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال مزيج إيتانول 50%

واعتماداً على نتائج التحليل الإحصائي في الجدول (15)

$$Y=695+24.8X_1+12X_2-0.482 X_1^2-47.5X_2^2+5.01X_1X_2$$

يبين الشكل (23) تأثير تفاعل العوامل المدروسة في تركيز الفينولات المستخلصة باستعمال الإيتانول 50%. إذ أظهرت النتائج بأن درجات الاستخلاص المدروسة المنخفضة والمتوسطة (30 و 50م) أعطت أعلى تركيز من الفينولات بزمان استخلاص قصير، بينما عند درجة 70م الزيادة في زمن الاستخلاص أثر إيجابياً في الحصول على تركيز أعلى من الفينولات. أوضح الشكل أيضاً بأنه تم الحصول على أعلى تركيز من الفينولات 1157.49مغ/100 غ عند درجة حرارة 36م ولمدة 2 ساعة.



الشكل (23) تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز الفينولات المستخلصة بالإيتانول 50%

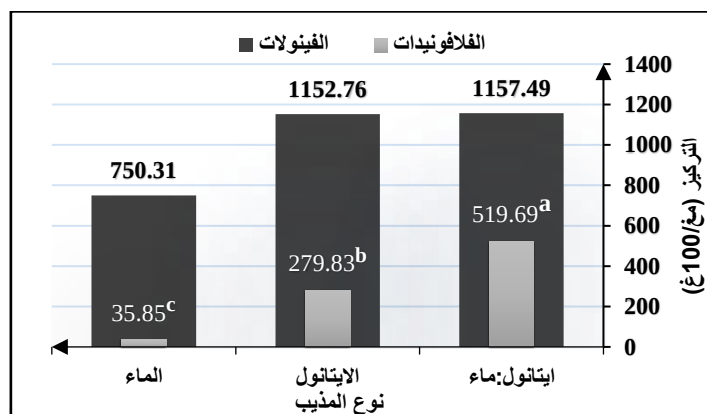
مما سبق نلاحظ بأن مستخلص إيتانول 50% كان الأغنى بالمركبات الفينولية مقارنة بالمستخلص الإيتانولي والمستخلص المائي، وهذا عائد إلى تحسن في قطبية الإيتانول عند مزجه بالماء وانخفاض في لزجته (Ozturk وزملاؤه، 2018). كما يعد مزيج الإيتانول والماء وسطاً مناسباً لاستخلاص أنواع مختلفة من المركبات الفينولية عالية ومتوسطة وضعيفة القطبية أيضاً (Gliszczyn'ska-S'wigło و Waszkowiak،

(2016). مزج الإيتانول بالماء أفضل من استخدام الإيتانول وحده وسطاً للاستخلاص إذ يصعب نفوذ الإيتانول المطلق وعبره إلى داخل الخلايا النباتية، ولكن عند إضافة الماء إلى الإيتانول يسهم في انتباج الخلايا وهذا يزيد من مساحة السطح بين المذيب والمادة النباتية وهذا يسهل نفوذه إلى داخلها (Han وزملاؤه، 2015). توجد الفينولات عادةً داخل الخلايا النباتية مرتبطةً بروابط هيدروجينية بالبروتينات، وإن إضافة الماء إلى المذيب العضوي يعمل على إضعاف الروابط الهيدروجينية، وهذا يعمل على استخلاص أفضل للفينولات (Rajbhar وزملاؤه، 2015). أوضح Lapornik وزملاؤه (2005) بأن الإيتانول يمتلك قدرة على تخريب جدر الخلايا النباتية تخريباً جيداً وهذا يسهم في تحرير المركبات الفينولية وانتقالها إلى وسط الاستخلاص. كما يعد الإيتانول المذيب المناسب لاستخلاص أسترات الأحماض الفينولية والفلافونيدات الأقل قطبية (Sun وزملاؤه، 2015). كان المستخلص المائي الأفقر بالمركبات الفينولية ولم يكن الماء وحده قادراً على استخلاص تراكيز جيدة من الفينولات وهذا عائد إلى أن بعض الفلافونيدات، ذات قطبية ضعيفة فيصعب استخلاصها بالماء وحده (Hoshino وزملاؤه، 2014).

3-2-2-1 تركيز الفلافونويدات:

يوضح الشكل (24) تركيز الفلافونويدات في المستخلصات الأعلى محتوى من الفينولات لكل مذيب، إذ نلاحظ من الشكل (24) وجود فروق معنوية في تركيز الفلافونيدات في المستخلصات الثلاثة المدروسة، وتوقع مستخلص الإيتانول 50% بمحتواه من الفلافونويدات إذ بلغ متوسط تركيزها فيه 519.69 مغ/100 غ تلاه المستخلص الإيتانولي (279.83 مغ/100 غ)، وكان المستخلص المائي الأقل بمحتواه من الفلافونويدات 35.85 مغ/100 غ، وهذا يتوافق مع ما أشار إليه Rasouli Ghahroudi وزملاؤه (2017) بأن المستخلص المائي أفقر بالفلافونيدات مقارنةً بالمستخلص الإيتانولي. إن إضافة الماء إلى الإيتانول أسهم في رفع تركيز الفلافونيدات في المستخلص وهذا عائد إلى استخلاص تراكيز أعلى من الفلافونيدات كالكاتشين (catechin) و (epillocatechin) و (vitexin) و (luteolin) (Liew وزملاؤه، 2018). شكلت الفلافونيدات نسبة 44.90% و 24.27% و 4.78% من الفينولات الكلية في مستخلص المزيج والمستخلص الإيتانولي والمستخلص المائي على التوالي. وهذا يتوافق مع ما أشارت إليه العديد من الأبحاث التي ذكرت بأن الفلافونويدات تشكل

(2012



الشكل (24) تركيز الفلافونيدات المستخلصة من قشور البرتقال

3-2-2-2- نوع المركبات الفينولية:

المستخلصات المدروسة. نلاحظ أن المستخلصات المدروسة اشتركت بوجود الفلافونونات الآتية: Eriocitrin

Nobiletin الاتنية: والفلافونات وNeohesperidin وHesperidin

و 3-4-5-5-6-7-Hexamethoxyflavone. توافقت نتائجنا مع ما أشار إليه Hoshino وزملاؤه (2014)

بأن Hesperidin من الفلافونيدات عالية القطبية بسبب احتوائها على سكريات في بنيتها.

الجدول 16؛ الفلافونويدات المتعرف عليها في قشور البرتقال.

نوع المستخلص			الفلافونويدات	
إيتانول	إيتانول 50%	ماء		
+	+	+	Neohesperidin	فلافانونات (Flavanone)
+	+	+	Hesperidin	
+	+	+	Eriocitrin	
+	+	ND	Didymin	
ND	+	+	Sinensetin	فلافونات (Flavones)
ND	+	+	Tangeretin	
+	+	+	Nobiletin	
+	+	ND	3',4', 5,5'6,7, Hexamethoxyflavone	

ND*: None Detected

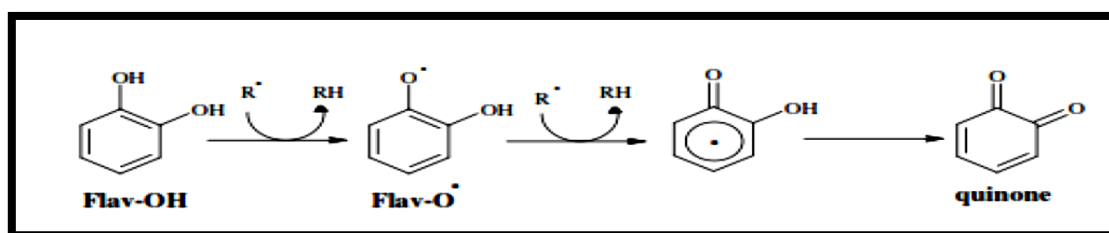
كما أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (16) بتميز المستخلص الإيتانولي ومستخلص الإيتانول 50% بوحود

مركب Didymin ومركب 3-4-5-5-6-7-Hexamethoxyflavone يمكن أن يكون هذا عائداً إلى أن هذه

المركبات هي فلافونيدات تتحل في الكحولات وضعيفة الانحلالية في الماء (Yao وزملاؤه، 2018) وهذا عائد إلى وجود مجموعة Methoxyl في بنيتها. اشترك المستخلص المائي ومستخلص الإيتانول: ماء بوجود مركبات الـ Sinensetin و Tangeretin.

3-2-2-3- النشاط المضاد للتأكسد:

تختلف الفعالية المضادة للتأكسد للمستخلصات الفينولية باختلاف نوع المركبات الفينولية الموجودة فيها وتركيزها. يوضح الجدول (17) نتائج النسبة المئوية لتثبيط الجذور الحرة لمستخلصات قشور البرتقال والتي استخلصت عند الظروف المثلى للاستخلاص لكل مذيب. تباينت مستخلصات المذيبات الثلاثة المدروسة في قدرتها على كبح الجذر الحر وتثبيطه وتكون مستخلص الإيتانول 50% معنوياً ($P < 0.05$) في النسبة المئوية للتثبيط وبمتوسط بلغ 63.58%، تلاه مستخلص الإيتانول (35.69%)، بينما كان المستخلص المائي الأضعف بالتثبيط (21.05%)، وهذا عائد إلى غنى المستخلص الإيتانولي بالفينولات والفلافونيدات التي تتميز بقدرتها على تقديم جذر هيدروجين للجذر الحر ليتحول إلى جذر مستقر (Di Majo وزملاؤه، 2005) (الشكل 25 ، (Pietta، 2000)). يعود النشاط المضاد للتأكسد للقلاوونيدات إلى وجود مجموعات الهيدروكسيل والرابطة المزدوجة ووجود مجموعة وظيفية في بنيتها مثل مجموعة $C=O$ (Tripoli وزملاؤه ، 2007) تقاربت نتائجنا مع نتائج El- Zawawy (2015) الذي وجد بأن النسبة المئوية لتثبيط جذر DPPH للمستخلص الإيتانولي (80%) لقشور البرتقال 41.40%.



الشكل (25) (النشاط المضاد للتأكسد للقلاوونيدات)

إن لموقع مجموعات الهيدروكسيل الداخلة في بنية الفلافونيدات تؤدي دوراً في النشاط المضاد للتأكسد أيضاً أعلى من عددها (Wu وزملاؤه، 2007) ، فوجود مجموعة الهيدروكسيل واحدة في الموقع أورثو على الحلقة العطرية

يؤدي إلى زيادة في النشاط المضاد للتأكسد (Gregoris و Stevanato ، 2010)

الجدول 17؛ النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة الـ DPPH وطريقة الـ FRAP لمستخلصات قشور البرتقال

طريقة قياس النشاط المضاد للتأكسد			المستخلص
			إيتانول
			إيتانول 50%
			ماء
% لتثبيط جذر الـ DPPH			21.05±0.5 ^c
نشاط مضاد للتأكسد (FRAP) مغ مكافئ حمض أسكوربيك /100 غ			35.69±0.27 ^b
			63.58 0.21 ^a
			5.38 ±0.01 ^a
			1.47±0.07 ^c

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف المختلفة ضمن الصف الواحد إلى وجود فروق معنوية عند مستوى ثقة 95%

بلغت قيمة معامل الارتباط بين تركيز الفينولات لأفضل ثلاثة مستخلصات والنسبة المئوية للتثبيط $r=0.77$. سجل

LaghaBenamrouche و Madani (2013) علاقة ارتباط قوية ($r= 0.92$) بين تركيز المركبات

الفينولية و القدرة على كبح الجذور الحرة لمستخلصات قشور البرتقال.

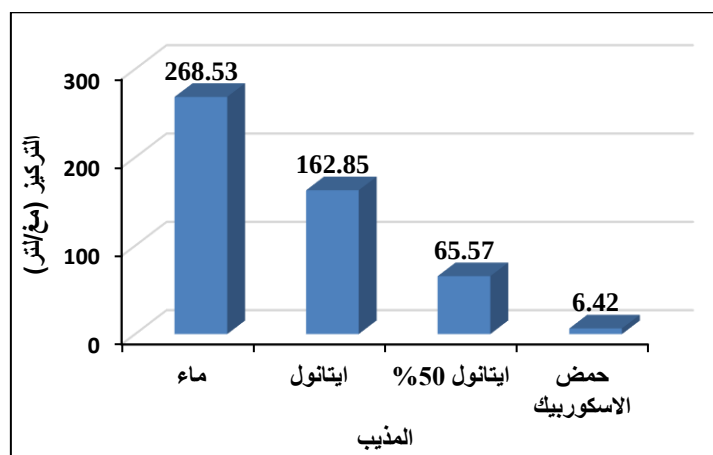
يبين الشكل (26) التركيز المثبط لـ 50% من الجذر الحر (IC_{50})، تميز مستخلص الإيتانول 50% بتركيز مثبط

منخفض (65.57 مغ/ل)، تلاه المستخلص الإيتانولي (162.85 مغ/ل) بينما كان المستخلص المائي ذا تركيز

مثبط عالٍ (268.53 مغ/ل) نتيجة انخفاض نشاطه المضاد للتأكسد. وكانت جميع المستخلصات ذات نشاط

مضاد للأكسدة أقل مقارنة بحمض الاسكوربيك (6.42 مغ/ لتر). بلغت قيمة IC_{50} للمستخلص الإيتانولي

والمائي لقشور البرتقال في إيران 70 و 75 مغ/ غ (Rasouli Ghahroudi وزملاؤه، 2017).



الشكل (26) (التركيز المثبط لـ 50% من جذر الـ DPPH)

يبين الجدول (16) النشاط المضاد للتأكسد لمستخلصات قشور البرتقال باستعمال المذيبات الثلاثة المدروسة وفق

طريقة الـ FRAP، إذ نلاحظ من الجدول وجود فروق معنوية بين المستخلصات الثلاثة الناتجة بنشاطها المضاد

للتأكسد وتغوق مستخلص إيتانول 50% تلاه المستخلص الإيتانولي ومن ثم المستخلص المائي (5.38 و 4.55

و1.47مغ/100غ). أشار **Ramful وزملاؤه (2010)** بأن النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة الـFRAP لمستخلص قشور البرتقال تراوح بين (37.6 إلى 56.7 ميكرومول/غ وزن جاف)، وكان أعلى من نشاط مستخلص قشور الليمون، تعود قدرة المركبات الفينولية على إرجاع شوارد الحديد إلى وجود اثنين أو أكثر من المجموعات الوظيفية $\text{PO}_3\text{H}_2\text{-O-}, \text{-S-}, \text{-NR}_2, \text{C=O}, \text{-COOH}, \text{-SH}, \text{-OH}$ في بنيتها (**Gülçin ، 2006**)

3-2-3- أمثلة ظروف استخلاص صبغات الكاروتينويدات من قشور البرتقال:

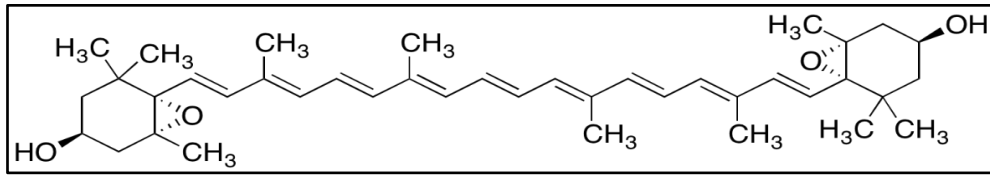
يبين الجدول (18) نتائج أمثلة ظروف استخلاص صبغة الكاروتينويد من قشور البرتقال وفق التصميم الإحصائي

المعتمد من حيث درجة الحرارة والزمن إذ طبقت 28 معاملة لكل مذيب من المذيبات المدروسة.

الجدول 18؛ تركيز صبغة الكاروتينويدات المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال المذيبات المدروسة.

رقم المعاملة	الحرارة (°م)	الزمن (دقيقة)	تركيز الكاروتينويدات (مغ/100غ)		
			الأسيتون	الإيثانول	الهكسان
1	30	90	21.99	8.84	4.48
2	50	90	13.1	12.58	4.48
3	30	150	15.03	6.85	4.06
4	50	150	13.69	2.29	4.02
5	40	120	12.58	12.45	5.28
6	40	120	13.72	11.77	5.08
7	40	120	12.52	13.8	5.25
8	30	120	16.14	6.59	4.31
9	50	120	11.822	12.44	4.79
10	40	90	11.75	10.33	4.65
11	40	150	11.47	7.63	5.34
12	40	120	11.75	11.78	5.47
13	40	120	13.12	12.79	5.59
14	40	120	13.72	12.78	5.67
15	30	90	21.89	10.59	4.26
16	50	90	14.94	11.94	5.07
17	30	150	14.69	7.58	4.2
18	50	150	17.06	8.54	4.91
19	40	120	13.57	14.33	5.17
20	40	120	13.71	11.47	6.54
21	40	120	12.5	14.3	6.2
22	30	120	17.35	7.76	5.05
23	50	120	11.65	12.77	5.54
24	40	90	13.25	11.03	5.14
25	40	150	11.74	8.28	5.46
26	40	120	15.24	12.58	6.36
27	40	120	14.36	14.4	6.49
28	40	120	14.21	12.43	5.64

أظهرت النتائج في الجدول (18) تميز الأسيتون بقدرته على استخلاص تراكيز عالية من الكاروتينويدات في جميع المعاملات، تلاه الإيثانول بينما كان التركيز الأقل للصبغة المستخلصة باستعمال الهكسان. إن التباين في تركيز الصبغة المستخلصة باستعمال المذيبات الثلاثة المدروسة عائد إلى الاختلاف بين قطبية المذيبات المستعملة وقطبية الصبغة المستخلصة (Jaime وزملاؤه، 2010). يعد كل من الليكوبين و β -كاروتين من الكاروتينويدات اللاقطبية وتستخلص بواسطة مذيبات لا قطبية، بينما الكزانثوفيلات القطبية التي تحتوي على العديد من مجاميع الهيدروكسيل الوظيفية تستخلص بواسطة المذيبات القطبية (Rivera و Canela، 2012). أوضحت العديد من الأبحاث بأن Violaxanthin هو الكاروتينويد الأساسي الموجود في قشور البرتقال (الشكل 27)، وتتراوح نسبته من 52 (Alquézar وزملاؤه، 2008) إلى 80% (Rodrigo وزملاؤه، 2004) من مجمل الكاروتينويدات الكلية ويتميز بوجود العديد من المجموعات الوظيفية القطبية، ويُستخلص بكفاءة عالية باستعمال المذيبات القطبية كإيثانول والأسيتون.

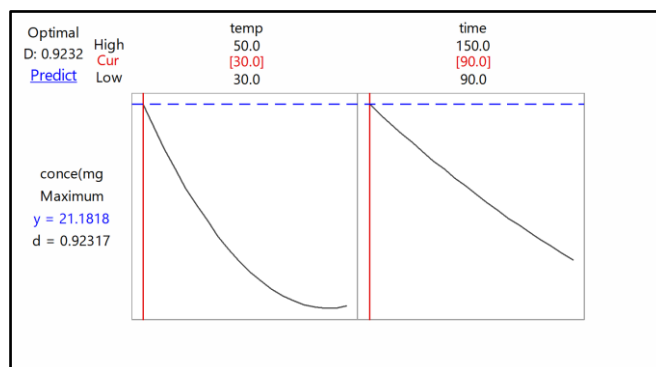


الشكل (27) (التركيب الكيميائي لكاروتينويد Violaxanthin)

توجد الكزانثوفيلات داخل الخلايا النباتية مرتبطة بالبروتينات ولاستخلاصها لابد من ترسيب البروتينات باستعمال المذيبات العضوية القطبية والتي تعمل على سحب الماء المحيط بها بتكوين روابط هيدروجينية معه ومن ثم ترسيب البروتينات وهذا يسهل بالنهاية استخلاص الكزانثوفيلات من الخلايا (Strati وزملاؤه، 2012). أما تفوق الأسيتون على الإيثانول فعائد إلى قدرة الأسيتون على اختراق الخلايا النباتية وتحرير الكاروتينويدات بصورة أفضل مقارنةً بالإيثانول، وأكدت العديد من الدراسات بأن الأسيتون هو المذيب العضوي المناسب لاستخلاص الكاروتينويدات من الأنسجة النباتية التي تحتوي على الرطوبة (Hooshmand وزملاؤه، 2017).

أظهر التحليل الإحصائي والموضح في الشكل (28) بأن الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات باستعمال الأسيتون كانت عند درجة حرارة 30م° ولمدة 90 دقيقة إذ وصل التركيز الأعظمي إلى 21.18 مغ/100 غ .

أكد **Strati و Oreopoulou (2011)** تفوق الأسيتون على الإيثانول في استخلاص الكاروتينويدات من قشور الطماطم.



الشكل (28) (الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات بالأسيتون)

نلاحظ من الجدول (19) بأن قيمة P لكل من درجة الحرارة وزمن الاستخلاص كان أصغر من 0.05 ($P < 0.05$) وهذا يدل على أنه لهذه العوامل تأثير معنوي في تركيز الصبغة المستخلصة وهناك تأثير خطي معنوي لكل من هذين المتغيرين في كمية الكاروتينات المنتجة. من جهة أخرى يبين الجدول (19) بأن قيمة P لمربع درجة الحرارة كان أصغر من 0.05 ($P < 0.05$) وهذا يدل على أن العلاقة بين مربع درجة الحرارة و الكاروتينويدات على شكل قطع مكافئ.

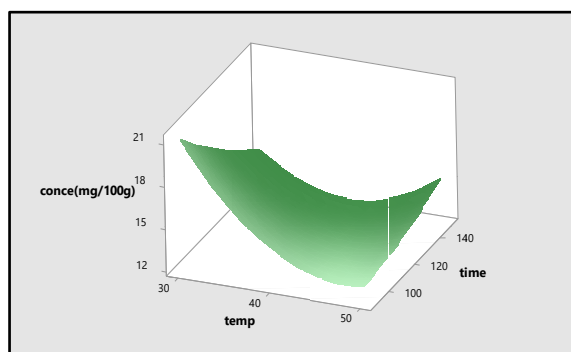
الجدول 19؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز الكاروتينويدات المستخلصة باستعمال الأسيتون.

العامل	Cof	SE Coef	T	P
الثابت	106.1	12.8	8.30	0.000
درجة الحرارة (X_1)	-3.092	0.508	-6.09	0.000
الزمن (X_2)	-0.415	0.169	-2.45	0.023
درجة حرارة × درجة حرارة (X_1^2)	0.02552	0.00584	4.37	0.000
الزمن × الزمن (X_2^2)	0.000404	0.000648	0.62	0.539
درجة الحرارة × الزمن ($X_1 \times X_2$)	0.00703	0.00164	4.29	0.000

كما يبين الجدول (19) بأن العلاقة بين درجة الحرارة والزمن معنوية أيضاً ($P < 0.05$). بلغت قيمة معامل التحديد 78.22%، أي أن العوامل المتغيرة تؤثر بنسبة 78.22% في مقدار التغير في كمية الكاروتينات المستخلصة. واعتماداً على الجدول (19) يمكن كتابة المعادلة كما يلي :

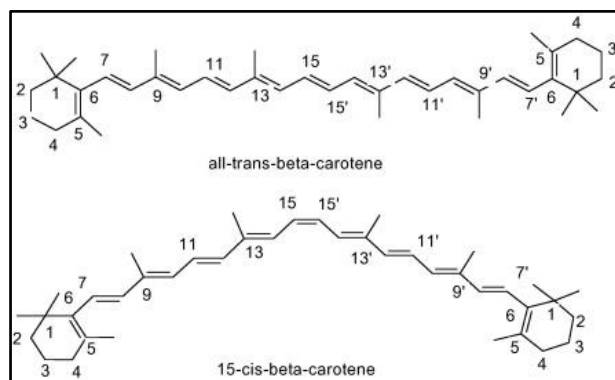
$$Y = 106.1 - 3.092 X_1 - 0.415 X_2 - 0.02552 X_1^2 - 0.000404 X_2^2 + 0.00703 X_1 X_2$$

من جهةٍ أخرى يلاحظ بأن علاقة درجة حرارة الاستخلاص والزمن في مردود الكاروتينويدات المستخلصة عند استعمال الأسيتون هي علاقة عكسية وهذا نتيجةً لقدرة الأسيتون على اختراق الخلايا النباتية بسهولة وانعكس ذلك باستخلاص أعلى تركيز من الصبغة بزمن قصير (90 دقيقة) ودرجة حرارة منخفضة (30م) (الشكل 29). إن الزمن القصير للاستخلاص الذي يعطي مردودية عالية من المادة المستخلصة هو المفضل من أجل توفير في وقت المعالجة والتقليل من تكلفة الإنتاج (Norshazila وزملاؤه، 2017).



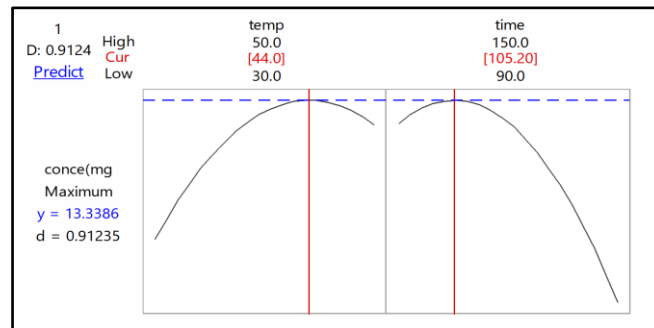
الشكل (29) تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز صبغة الكاروتينويد المستخلصة بالأسيتون

يوضح الشكل (29) بأن الاستمرار في رفع درجة حرارة الاستخلاص والزيادة في زمن الاستخلاص أدى إلى تناقص معنوي في كمية الصبغة المستخلصة وهذا يتوافق مع ما أشار إليه Wang وزملاؤه (2009) بأن الاستخلاص على درجات حرارة عالية ولمدة طويلة يؤدي إلى تدهور في الصبغة المستخلصة ، وهذا عائد إلى تحول الـ β -carotene من الشكل trans الطبيعي إلى نظائره من الشكل cis، وهذا التماكب يسبب تحول البيتاكاروتين من الأحمر البرتقالي إلى الأصفر البرتقالي الشاحب، وهذا الشكل يُعد حساساً للتأكسد أيضاً (Bechoff، 2010) الشكل (30)



الشكل (30) (الشكل المقرون والمفروق للبيتا كاروتين)

أظهر التحليل الإحصائي والموضح في الشكل (31) بأن الظروف المثلى لاستخلاص أعلى تركيز من الكاروتينويدات من قشور البرتقال باستعمال الإيتانول هي درجة حرارة 44م لمدة 105.2 دقيقة، وبلغ التركيز عند هذه الظروف (13.34مغ/100غ). سجل **El Zawawy (2015)** بأن تركيز الكاروتينويدات المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال الإيتانول 0.22 مغ/غ، وذلك عند درجة حرارة 50م لمدة 60 دقيقة. أوضح **Strati و Oreopoulou (2011)** بأن الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات من مخلفات عصر البندورة باستعمال الإيتانول كانت عند درجة حرارة 70م ولمدة 30 دقيقة. أشار **Tao وزملاؤه (2010)** بأن استخلاص أعلى تركيز من الكاروتينويدات (57.81ميكروغرام/غ) من قشور البوميلي كان عند درجة حرارة 50م ولمدة 40 دقيقة باستعمال الإيتانول. يعد الإيتانول من الكحولات قصيرة السلسلة واقتراح مذبياً مناسباً لاستخلاص الكاروتينويدات، كونه من المذيبات الآمنة القابلة للتطبيق والاستعمال في مجال الصناعات الغذائية (**Chan وزملاؤه، 2013**). أظهرت النتائج في الجدول (20) بأن رفع درجة حرارة الاستخلاص ساهم بشكل ايجابي في زيادة تركيز الصبغة المستخلصة لأن استخلاص الصبغة الموجودة داخل الخلايا النباتية والمحاطة بغشاء ذا تركيب معقد يحتاج لرفع درجة الحرارة التي تعمل على تخريب غشاء الخلية، ويحسن استخلاص الصبغة، وأوضح **Rafajlovska وزملاؤه (2007)** بأن الاستخلاص على درجات حرارة مرتفعة يسهم في زيادة الصبغة المستخلصة، ويمكن أن يكون هذا عائداً إلى دور الحرارة في تقليل لزوجة المذيب و تسرع تدفقه إلى داخل الخلايا النباتية كما تسهم في انتشار الصبغة المستخلصة بسرعة أكبر إلى وسط الاستخلاص (**Chaudhari، 2013**).



الشكل (31) (الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات بالإيتانول)

كما نلاحظ من الجدول (20) بأن قيمة P لكل من درجة الحرارة و الزمن أقل من 0.05 وبالتالي هناك تأثير خطي معنوي لكل من هذين المتغيرين في كمية الكاروتينويدات المستخلصة كما يوضح التحليل الإحصائي في

الجدول (20) بأن هناك تأثيراً معنوياً لمربع درجة الحرارة والزمن ($P < 0.05$) وأن شكل العلاقة بين كمية الكاروتينات المستخلصة ومربعات العاملين المدروسين على شكل منحنى قطع مكافئ.

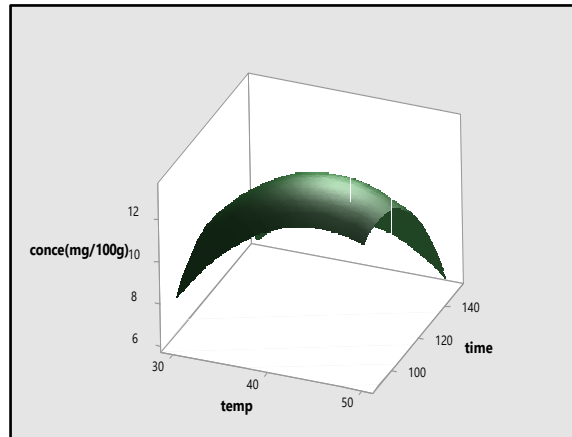
الجدول 20؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز الكاروتينويدات المستخلصة باستعمال الإيتانول.

العامل	Cof	SE Coef	T	P
الثابت	-71.1	15.5	-4.59	0.000
درجة الحرارة (X_1)	2.066	0.615	3.36	0.003
الزمن (X_2)	0.740	0.205	3.61	0.002
درجة حرارة × درجة حرارة (X_1^2)	-0.019	0.007	-2.70	0.013
الزمن × الزمن (X_2^2)	-0.0028	0.00078	-3.51	0.002
درجة الحرارة × الزمن ($X_1 \times X_2$)	-0.0036	0.00198	-1.83	0.081

كما أظهر التحليل الإحصائي بأنه لم يكن للتفاعل بين درجة الحرارة والزمن تأثير معنوي في كمية الصبغة المستخلصة ($P > 0.05$). بلغت قيمة معامل التحديد $R^2 = 72.61\%$ ، وهذا يدل على أن معادلة الانحدار للعوامل المدروسة تؤثر بنسبة 72.61% في تركيز الكاروتينويدات المستخلصة باستعمال الإيتانول وسطاً للاستخلاص واعتماداً على الجدول (20) يمكن كتابة المعادلة التي تربط بين تركيز الصبغة المستخلصة والعوامل المدروسة :

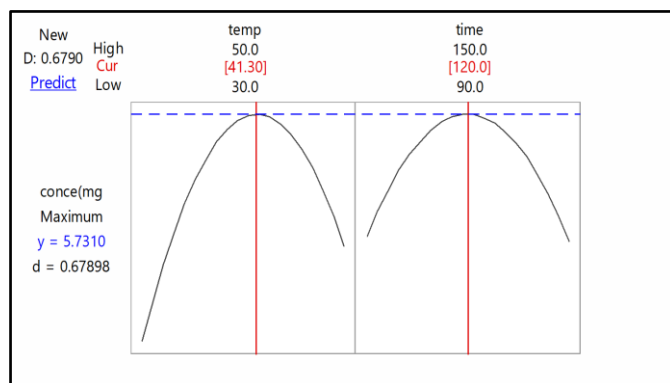
$$Y = -71.1 + 2.066 X_1 + 0.740 X_2 - 0.01911 X_1^2 - 0.002759 X_2^2 - 0.00362 X_1 X_2$$

نلاحظ من الشكل (32) بأن تركيز الصبغة المستخلصة ازداداً معنوياً بازدياد درجة الحرارة والزمن لتصل إلى أعلى تركيز عند درجة حرارة 44 م والزمن 105.2 دقيقة ثم تعود كمية الكاروتينات للانخفاض بعد ذلك لتصل إلى أدنى قيمة لها عند درجة حرارة 50 م والزمن 150 دقيقة وهذا يتوافق مع ما أشار إليه Wang وزملاؤه (2009)



الشكل (32) (تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز صبغة الكاروتينويد المستخلصة بالإيتانول)

أظهر الهكسان أقل قدرة على استخلاص الكاروتينويدات مقارنةً بالمذيبات الأخرى المدروسة، وكان أعلى تركيز من الصبغة المستخلصة عند درجة حرارة 41.3 م ولمدة 120 دقيقة، ووصل التركيز الأعظمي من الصبغة إلى 5.73 مغ/100 غ (الشكل 33).



الشكل (33) (الظروف المثلى لاستخلاص الكاروتينويدات بالهكسان)

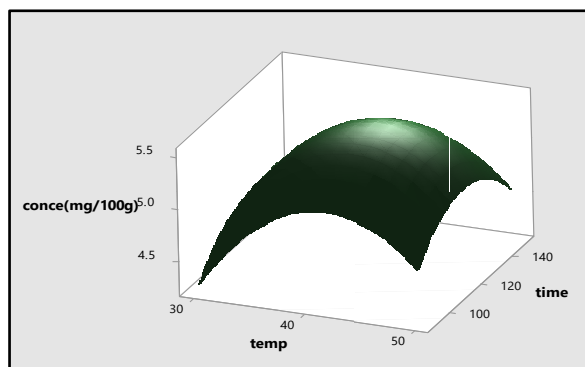
أظهر التحليل الإحصائي الموضح في الجدول (21) بأن قيمة P لكل من الحرارة والزمن أقل من 0.05 ($P < 0.05$)، وهذا يدل على أن لكل من درجة الحرارة والزمن تأثيراً معنوياً في تركيز الصبغة المستخلصة وهناك تأثير خطي معنوي لكل من هذين المتغيرين في كمية الكاروتينويدات المستخلصة. كما أظهر التحليل الإحصائي بأنه كان لمربع درجة الحرارة والزمن تأثير معنوي في تركيز الصبغة المستخلصة والعلاقة بين مربع العوامل المدروسة وتركيز الصبغة على شكل منحني. اعتماداً على الجدول (21) يمكن كتابة المعادلة التي تربط بين تركيز الكاروتينويدات والعوامل المدروسة كما يأتي:

$$Y = -106.1 + 0.37 X_1 + 0.145 X_2 - 0.0076 X_1^2 - 0.0059 X_2^2 - 0.00058 X_1 X_2$$

الجدول 21؛ تأثير العوامل المدروسة في تركيز الكاروتينويدات المستخلصة باستعمال الهكسان.

العامل	Cof	SE Coef	T	P
الثابت	-106.1	4.31	-3.74	0.001
درجة الحرارة (X_1)	0.637	0.171	3.72	0.001
الزمن (X_2)	0.1453	0.0571	2.45	0.019
درجة حرارة × درجة حرارة (X_1^2)	-0.00762	0.00197	-3.87	0.001
الزمن × الزمن (X_2^2)	-0.00597	0.000219	-2.73	0.012
الحرارة × الزمن ($X_1 \times X_2$)	-0.00058	0.000552	-0.11	0.917

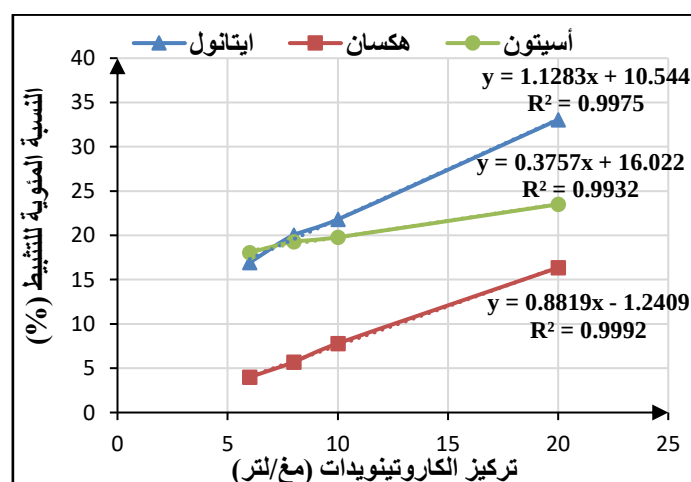
يوضح الشكل (34) بأن تركيز الصبغة المستخلصة من قشور البرتقال باستعمال الهكسان ازداد برفع درجة الحرارة وزيادة زمن الاستخلاص أيضاً ليكون أعلى تركيز عند درجة حرارة 41.3 م ولمدة 120 دقيقة، ثم يعود التركيز لينخفض برفع درجة الحرارة و زيادة الزمن.



الشكل (34) تأثير درجة الحرارة والزمن في تركيز صبغة الكاروتينويد المستخلصة بالهكسان

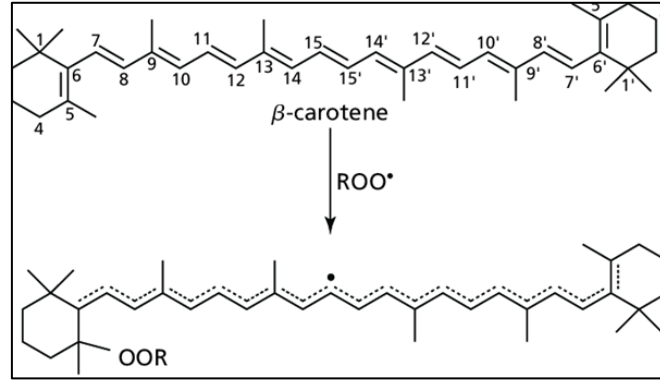
3-2-3-1- النشاط المضاد للتأكسد:

يوضح الشكل (35) النسبة المئوية للتثبيط لعدة تراكيز محضرة من المستخلصات المذيبات الثلاثة الأعلى بمحتواها من صبغة الكاروتينويدات، وسجل ازدياداً في النسبة المئوية لتثبيط جذر الـ DPPH بازدياد تركيز الصبغة المستخلصة، ووصلت النسبة المئوية للتثبيط إلى 33.05 و 16.35 و 23.5% لكل من مستخلص الإيتانول والأسيتون والهكسان على التوالي عند التركيز 20 مغ/لتر.



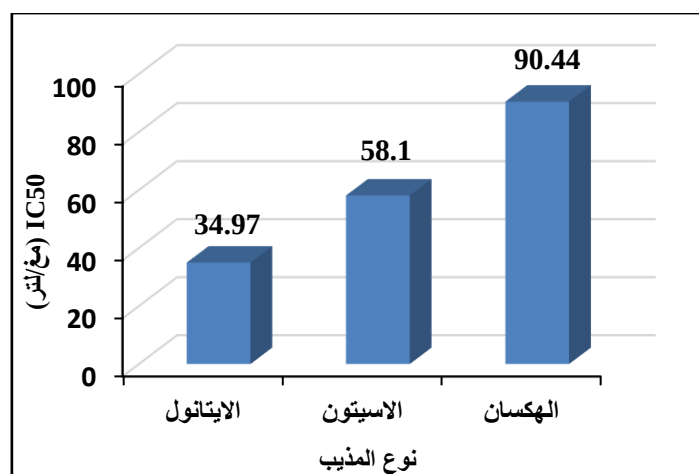
الشكل (35) النسبة المئوية لتثبيط جذر الـ DPPH لعدة تراكيز من الصبغة المستخلصة بالمذيبات الثلاثة المدروسة (

يعود النشاط الكابح للكاروتينويدات إلى قدرتها على منح الكترولون أو جذر هيدروجين إلى الجذر الحر ليتشكل جذر مستقر بالترافق غير قادر على البدء في تفاعلات أكسدة جديدة (El-Agamey و Mcgarvey ، 2008) كما هو موضح في الشكل (36).



الشكل (36) (النشاط المضاد للتأكسد للكاروتينات)

يبين الشكل (37) التركيز المثبط لـ 50% من جذر DPPH بواسطة صبغة الكاروتينويدات للمستخلصات التي أعطت أعلى تركيز من الصبغة، إذ تميزت الصبغة المستخلصة باستعمال الإيتانول بالتركيز المثبط الأقل (34.97 مغ/لتر)، وهذا يدل على نشاط مضاد للتأكسد عالٍ لها، تلتها الصبغة المستخلصة باستعمال الأسيتون (58.10 مغ/لتر) بينما كانت الصبغة المستخلصة باستعمال الهكسان ذات تركيز مثبط عالٍ (90.44 مغ/لتر) نتيجة انخفاض نشاطها المضاد للتأكسد. إن التباين في النشاط المضاد للتأكسد للمستخلصات الثلاثة المدروسة عائد إلى التباين في نوع الكاروتينويدات والمركبات المستخلصة باختلاف نوع المذيب المستعمل. إذ تتباين الكاروتينويدات في نشاطها المضاد للتأكسد حسب عدد الروابط المضاعفة ووجود المجموعات الوظيفية الفعالة في بنيتها وحسب طبيعيتها النهائية في بنيتها (حلقة أوكسجينية أو غير حلقة) (Stahl و زملاؤه، 2001) كما أشار Fu و زملاؤه (2011) بأن وجود مجموعة الإيبوكسي الطرفية الوظيفية والروابط المضاعفة المتجاورة في بنية الـ Violaxanthin يجعله قادراً على كبح بعض الجذور الحرة بصورة جيدة وأعلى مقارنة بالبيتاكاروتين واللوتين، فضلاً عن أن الإيتانول والأسيتون من المذيبات القطبية التي تعمل على استخلاص المركبات الفينولية إلى جانب الكاروتينات وهذا أدى إلى زيادة النشاط المضاد للتأكسد لمستخلصاتها (Chuyen و زملاؤه، 2017).



الشكل (37) (التركيز المثبط لـ 50% من جذر الـ DPPH)

بين الجدول (22) النشاط المضاد للتأكسد لصبغة الكاروتينويد المستخلصة باستعمال المذيبات الثلاثة المدروسة وفق طريقة الـ FRAP التي توافقت نتائجها مع نتائج طريقة الـ DPPH إذ تفوقت الصبغة المستخلصة باستعمال الإيتانول بالنشاط المضاد للتأكسد، تلتها الصبغة المستخلصة باستعمال الأسيتون (2.63 و 1.31 مغ/100 غ) على التوالي بينما لم تسجل الصبغة المستخلصة باستعمال الهكسان نشاطاً مضاداً للتأكسد وفق طريقة الحديد المرجع. إن الاختلاف في النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة الـ DPPH والـ FRAP عائد إلى الاختلاف في مبدأ الطرائق المستعملة في قياس هذا النشاط، وربما يكون عائداً إلى فقر مستخلص الهكسان بمركب Violaxanthin الذي يمتلك قدرة على إرجاع الحديد الثلاثي في مركب الفري سيانيد إلى شاردة الحديد الثنائي.

الجدول 22؛ النشاط المضاد للتأكسد لمستخلصات الكاروتينويدات باستعمال طريقة الـ FRAP.

المستخلص	إيتانول*	الأسيتون*	الهكسان*
نشاط مضاد للتأكسد (FRAP) مغ مكافئ حمض أسكوربيك /100 غ	2.63±0.07 ^a	1.31±0.01 ^b	ND

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري

Non-Detected: ND*

3-3- كبسلة المركبات الفعالة المستخلصة من قشور البرتقال:

1-3-3- كفاءة كبسلة المركبات الفعالة:

تعد كفاءة الكبسلة من المؤشرات المهمة التي تعكس مدى فعالية المواد المستعملة في تغليف المركبات الفعالة المدروسة (Margareta و Siregar ، 2019) . تؤدي المواد المستعملة في عملية الكبسلة دوراً مهماً في كفاءة الكبسلة (Akdeniz وزملاؤه، 2017) ، وتفضل عادةً المادة التي تحقق أعلى كفاءة في الكبسلة. يوضح الجدول (23) نتائج كفاءة كبسلة المركبات الفعالة المستخلصة باستعمال الكيتوزان والصمغ المدروسة. أظهرت النتائج بأن النسبة المئوية لكفاءة كبسلة المركبات الفينولية تباينت باختلاف نوع الصمغ المستعمل في الكبسلة وتراوحت بين 45.21% و 97.39% عند استعمال الصمغ العربي، وبين 63.94 و 89.27% عند استعمال صمغ كرز سرغايا وبين 65.03 و 87.06% عند استعمال صمغ كرز السويداء. التباين في كفاءة الكبسلة بين الصمغ المدروسة عائد إلى الاختلاف في الخصائص الوظيفية والفيزيا-كيميائية للصمغ التي تعتمد على التركيب الكيميائي والوزن الجزيئي وتسلسل السكريات الأحادية وموقع الروابط الغليكوزيدية أيضاً (Navarro-Flores وزملاؤه، 2020) التي تؤدي إلى تباين في التفاعل مع الكيتوزان، وهذا يتوافق أيضاً مع نتائج تقدير مجموعات الهيدروكسيل في الصمغ المدروسة الموضحة في الشكل (13) ونتائج القدرة على الاستحلاب أيضاً (الجدول 10) التي لوحظ فيها تميز الصمغ العربي بالتركيز الأعلى من مجاميع الهيدروكسيل (المواقع الفعالة للصمغ) وبقدرة استحلابية عالية مقارنةً بصمغي الكرز وهذا نتج عنه تجاذب واتحاد أفضل مع مجموعة الأمين في الكيتوزان لينتج عنه كبسولات بكفاءة كبسلة عالية. أشار Akdeniz وزملاؤه (2017) إلى أن الصمغ العربي يتميز بقدرة عالية على الاستحلاب والتثبيت والاستقرار وهذا يجعله الأكثر كفاءة في تغليف المركبات الفعالة وكبسلتها، ويمكن أن يكون هذا عائداً إلى طبيعة السكريات منخفضة الوزن الجزيئي في الصمغ العربي التي تعمل على ملء الثقوب في شبكة البوليمير المحيط بالمادة الفعالة المراد كبسلتها بشكل تام وبالتالي رفع كفاءة الكبسلة (Vasile وزملاؤه، 2017) . أوضح Mahmoud وزملاؤه (2016) بأن كفاءة كبسلة المستخلص الفينولي لقشور البرتقال وصلت إلى 97.62% عند استعمال الصمغ العربي والمالتو دكسترين.

الجدول 23؛ كفاءة كبسلة المركبات الفينولية (%) باستعمال الصمغ المختلفة.

الصمغ العربي			
نسبة إضافة الصمغ: كيتوزان			نسبة إضافة الفينولات: كيتوزان
1:3	1:2	1:1	
94.96±2.5 ^a	97.39±0.12 ^a	88.99±0.01 ^b	1:0.5
79.63±0.78 ^c	84.67±0.12 ^b	69.71±1.56 ^d	1:1
74.12±1.56 ^d	73.29±0.11 ^d	45.21±0.39 ^e	1:1.5
صمغ كرز سرغايا			
1:3	1:2	1:1	
NF	NF	89.27±0.38 ^a	1:0.5
86.23±1.56 ^a	82.11±1.17 ^b	74.40±0.39 ^c	1:1
68.61±0.78 ^d	71.92±2.34 ^c	63.94±1 ^e	1:1.5
صمغ كرز السويداء			
1:3	1:2	1:1	
NF	NF	87.06±0.39 ^a	1:0.5
79.62±0.79 ^{ab}	73.85±0.36 ^b	72.47±0.78 ^{bc}	1:1
76.05±1.67 ^b	65.03±5.3 ^{cd}	60.63±5.84 ^d	1:1.5

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري

NF: Not Formed

تشير الأحرف المختلفة إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات لكل صمغ من الصمغ المدروسة وذلك عند مستوى ثقة 95%.

تبين النتائج الموضحة في الجدول (24) كفاءة كبسلة صبغات الكاروتينويدات باستعمال الصمغ الثلاثة المدروسة. وبلغت أعلى كفاءة للكبسلة 82.48 و 73.25 و 71.03% عند استعمال صمغ كرز سرغايا والصمغ العربي وصمغ كرز السويداء على التوالي. توافقت هذه النتيجة مع نتائج الخصائص الوظيفية المدروسة للصمغ إذ سجل صمغ كرز سرغايا قدرة استحلابية جيدة وقدرة عالية على ربط الدهون، ونظراً إلى كون الكاروتينويدات فحوماً هيدروجينية غير مشبعة لها خصائص كارهة للماء، فيمكن أن تكون هناك ألفة مع صمغ الكرز فأسهم الصمغ في ربط الصبغة ومنعها من الفقد للوسط المائي في أثناء عملية الكبسلة. توافقت نتائجنا مع ما أشار إليه Hamdi Mahfoudhi و (2015b) بتفوق صمغ أشجار اللوز على الصمغ العربي في كفاءة الكبسلة عند تحضير كبسولات ميكرومترية من β -كاروتين. تقاربت نتائجنا مع ماتوصل إليه Medeiros وزملاؤه (2019) عند الكبسلة النانوية للكاروتينويدات المستخلصة من الشمام باستعمال بروتين المصل ومركز البروتين إذ بلغت كفاءة الكبسلة 58 و 77% على التوالي، ولكن عند استعمال الجيلاتين في الكبسلة كانت الكفاءة 90%، كما كانت النتائج متقاربة مع نتائج Savic Gajic وزملائه (2021) الذين أوضحوا بأن كفاءة

كبسلة للكاروتينويدات المستخلصة من قشور البرتقال بلغت 89.5% باستعمال الجينات الكالسيوم كمادة مكبسلة، بينما كانت نتائج كفاءة الكبسلة باستعمال الصمغ الثلاثة المدروسة أقل مما توصل إليه **Horuz وزملاؤه (2018)** عند كبسلة الصبغة المستخلصة من قشور البندورة باستعمال الجيلاتين كمادة مكبسلة وبطريقة الغزل الكهربائي إذ كانت كفاءة الكبسلة <90%. إن التباين في كفاءة الكبسلة عائد إلى الاختلاف في المادة الجدارية (المستعملة في الكبسلة) والطريقة المتبعة في الكبسلة والتي تؤثر في كفاءة الكبسلة.

الجدول 24؛ كفاءة كبسلة صبغات الكاروتينويدات (%) باستعمال الصمغ المختلفة.

الصمغ العربي			
نسبة إضافة الصمغ: كيتوزان			نسبة إضافة الكاروتينويدات: كيتوزان
1:3	1:2	1:1	
NF	8.06±0.1 ^b	NF	1:0.5
71.44±0.1 ^g	41.62±1.18 ^c	49.55±0.2 ^d	1:1
71.98±2.11 ^{hi}	54.67±1.48 ^e	3.63±0.71 ^a	1:1.5
72.15±0.57 ^{gh}	73.25±0.54 ⁱ	67.35±0.64 ^f	1:2
صمغ كرر سرغيا			
1:3	1:2	1:1	
28.15±0.1 ^b	NF	NF	1:0.5
50.05±0.3 ^e	45.01±0.41 ^d	40.92±0.81 ^c	1:1
76.12±2.84 ^f	46.66±0.1 ^d	22.43±2.09 ^a	1:1.5
50.43±0.1 ^e	82.48±1.4 ^g	24.08±1.5 ^a	1:2
صمغ كرر السويداء			
1:3	1:2	1:1	
12.39±0.55 ^a	NF	NF	1:0.5
56.58±0.1 ^d	NF	NF	1:1
57.44±0.1 ^d	33.74±0.7 ^c	30.90±1.27 ^b	1:1.5
69.58±0.32 ^e	71.03±1.42 ^e	34.43±0.55 ^c	1:2

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

NF: Not Formed

تشير الأحرف المختلفة إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات لكل صمغ من الصمغ المدروسة وذلك عند مستوى ثقة 95%.

أظهرت نتائج تحليل التباين (ANOVA) الموضحة في الجدول (25) بأن العوامل المدروسة (نسبة إضافة الصمغ ونسبة إضافة الفينولات) أثرت بصورة معنوية في كفاءة كبسلة المركبات المركبات الفعالة ($P < 0.05$) بالنسبة إلى الصمغ الثلاثة المدروسة. كما بينت النتائج بأن كفاءة كبسلة المركبات الفعالة (الفينولات والكاروتينويدات) ازدادت معنوياً بزيادة نسبة الصمغ المضافة، توافقت هذه النتيجة مع العديد من الدراسات السابقة (**Rajabi وزملاؤه، 2019** ; **Avadi وزملاؤه، 2010**). يمكن تفسير ذلك بأن النسب المنخفضة

من الصمغ لم تكن كافية لتتحد مع الكيتوزان وتشكل مصفوفة قوية محيطة بالمركبات الفعالة (Madene وزملاؤه، 2006)، بينما كانت نسب الإضافة الأعلى (3:1) كافية تماماً لإحداث التصالب مع الكيتوزان الموجود في الوسط وتحقيق إحاطة كاملة بالمادة الهدف (المستخلص الفينولي ومستخلص الصبغة) وهذا أدى إلى ارتفاع في كفاءة الكبسلة.

أوضحت النتائج في الجدول (25) بأن نسبة إضافة المركب الفعال (الفينولات والكاروتينويدات) أثرت معنوياً في كفاءة الكبسلة ($P < 0.05$)، واختلفت طريقة التأثير باختلاف نوع المركب الفعال المكبس إذ لوحظ بأن زيادة نسبة المستخلص الفينولي المضاف أدى إلى انخفاض في كفاءة الكبسلة. يمكن أن يعزى ذلك بأن تشكل الروابط الهيدروجينية بين مجموعات OH في المركبات الفينولية ومجموعات OH الموجودة في الكيتوزان يكون بالحد الأقصى عند نسب الإضافة المنخفضة. كما أن الزيادة في نسبة المستخلص المضاف يؤدي إلى زيادة في كثافة المحلول ويؤدي إلى انخفاض في قدرة المواد الجدارية على الارتباط بالمستخلص الفينولي. توافقت نتائجنا مع ماتوصل إليه Silva-Buzanello وزملاؤه (2016) الذين سجلوا كفاءة كبسلة عالية للكرمين عند إضافته بنسب منخفضة لتتخضع الكفاءة مع رفع النسب المضافة، كما توافقت نتائجنا أيضاً مع نتائج Rajabi وزملائه (2019) الذين أشاروا إلى أن كفاءة كبسلة الزعفران انخفضت بزيادة نسبة المادة اللب (الزعفران) إلى المادة الجدارية (الكيتوزان والصمغ العربي) لأن المادة الجدارية (الكيتوزان والصمغ) لم تكن كافية للإحاطة بالمادة المكبسلة.

الجدول 25؛ تحليل التباين لكفاءة كبسلة المركبات الفعالة باستعمال الصمغ المدروسة.

المركبات الفينولية									
كيتوزان - صمغ السويداء			كيتوزان - صمغ سرغايا			كيتوزان - صمغ عربي			مصدر التباين
P	MS	Df	P	MS	Df	P	MS	Df	
0.028	113.45	2	<.001	86.57	2	<.001	519.64	2	نسبة الصمغ
0.010	228.12	1	<.001	488.19	1	<.001	1305.39	2	نسبة الفينولات
0.538	10.04	2	0.021	17.757	2	<.001	87.39	4	الفينولات × الصمغ
صبغة الكاروتينويد									
<.001	987.53	2	<.001	1738.89	2	<.001	1506	2	نسبة الصمغ
<.001	911.07	1	<.001	81.37	2	<.001	1641	2	نسبة الصبغة
<.001	302.46	2	<.001	760.55	4	<.001	760.1	4	الصبغة × الصمغ

بالمقابل كان لزيادة نسبة الصبغة المضافة التأثير الإيجابي في كفاءة الكبسلة على عكس الفينولات ويمكن أن يكون هذا عائد إلى أن تركيز الكاروتينويدات كان أقل مقارنةً مع تركيز الفينولات في المستخلص المستعمل في الكبسلة، وبالتالي فإن الزمر الوظيفية في المواد المستعملة في عملية الكبسلة لم يحدث لها اشباع عند النسب المنخفضة المضافة، وكانت قادرة على الإحاطة بالكاروتينويدات بكفاءة عالية وصولاً إلى النسبة الأعلى المضافة توافقت هذه النتيجة مع نتائج **Lestari وزملاؤه (2020)**.

3-3-2- حجم الكبسولات:

نلاحظ من النتائج الموضحة في الجدول (26) بأن طريقة الهلام الأيوني المتبعة في العمل باستعمال الكيتوزان والصمغ الثلاثة المدروسة نجحت في كبسلة المركبات الفينولية وبأبعاد نانومترية (>100 نانومتر). تراوح متوسط أبعاد الكبسولات بين 30 و 77.5 نانومتر عند استعمال الكيتوزان والصمغ العربي وبين 40 و 70 نانومتر عند استعمال الكيتوزان وصمغ كرز سرغايا وعند استعمال الكيتوزان وصمغ كرز السويداء تراوحت الأبعاد بين 44 و 95 نانومتر. أشار **Hasani و Hasani (2018)** بأن كبسلة الزيت العطري للزعتر باستعمال الصمغ العربي والكيتوزان أعطى كبسولات وترواحت أبعادها بين 385.2 و 756.1 نانومتر. الاختلاف عن نتائج دراستنا عائد إلى الاختلاف في الحجم والوزن الجزيئي للمادة الفعالة، وتركيز المادة المُكبسلة وتركيب وطبيعة المادة المُكبسلة، ونسبة إضافتها التي تؤثر في حجم الكبسولات المنتجة وفق طريقة الهلام الأيوني (**Wang و Gan ، 2007**).

كما أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (26) عدم تشكل كبسولات من المركبات الفينولية عند استعمال صمغي الكرز وإضافتهما بنسبة 1:2 و 1:3 و إضافة المستخلص الفينولي بنسبة 1:0.5 ويمكن أن يكون هذا عائداً إلى أن هذه النسب من الصمغ أدت إلى زيادة في اللزوجة، وخفضت من نشاط المجموعات الوظيفية النشطة ومنعت الاتحاد وتكوين روابط بين مجموعات الهيدروكسيل في الصمغ ومجموعة الأمين في الكيتوزان (**Kaur وزملاؤه، 2015**).

الجدول 26؛ حجم كبسولات المركبات الفينولية (نانومتر) باستعمال الصمغ المدروسة.

الصمغ العربي			
نسبة إضافة الصمغ: كيتوزان			نسبة إضافة الفينولات: كيتوزان
1:3	1:2	1:1	
35±1.41 ^{de}	30±4.25 ^e	37±1.83 ^{cd}	1:0.5
30±1.41 ^e	50±7.07 ^b	46±1.42 ^{bc}	1:1
39.5±4.95 ^{cd}	77.5±4.24 ^a	75±2.83 ^a	1:1.5
صمغ كرز سرغايا			
1:3	1:2	1:1	
NF	NF	70±1.41 ^e	1:0.5
41±1.41 ^a	40±1.71 ^a	52.5±3.53 ^b	1:1
52±3.53 ^c	60±1.42 ^d	46±1.41 ^b	1:1.5
صمغ كرز السويداء			
1:3	1:2	1:1	
NF	NF	95±7.07 ^d	1:0.5
50±5 ^{ab}	55±7 ^{ab}	70±1.36 ^c	1:1
44±1.41 ^a	70±8.5 ^c	60±3.4 ^{bc}	1:1.5

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري

NF: Not Formed

تشير الأحرف المختلفة إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات لكل صمغ من الصمغ المدروسة وذلك عند مستوى ثقة 95%.

أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (27) بأن جميع الصمغ المستعملة في عملية كبسلة صبغة الكاروتينويد حققت أبعاداً نانومترية، وتراوح متوسط أبعاد الكبسولات بين 41 و 257 نانومتر عند استعمال الصمغ العربي في الكبسلة وبين 34 و 252 نانومتر عند استعمال صمغ كرز سرغايا وبين 55 و 205 نانومتر عند استعمال صمغ كرز السويداء. أبعاد الكبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان والصمغ الثلاث المدروسة أصغر من الكبسولات المحضرة من قبل **Thamaket و Raviyan (2015)** باستعمال الكيتوزان وثلاثي فوسفات الصوديوم التي وصلت إلى 317 نانومتر. وأصغر من كبسولات صبغة الكاروتينويد المستخلصة من قشور البندورة والمحضرة من قبل **İnanç Horuz و Belibağlı (2019)**.

كما نلاحظ من الجدول (27) عدم تشكل كبسولات لصبغة الكاروتينويد عند إضافة الصمغ بنسب منخفضة، ويمكن أن يكون هذا عائداً إلى عدم كفاية النسب المنخفضة من الصمغ للإسهام في تشكيل الكبسولة.

الجدول 27؛ حجم كبسولات صبغة الكاروتينويد (نانومتر) باستعمال الصمغ المدروسة.

الصمغ العربي			
نسبة إضافة الصمغ: كيتوزان			نسبة إضافة الكاروتينويدات: كيتوزان
1:3	1:2	1:1	
NF	72.5±3.53 ^d	NF	1:0.5
45±1.4 ^{ab}	43.5±2.54 ^{ab}	41±1.4 ^a	1:1
205±7.07 ^g	146±4.95 ^f	51±2.2 ^b	1:1.5
257±2.12 ^h	97±4.24 ^e	64±1.41 ^c	1:2
صمغ كرر سرغايا			
1:3	1:2	1:1	
82.5±0.1 ^e	NF	NF	1:0.5
50±0.41 ^{bc}	47±0.81 ^{bc}	46.5±0.1 ^b	1:1
155±1.4 ^f	72.5±2.09 ^d	34±0.3 ^a	1:1.5
252.5±1.5 ^g	85±2.84 ^f	53±0.1 ^e	1:2
صمغ كرر السويداء			
1:3	1:2	1:1	
62.5±3.35 ^b	NF	NF	1:0.5
105±5 ^e	NF	NF	1:1
106±3 ^e	75±7 ^c	57.5±3.35 ^{ab}	1:1.5
205±7.07 ^f	81±2.12 ^d	55±7.5 ^a	1:2

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري

NF: Not Formed

تشير الأحرف المختلفة إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات لكل صمغ من الصمغ المدروسة وذلك عند مستوى ثقة 95%.

أظهر التحليل الإحصائي الموضح في الجدول (28) بأن حجم الكبسولات المركبات الفعالة المتشكلة تأثر معنوياً

بنسبة إضافة الصمغ، ونسبة إضافة الفينولات والتفاعل بينهما ($P < 0.05$).

بينت النتائج انخفاضاً معنوياً في حجم كبسولات المركبات الفينولية المتشكلة بزيادة نسب الصمغ الثلاثة

المدرسة وهذا عائد إلى أن نسب الإضافة المنخفضة من الصمغ لم تكن كافية لترتبط مع الكيتوزان وتشكل قشرة

كاملة تحيط بالمستخلص الفينولي، ومع ازدياد نسبة الصمغ المضافة، وتوفر مواقع الارتباط الفعالة الكافية لترتبط

مع الكيتوزان وبشدة تكونت الكبسولات المغلفة بصورة كاملة وجيدة لتحيط بالمستخلص الفعال، وانعكس ذلك بحجم

منخفض للكبسولات الناتجة (Wang و Dong ، 2016 ، Avadi وزملاؤه، 2010). توافقت هذه النتائج مع

ما أشار إليه Vahidmoghdam وزملاؤه (2019) الذين لاحظوا انخفاضاً في حجم كبسولات زيت السمك

النانومترية بزيادة النسبة المضافة من الصمغ العربي المستعمل في الكبسلة.

من جهةٍ أخرى، أظهر التحليل الإحصائي بأن زيادة نسبة إضافة الصمغ نتج عنه زيادة في حجم كبسولات صبغة الكاروتينويد، وهذا عائد إلى أن الزيادة في كمية الصمغ أدت إلى حدوث تجمع والتصاق الكبسولات مع بعضها في الوسط (Moradi وAnarjan، 2019).

كما أظهر التحليل الإحصائي بأن الزيادة في نسبة إضافة المركبات الفعالة (الفينولات وصبغة الكاروتينويد) أدى إلى زيادة في حجم الكبسولات وهذا عائد إلى الزيادة في كثافة المركبات الفعالة المرتبطة مع الكيتوزان فنتج عنه زيادة في حجم الكبسولات الناتجة (Kosaraju وZhang، 2007) أوضح Akdeniz وزملاؤه (2017) بأنه بزيادة نسبة إضافة المادة الفعالة المُكبسلة (النواة) تصبح المواد الجدارية غير كافية لتحيط بها إحاطة كاملة فتقترب الكبسولات من بعضها البعض وتلتحم فينتج عنه زيادة في الحجم. توافقت هذه النتيجة مع ماتوصل إليه Hu وزملاؤه (2008) الذين أشاروا إلى أن هناك علاقة خطية إيجابية بين الزيادة في تركيز مركب الكاتشين الفينولي المضاف للكيتوزان وحجم الكبسولات الناتجة وسجل Paula وزملاؤه (2010) بأن الزيادة في نسبة الزيت العطري المضاف أسهم في زيادة حجم الكبسولات الناتجة أيضاً.

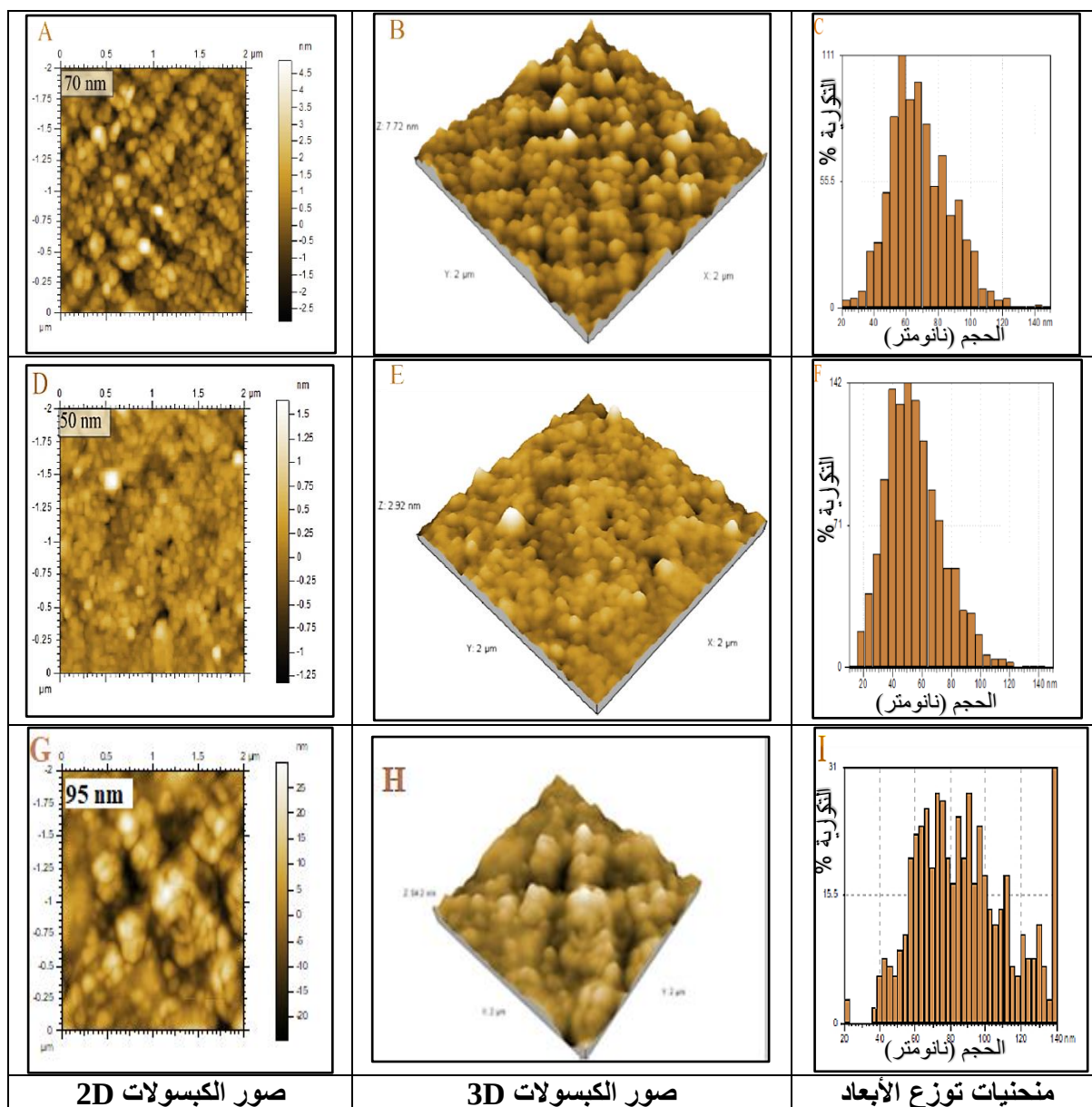
الجدول 28؛ تحليل التباين لحجم كبسولات المركبات الفعالة باستعمال الصمغ المدروسة.

المركبات الفينولية								
مصدر التباين			كيتوزان - صمغ عربي			كيتوزان - صمغ سرغايا		
	P	MS	Df		P	MS	Df	
نسبة الصمغ	<.001	654.39	2		0.042	16.33	2	
نسبة الفينولات	<.001	1427.72	2		<.001	216.75	1	
الفينولات × الصمغ	<.001	261.64	4		<.001	189	2	
صبغة الكاروتينويد								
نسبة الصمغ	<.001	21110.72	2		0.005	19356.5	2	
نسبة الفينولات	<.001	17686.06	2		<.001	10133.17	2	
الكاروتينويد × الصمغ	<.001	6283.89	4		<.001	5649.67	2	

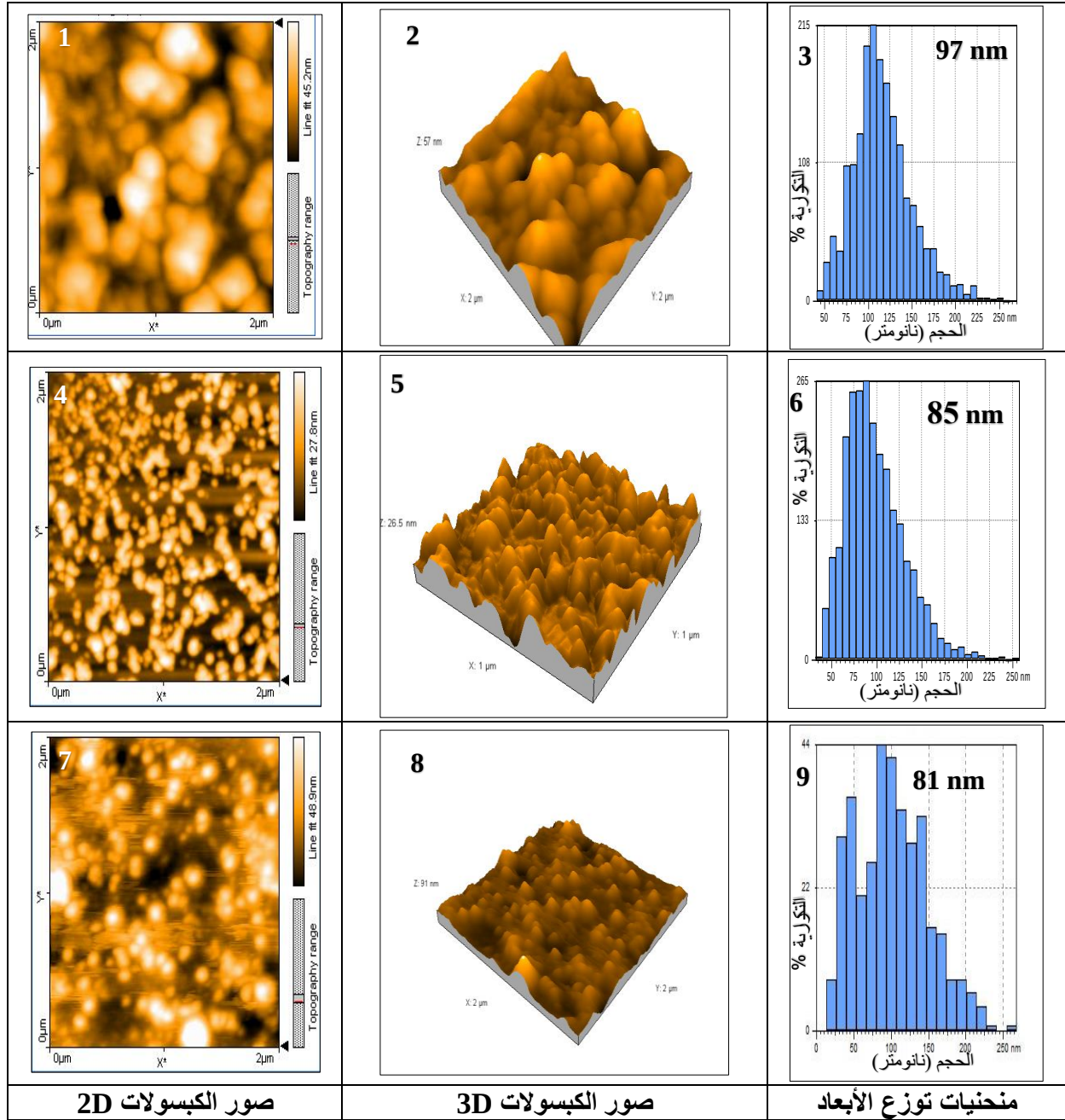
سُجل علاقة ارتباط عكسية بين كفاءة كبسلة المركبات الفينولية وحجم الكبسولات الناتجة، وبلغت قيمة معامل الارتباط (r): -0.60 و-0.47 و-0.36 وذلك عند استعمال الصمغ العربي وصمغ كرز السويداء وصمغ كرز سرغايا في الكبسلة على التوالي. وهذا يدل على أنه كلما صغر الحجم تزداد مساحة السطح الفعال للكبسولات، وبالتالي توفر مواقع ارتباط فعالة للفينولات فترتفع كفاءة الكبسلة توافقت هذه النتيجة مع نتائج Akcicek وزملاؤه (2021) عند كبسلة مستخلص مخلفات عصر الزيتون.

بينما كان الارتباط بين حجم كبسولات صبغة الكاروتينويد وكفاءة الكبسلة إيجابية وجيدة وبلغت قيمة معامل الارتباط (r): 0.45 و 0.38 و 0.68 عند استعمال الصمغ العربي وصمغ كرز سرغايا وصمغ كرز السويداء ومنه نستنتج بأنه زيادة حجم الكبسولات كان ناتجاً عن زيادة كمية الصبغة المحتجزة داخل الكبسولة وارتفاع في الوزن الجزيئي للكاروتينويدات مقارنةً بالفينولات وانعكس ذلك في قيمة مرتفعة لكفاءة الكبسلة.

أظهرت صور الـ AFM لكبسولات المركبات الفعالة والموضحة في الشكل (38) والشكل (39) بأن جميع الكبسولات المتشكلة ذات شكل كروي تقريباً ومتجانسة، تقاربت نتائجنا من نتائج بعض الدراسات السابقة (Cavalu وزملاؤه، 2018 ; Esquivel وزملاؤه، 2015). كما كانت منحنيات توزيع الأبعاد للكبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان والصمغ العربي وصمغ كرز سرغايا ضيقة، وهذا يدل على تجانس في حجم الكبسولات الناتجة بينما كان منحنى توزيع الأبعاد للكبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان وصمغ كرز السويداء أوسع وأعرض، وهذا يدل على تكون الكبسولات بأحجام متباينة وغير موحدة في الحجم.



الشكل (38) صور مجهر القوة الذرية ومنحنيات توزيع الأبعاد لكبسولات المركبات الفينولية الأعلى بكفاءة الكبسلة (A، B، C) كبسولات صمغ كرز سرغايا (D، E، F) كبسولات الصمغ العربي (G، H، I) كبسولات صمغ كرز (السوداء)

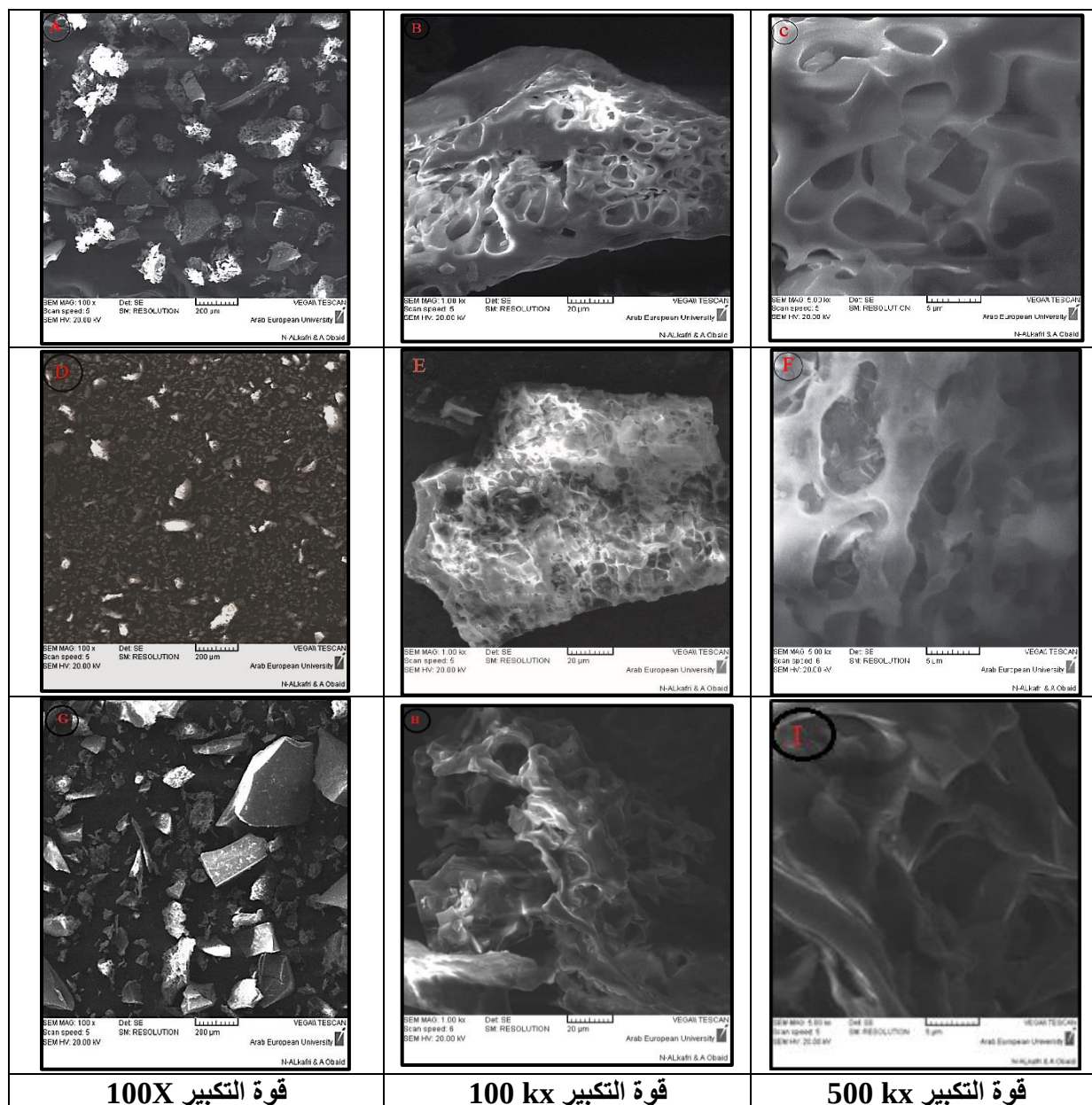


الشكل (39) (صور مجهر القوة الذرية لكبسولات صبغة الكاروتينويد الأعلى بكفاءة الكبسلة (1،2،3 كبسولات الصمغ العربي-4،5،6 كبسولات صمغ كرز سرغايا-7،8،9 كبسولات صمغ كرز السويداء))

3-3-3-بنية السطح الخارجي لكبسولات المركبات الفعالة:

تقدم صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) معلومات مباشرة عن حجم البنية وطبيعتها أو الخصائص الهيكلية للجسيمات المشكلة. توضح الصور في الشكل (40 و41) صور المجهر الإلكتروني الماسح لكبسولات المركبات الفعالة المجففة المحضرة باستعمال الكيتوزان والصمغ الثلاثة المدروسة. نلاحظ من الصور بأن الكبسولات ظهرت ظهوراً غير منتظم كقطع الزجاج المكسور (شظايا) مع وجود نسبة كبيرة من المسام

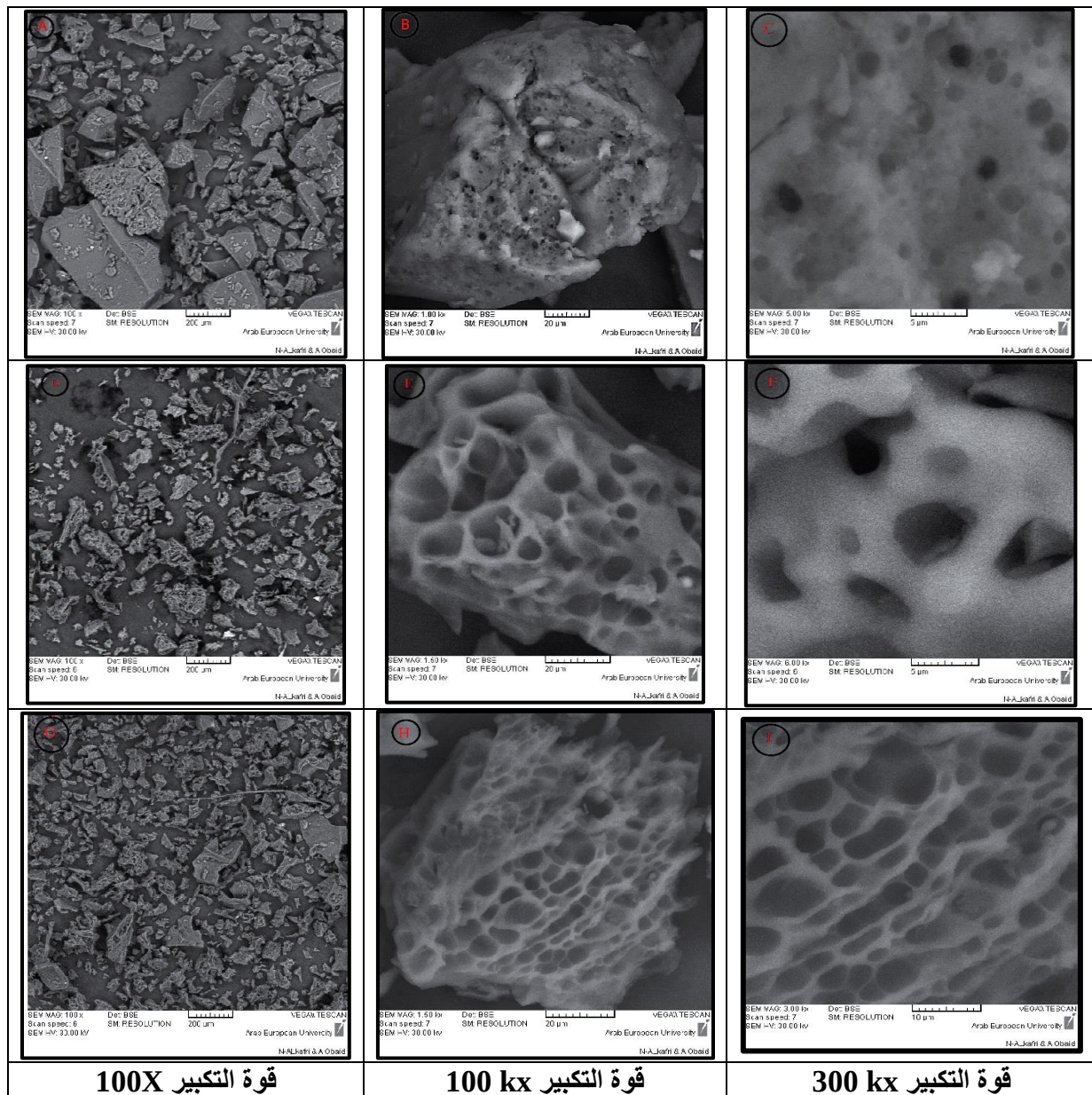
على السطح، ويعزى ذلك إلى تأثير عملية التجفيد في بنية الكبسولات الناتجة (Hussain وزملاؤه، 2018). توافقت النتائج مع ماتوصل إليه Tavares وزملاؤه (2019) الذين أكدوا بأن البنية غير المنتظمة والمسامية كانت السمة الرئيسية لمستخلص الثوم المكبسلة باستعمال الكيتوزان والصمغ العربي الذي حصل عليه بعملية التجفيد.



الشكل (40) صور المجهر الإلكتروني الماسح لكبسولات المركبات الفينولية : (C,B,A) كبسولات الكيتوزان و صمغ كرز سرغايا (F,E,D) كبسولات الكيتوزان و الصمغ العربي ، (I,H,G) كبسولات الكيتوزان و صمغ كرز السويداء

أظهرت صور المجهر الإلكتروني للصبغة المكبسلة باستعمال الكيتوزان والصمغ المدروسة بنية مسامية وإسفنجية أيضاً. توافقت هذه النتائج مع ما وجدته Shahgholian و Rajabzadeh (2016)، كما توافقت هذه

النتيجة مع ما ذكره Kuck و Noreña (2016) حيث أشارا إلى تغير في بنية الكبسولات نتيجة عملية التجفيد المطبقة عليها. لاحظ Nunes و Mercadante (2007) البنية غير المتجانسة لصبغة الليكوبين المكبسلة عند تطبيق عملية التجفيد مقارنةً بالشكل المنتظم الناتج عن طريقة التجفيد بالرداذ. كما لوحظ زيادة في حجم الكبسولات بعد عملية التجفيد، وهذا ما أكدت عليه العديد من الدراسات السابقة، ويعزى ذلك إلى حدوث تجمعات بين الجسيمات الناتجة التي تنشأ عن طريق الروابط الهيدروجينية داخل الجزيئات وبين الجزيئات أيضاً (Klinkesorn وزملاؤه، 2005 ; El و Ilyasoglu ، 2014).



الشكل (41) (صور المجهر الإلكتروني الماسح لكبسولات صبغة الكاروتينويدات (A,B,C) : كبسولات الكيتوزان و الصمغ العربي (D,E,F) كبسولات الكيتوزان وصمغ كرز سرغايا، (G,H,I) كبسولات الكيتوزان وصمغ كرز السويداء)

4-3-3-أطياف FTIR للمركبات الفعالة المكبسة:

استعمل تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء للتأكد من حدوث الارتباطات بين المواد المستعملة في الكبسلة (الكيتوزان والصمغ الثلاثة) المغلفة للمركبات الفعالة ولمعرفة المجموعات الوظيفية التي شاركت فعلياً في عملية الكبسلة (الشكل 42، 43).

أظهر طيف الكيتوزان العصابات الآتية :

- قمة عند طول موجة 3362.28 سم⁻¹ ناتجة عن تواتر امتطاطية الرابطة O-H و الرابطة N-H في زمرة الأمين الأولية والأميد الثانوية (Yu وزملاؤه، 1999).
- عصابة الامتصاص عند 2880.17 سم⁻¹ وهذا عائد إلى الامتطاط اللاتناظري لمجموعة CH.
- قمة عند طول موجة 1652.7 سم⁻¹ نتيجة تواتر امتطاط الرابطة C=O في زمرة الأميد الأولية في وحدة الأستيل (-CONH₂).
- عصابة امتصاص عند 1423.21 سم⁻¹ ناتج عن تواتر امتطاط الرابطة C-N في زمرة الأمين الأولية.
- قمة امتصاص عند طول موجة 1068.37 سم⁻¹ عائدة إلى امتطاط زمرة (C-O) مترافقة مع حالات اهتزاز نمطية لبنية السكار في الكيتوزان. (Tan وزملاؤه، 2016).

أما أطياف الكبسولات النانوية للمركبات الفينولية باستعمال الكيتوزان والصمغ المدروسة فقد لوحظ فيها ما يأتي:

- انزياح للقمة 3362.28 سم⁻¹ في الكيتوزان إلى 3438.46 و 3399.89 و 3418.17 سم⁻¹ في كل من كبسولات صمغ سرغايا والسويداء والصمغ العربي على التوالي وهذا عائد إلى حدوث ارتباط بين مجموعات الهيدروكسيل الحرة في الكيتوزان ومجموعات الهيدروكسيل في المركبات الفينولية وهذا يتوافق مع نتائج (Rachtanapun وزملاؤه، 2021).

- انزياح للقمة 2880.17 في الكيتوزان إلى 2906.2 و 2923.56 و 2928.38 سم⁻¹ في كل من كبسولات صمغ كرز سرغايا والسويداء والصمغ العربي على التوالي، وهذا يؤكد حدوث ارتباط بين الكيتوزان والمركبات الفينولية توافقت هذه النتيجة مع ما أشار إليه (De Oliveira وزملاؤه، 2018).

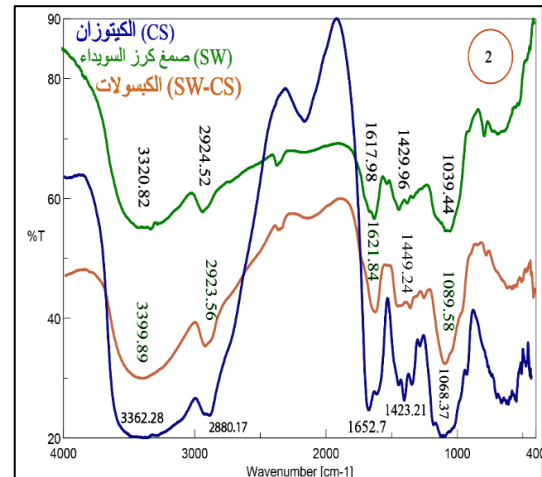
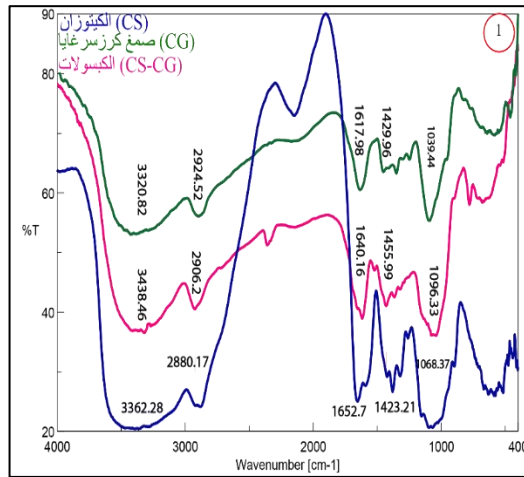
- سُجل تغيرات في منطقة الكربونيل -أميد، إذ نلاحظ انزياح للقمة 1652.7 في الكيتوزان والقمة 1617.98 و1652.7 سم⁻¹ في صمغ الكرز والصمغ العربي على التوالي إلى 1640.16 و1612.84 و1617.02 سم⁻¹ في كبسولاتها الناتجة كما حدث انزياح للقمة عند طول موجة 1429.96 و 1427.04 سم⁻¹ إلى 1455.99 و1449.29 و1418.39 سم⁻¹.

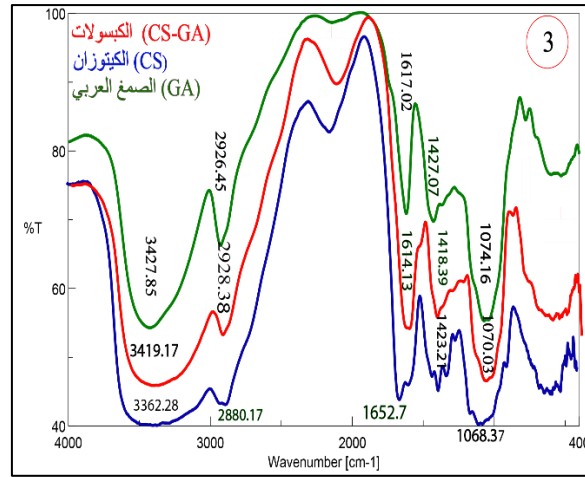
تؤكد التغيرات في أطياف FTIR على حدوث ارتباط بين الكيتوزان والمركبات الفينولية وتجاذب كهربي بين المجموعات الوظيفية ذات الشحنة السالبة في الصمغ والمجموعات الموجبة للكيتوزان (NH_3^+) وهذا ما أكدت

عليه العديد من الدراسات السابقة (Tan وزملاؤه، 2016 ; Tavares وزملاؤه، 2019)

الجدول 29؛ الزمر الوظيفية لكبسولات المركبات الفينولية والمواد المستعملة في عملية الكبسلة

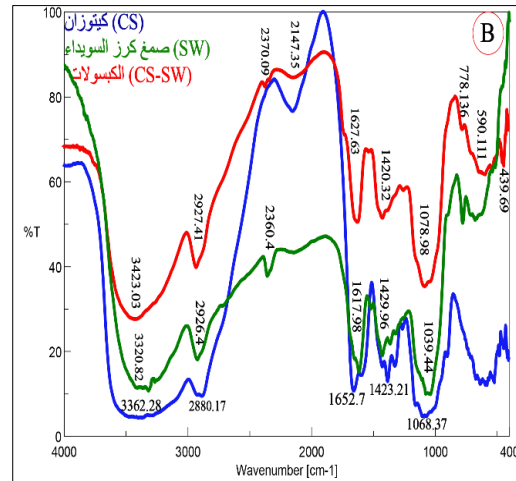
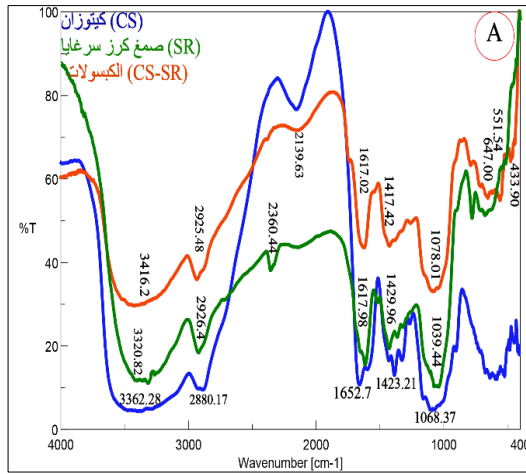
الزمرة الوظيفية	قبل الكبسلة			بعد الكبسلة		
	الكيتوزان			الكبسولات		
	سرغايا	السويداء	العربي	سرغايا	السويداء	العربي
N-H و O-H	3362.28	3427.85	3320.82	3438.46	3399.89	3418.17
CH	2880.17	2924.52	2926.45	2906.2	2923.56	2928.38
C=O	1652.7	1617.02 1427.07	1617.98 1429.96	1640.16	1612.84	1617.02
C-N	1423.21	-	-	1455.99	1449.29	1418.39
C-O	1068.37	1074.16	1039.44	-	-	-
C-C-O C-O-C	-	781.99	780.06	-	-	-

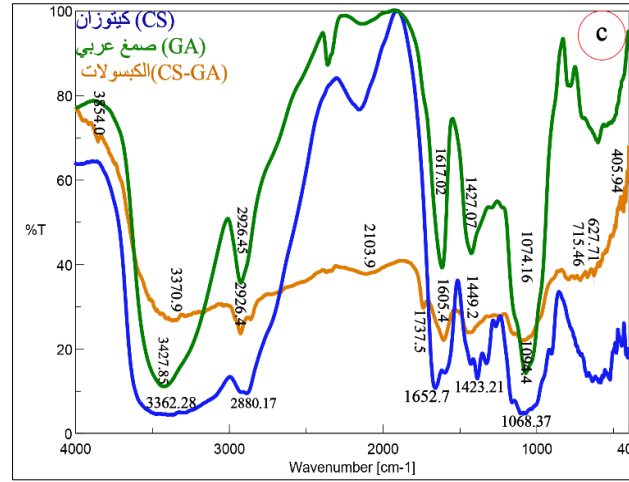




الشكل (42) مخططات الـ FTIR لكبسولات المركبات الفينولية والمواد الداخلة في عملية الكبسلة

كما أكدت مخططات الـ FTIR لكبسولات الكاروتينويدات الموضحة في الشكل (43) التجاذب الكهروإي بين المجموعات الوظيفية ذات الشحنة السالبة في الصمغ والمجموعات الموجبة للكيروزان (NH_3^+) وذلك من خلال انزياح لل قمة 1617.98 و 1652.7 سم⁻¹ في صمغ الكرز والصمغ العربي على التوالي إلى 1627 و 1617.02 سم⁻¹ في كبسولاتها الناتجة كما حدث انزياح للقمم عند طول موجة 1429.96 و 1427.04 سم⁻¹ إلى 1420.32 و 1417.42 و 1449.2 سم⁻¹.





الشكل (43) مخططات الـ FTIR لكبسولات صبغة الكاروتينويدات والمواد الداخلة في عملية الكبسلة)

3-3-5-النشاط المضاد للتأكسد للمركبات الفعالة المكبسلة:

تبين النتائج الموضحة في الجدول (30) النشاط المضاد للأكسدة للمركبات الفعالة المكبسلة باستعمال الصمغ الثلاثة المدروسة و المقاس بطريقة الـ DPPH والـ FRAP.

نلاحظ من الجدول (30) بأن النسبة المئوية لتثبيط جذر الـ DPPH كانت الأعلى لكبسولات المركبات الفعالة المكبسلة باستعمال الصمغ العربي تلاها كبسولات صمغ كرز سرغايا وصمغ كرز السويداء. بلغت النسبة المئوية للتثبيط في كبسولات المستخلص الفينولي 45.65 و 20.4 و 18.05 % على التوالي، وفي كبسولات صبغة الكاروتينويدات 39.9 و 22.1 و 18.3 على التوالي. كما كانت قيمة النشاط المضاد للتأكسد وفق طريقة الـ FRAP 4.9 و 3.94 و 2.57 مغ مكافئ حمض أسكوربيك /100 غ لكل من كبسولات الصمغ العربي وكبسولات صمغ كرز سرغايا والسويداء، بينما لم تسجل الصبغة المكبسلة باستعمال الصمغ المدروسة أي نشاط مضاد للتأكسد وفق هذه الطريقة. ويمكن تفسير سلوك الصبغة المكبسلة المختلفة وفق طريقتي النشاط المضاد للتأكسد المدروستين إلى أن مستخلص الصبغة يضم عدة أنواع من الكاروتينويدات التي سيكون لها معدلات تحرر مختلفة من كل منظومة نانوية متشكلة وبالتالي ستتفاعل وستؤثر في النشاط المضاد للتأكسد بطرائق مختلفة (Pereira وزملاؤه، 2018). ويشير انخفاض النشاط المضاد للتأكسد للمركبات الفعالة مقارنةً بغير المكبسلة إلى أن المركبات الفعالة قد حُجزت واحتُفظ بها داخل الكبسولات المتشكلة، والتي ستتحرر خلال أزمنا مختلفة، وهذا هو الهدف الأساسي من عملية الكبسلة (Nallamuthu وزملاؤه، 2015). كما أن المركبات

الفعالة لم يحدث لها كبسلة بشكل كامل وتم التخلص من الجزء غير المكبس مع الجزء الطافي المزال بعملية الطرد المركزي عند فصل الكبسولات الناتجة. حسب النتائج الموضحة في الجدول (30) كان لكل الصمغ المدروسة قدرة على تثبيط جذر الـ DPPH وأوضح Ghahfarokhi وزملاؤه (2016) بأن الكيتوزان يمتلك قدرة على التثبيط أيضاً الناتج عن وجود مجموعات الهيدروكسيل والأمين في بنيته، ولكن نتيجة ارتباط المجموعات الوظيفية في الكيتوزان مع المجموعات الوظيفية في الصمغ لتكوين الكبسولة تسبب في انخفاض النشاط المضاد للتأكسد أيضاً. توافقت هذه النتائج مع ما أشار إليه Nallamuthu وزملاؤه (2015) الذين سجلوا انخفاضاً في النشاط المضاد للتأكسد لحمض الكلورجينك المكبس باستعمال الكيتوزان وثلاثي فوسفات الصوديوم. كما لاحظ Hussein وزملاؤه (2017) بأن النشاط المضاد للتأكسد لزيت إكليل الجبل غير المكبس أعلى من الزيت المكبس باستعمال الكيتوزان وألجينات الصوديوم وكربوكسي ميثيل السيللوز. كما سجل Tavares وزملاؤه (2019) انخفاضاً في النشاط المضاد للتأكسد لمستخلص الثوم المكبس مقارنةً بغير المكبس، وعزي السبب إلى أن المستخلص لم يحدث له كبسلة كاملة فنتج عنه انخفاض في النشاط المضاد للتأكسد. أما Yadav وزملاؤه (2014) فقد فسروا انخفاض النشاط المضاد للتأكسد لمركب الكاتشين الفينولي المكبس بأن المادة الفعالة المكبسلة تحتاج لزمان لتتحرر من الكبسولة وتبدي التأثير التثبيطي. بينما لم يلاحظ Silva-Buzanello وزملاؤه (2016) فرقاً في النشاط المضاد للتأكسد بين الكركمين المكبس وغير المكبس.

الجدول 30؛ النشاط المضاد للتأكسد للكبسولات النانوية باستعمال الصمغ المدروسة.

الخصائص المدروسة	صمغ كرز سرغايا	صمغ كرز السويداء	الصمغ العربي
	20.4±1.6	18.05±0.86	45.65±0.08
% لتثبيط جذر الـ DPPH	20.4±1.6	18.05±0.86	45.65±0.08
	3.94±0.12	2.57±0.26	4.9±0.05
% لتثبيط جذر الـ DPPH	22.1±1.2	18.3±0.3	39.9±1
	**N.D		

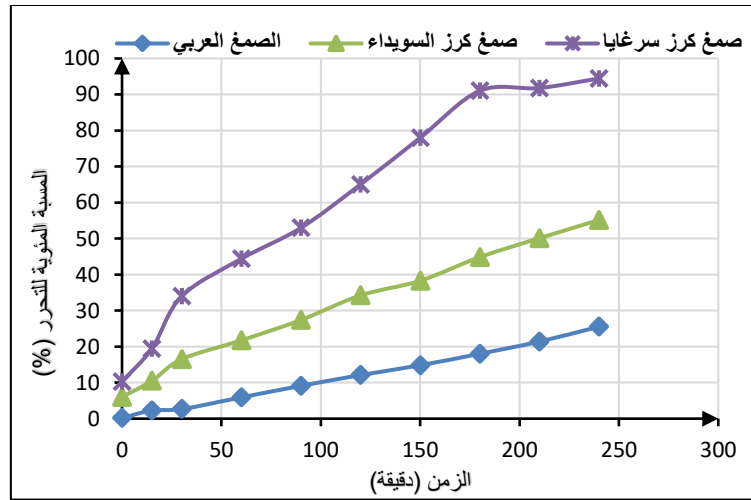
* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

.None Detected: ND**

6-3-3- قدرة المركبات الفعالة على التحرر:

دُرست القدرة على التحرر للمركبات الفعالة المُكبسلة في أوساط مختلفة الـ pH وذلك بهدف معرفة النسبة المئوية المتحررة في أزمنة مختلفة، لأن التحرر المستمر يحميها من الإستقلاب السريع ومن التدهور (Kamaly وزملاؤه، 2012) تختلف قدرة الكبسولات على تحرير المركبات الفعالة باختلاف pH الوسط ودرجة الحرارة أيضاً (Bennet وزملاؤه، 2012). التحرر البطيء للكبسولات في الأوساط المحاكية لوسط المعدة والتحرر السريع والمستمر في الأوساط المعوية هو المفضل من الناحية التغذوية (Somchue وزملاؤه، 2009).

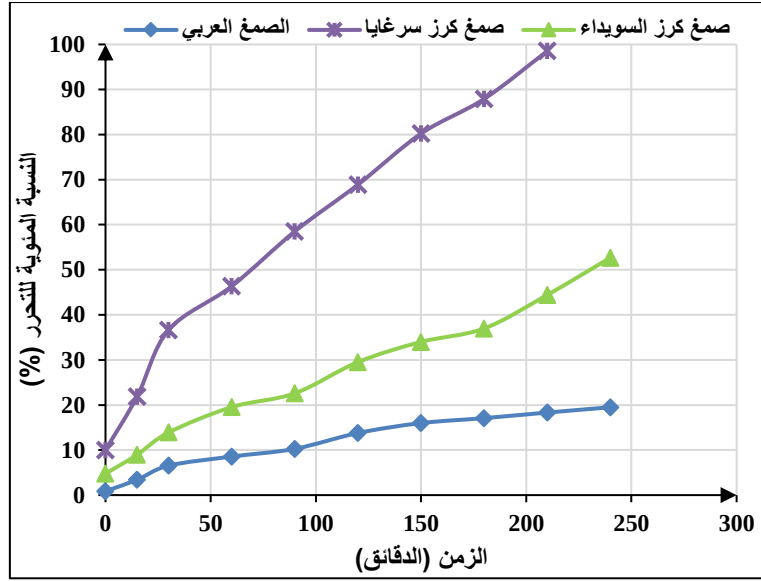
نلاحظ من الشكل (44) بُطاً في تحرر المركبات الفينولية المكبسلة باستعمال الصمغ العربي في الوسط الحامضي، وكانت قيمة ($t_{50\%}$) لكل من الصمغ العربي والسويداء وسرغايا 487.34 و 207.51 و 86.80 دقيقة على التوالي. ويعزى ذلك إلى الترابطات الكهربائية العديدة القوية التي حدثت بين الكيتوزان والصمغ وهذا عمل على منع انطلاق المركبات الفينولية من الكبسولة بسهولة. ويعود تحرر المركبات الفعالة في الأوساط الحامضية إلى انتفاخ مصفوفة البوليمير بسبب تأين مجموعة الأمين (Cavalu وزملاؤه، 2018) فينتج عنه خلل في بنية الكبسولة وتحرر المادة الفعالة منها.



الشكل (44) (المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحرر الفينولات المكبسلة في وسط حامضي (pH=1.2))

يحدث تغيرات لكل من بنية الكيتوزان والصمغ المكونة للكبسولة في الأوساط التي تزيد فيها الـ pH عن 7، إذ تتحول مجموعة الأمين ذات الشحنة الموجبة ($-NH_3^+$) إلى الشكل غير المتأين ومن ثم يقل الارتباط الأيوني بين الكيتوزان والمجموعات الوظيفية في الصمغ، فضلاً عن انتفاخ وتضخم سلاسل البوليميرات في الأوساط التي

يكون فيها $\text{pH} < 6.5$ فيؤدي ذلك إلى تباعد السلاسل عن بعضها البعض وإحداث مسام وثقوب في بنية الكبسولات. التغير في القوى الأيونية بين الصمغ والكيروزان والتغيرات الحاصلة ضمن بنية البوليمير ينتج عنه خلل وتغير في بنية الكبسولات النانوية وتفككها وانفتاحها وإطلاق المادة الفعالة وتحررها أثناء الزمن (Mao وزملاؤه، 2001). يوضح الشكل (45) النسبة المئوية المتحررة من الفينولات المستخلصة من قشور البرتقال والمكبسلة باستعمال الصمغ الثلاثة المدروسة ضمن المحلول درجة حموضته 7.2 خلال أزمنة مختلفة، ونلاحظ من الشكل (48) بأن الفينولات المكبسلة باستعمال الصمغ العربي كانت الأبطأ بالتحرر إذ وصلت النسبة المئوية للتحرر إلى 19.49% بعد 240 دقيقة، بينما كان التحرر الأسرع للفينولات المكبسلة باستعمال صمغي كرز السويداء وسرغايا إذ وصلت إلى 52.67% و 98.53% في نهاية مدة التحضين. يعزى التباين في قدرة الكبسولات المدروسة على التحلل وتحرر المادة الفعالة المكبسلة إلى التباين في التركيب الكيميائي للصمغ الداخلة في تكوين الكبسولة والاختلاف في مدى التوافق مابين مصفوفة الكبسولة والمادة الفعالة المكبسلة (Park وزملاؤه، 2005) كما يمكن تفسير هذا التباين بأن الكبسولة الناتجة عن التحام الكيروزان والصمغ العربي كانت أصلب وأقسى من الكبسولة الناتجة عن التحام الكيروزان وصمغي الكرز مما عمل على الحد من من هجرة المركبات الفينولية إلى الوسط الخارجي وتحررها وسمحت باحتجازها لمدة أطول (Fu وزملاؤه، 2003) توافقت هذه النتيجة مع ما ذكره Cavalu وزملاؤه (2018) الذين أشاروا بأن الكبسولة الناتجة عن التحام الكيروزان والصمغ العربي والمستعملة في كبسلة العكبر تميزت بأنها قوية وأدت إلى تحرر بطيء له. أوضح Yadav وزملاؤه (2014) بأن النسبة المئوية لتحرر الكاتشين والإبي كاتشين المكبسلين باستعمال الألبومين البقري 10.5% و 29.25% على التوالي بعد ساعتين من التحضين في محلول موقي ($\text{pH}=7.4$). ومن خلال المخططات السابقة والموضحة في الشكل (48) يمكن الاستنتاج بأن 50% من المركبات الفينولية المكبسلة يمكنها أن تتحرر خلال 621.08 و 236.01 و 78.59 دقيقة لكل من كبسولات الصمغ العربي و السويداء وسرغايا على التوالي.

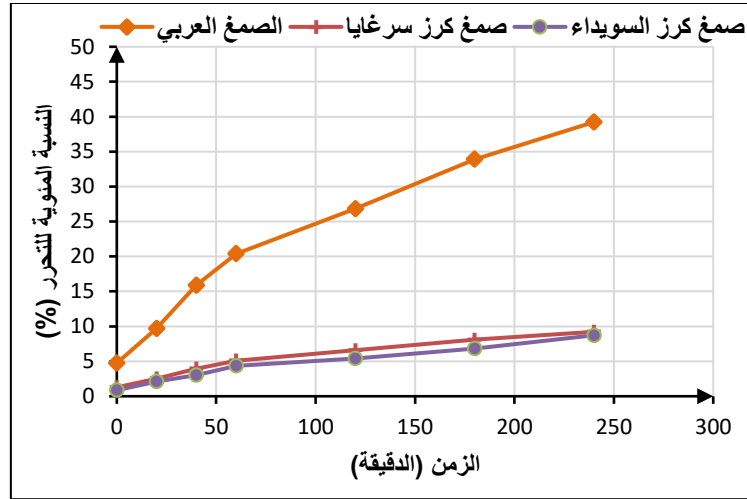


الشكل (45) المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحرر الفينولات المكبسلة في محلول موقي (pH = 7.2)

توافقت نتائج القدرة على التحرر مع صور المجهر الإلكتروني الماسح، إذ نلاحظ بأن الكبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان والصمغ العربي كانت ذات قدرة أفضل على الاحتفاظ بالمركبات الفينولية، إذ كان تحرر المركبات الفينولية في الأوساط الحامضية والقلوية أبطأ مقارنةً بالكبسولات المحضرة باستعمال صمغي الكرز، وهذا يدل على قدرتها على الحجز والاحتفاظ بالمركبات الفينولية لمدة أطول. يمكن أن يكون هذا عائداً إلى أن الكبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان-الصمغ العربي احتوت على مسام صغيرة في بنيتها بينما كانت كبسولات صمغي الكرز ذات مسام كبيرة وذلك وفقاً لصور الـ SEM. كما أن الصمغ العربي احتوى على عدد أكثر من مجموعات الهيدروكسيل بصورة أعلى من صمغي الكرز وهذا جعل الارتباط مع زمر الأمين في الكيتوزان بصورة أعلى، ونتج عنه كبسولات ببنية قوية مقارنةً بكبسولات صمغي الكرز التي كانت أكثر هشاشة، وانعكس ذلك على معدلات تحرر أعلى للمركبات الفينولية.

من جهةٍ أخرى أظهرت صبغة الكاروتينويد المكبسلة سلوكاً مختلفاً في التحرر عن المركبات الفينولية في المحاليل ذات درجة الحموضة 1.2 و 7.2. فعند دراسة المخطط التراكمي لتحرر الصبغة المكبسلة باستعمال الكيتوزان والصمغ المدروسة في الأوساط الحامضية أظهرت النتائج بأن تحرر الصبغة من الكبسولة المشكلة من الكيتوزان وصمغي الكرز كان أبطأ مقارنةً بالصمغ العربي، وبلغت كمية الصبغة المتحررة 9.22 و 39.23 و 8.72 من كبسولات الصمغ العربي وسرغايا والسويداء على التوالي (الشكل 46). تدل النتائج على كفاءة صمغ

الكرز في المحافظة على الصبغة ضمن الظروف الحامضية (المعدة)، لأن إحدى مواصفات المادة الجدارية الجيدة أن تقوم بحماية المادة المُكبسلة وتحرر كميات صغيرة منها في المعدة (Rutz وزملاؤه، 2016). لم يسجل Chiu وزملاؤه (2007) أي تحرر لصبغة الليكوبين المكبسلة باستعمال الجيلاتين وحمض الغلوتاميك في الأوساط الحامضية (تراوح الـ pH من 2 إلى 3.5).

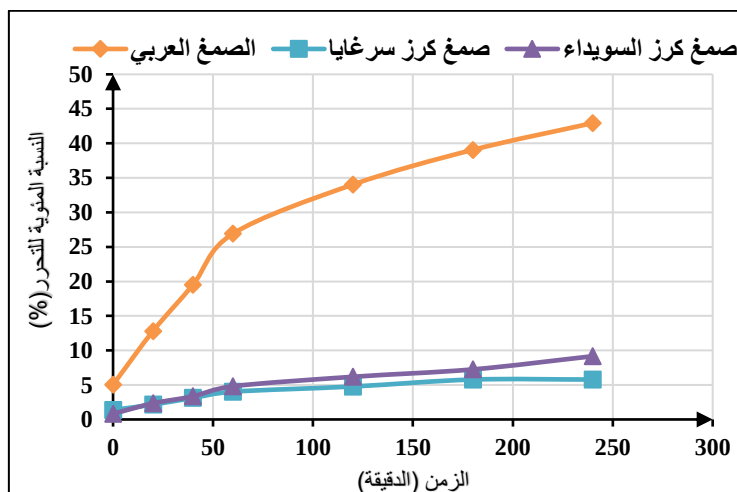


الشكل (46) (المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحرر الكاروتينويدات المكبسلة في وسط حامضي (pH=1.2))

تظهر النتائج الموضحة في الشكل (47) تحرر صبغة الكاروتينويد في محلول موقي درجة حموضته 7.2 ، إذ نلاحظ بأن تحرر الصبغة من كبسولات صمغي الكرز المدروسين كان أبطأ مقارنةً بكبسولات الصمغ العربي، وبلغت كمية الصبغة المتحررة بعد 240 دقيقة 42.94 و 9.16 و 5.78% لكل من كبسولات الصمغ العربي وصبغ كرز السويداء وسرغايا على التوالي. كانت نتائج تحرر الصبغة من الكبسولات في الوسط ذو درجة الحموضة 7.2 أقل مقارنةً بما توصل إليه Rutz وزملاؤه (2016) إذ أشاروا إلى أن تحرر صبغة β -كاروتين من الكبسولات المحضرة من الكيتوزان وكربوكسي ميثيل السيللوز كانت 20% بعد 240 دقيقة. بينما أوضح Rutz وزملاؤه (2013) بأن نسبة صبغة الكاروتينويد المتحررة من الكبسولات المحضرة من صمغ الكزانثان والـ Tara بلغت 20% و 85% في الأوساط الحامضية والقلوية على التوالي.

على الرغم من احتواء بنية كبسولات الصبغة المحضرة باستعمال صمغي الكرز على بنية مسامية كبيرة (وفق صور المجهر الإلكتروني) ولكن كان معدل تحرر الصبغة منها أبطأ في الأوساط الحامضية والقلوية، ويمكن أن يعزى ذلك إلى احتواء صمغي الكرز على بعض الزمر الوظيفية والأحماض الأمينية الكارهة للماء بمقدار أعلى

من الصمغ العربي وهذا جعل الصمغ تقوم بربط الصبغة المتحرر من داخل الكبسولة، ومنعها من التحرر إلى الوسط المستمر. توافقت هذه النتائج مع نتائج القدرة على ربط الدهن للصمغ المدروسة إذ كانت قدرة صمغي الكرز على ربط الدهن أعلى مقارنةً بالصمغ العربي.



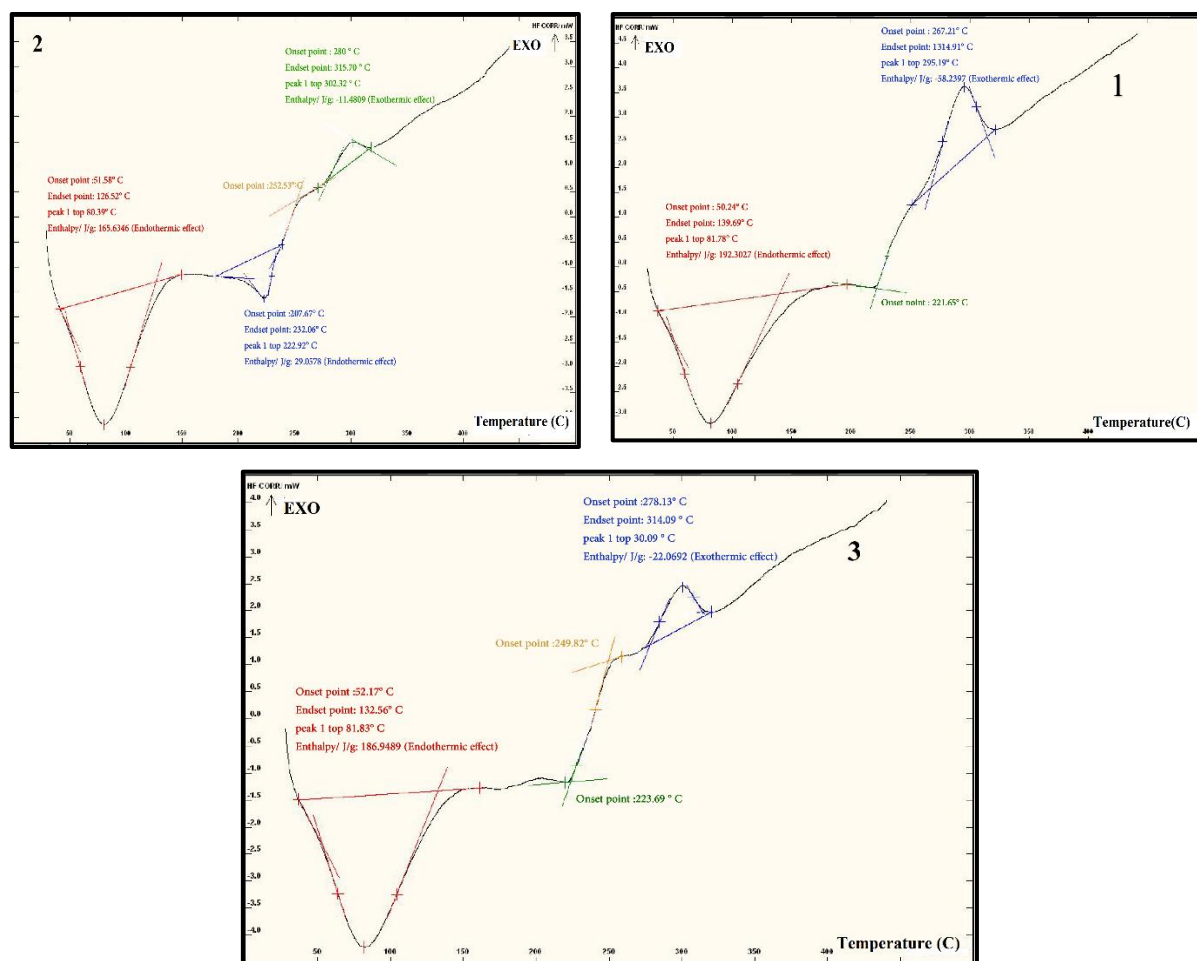
الشكل (47) المخطط التراكمي للنسبة المئوية لتحرر الكاروتينويدات المكبسلة في محلول موقي (pH = 7.2)

7-3-3- الثباتية الحرارية لصبغة الكاروتينويد المكبسلة:

تقدم مخططات المسح الحراري التفاضلي (DSC) عادةً لمحة عن الخصائص الديناميكية، ومعلومات كمية ونوعية عن التغيرات الفيزيائية والكيميائية الحرارية للعينات التي تتطوي على عمليات ماصة أو ناشرة للحرارة بسبب التحكم في درجات الحرارة (da Silva وزملاؤه، 2015).

أظهرت مخططات الـ DSC للكاروتينويدات المكبسلة باستعمال الصمغ الثلاثة المدروسة والموضحة في الشكل (48) وجود ظاهرتين الأولى ناشرة للحرارة والثانية ماصة للحرارة. تعزى القمة الأولى العريضة والواضحة الماصة للحرارة (endothermic peak) عند درجات حرارة أقل من 100 م° إلى تبخر (فقد) الماء المرتبط بالمجموعات الوظيفية المحبة للماء (Sadrabadi وزملاؤه، 2017)، وكانت ذروة هذه القمة عند درجة حرارة 81.78 و 80.39 م° لكل من الكبسولات المحضرة باستعمال الصمغ العربي وسرغايا والسويداء على التوالي. أما القمة الصغيرة الثانية الماصة للحرارة فتعزى إلى تحلل المواد الجدارية المكونة للكبسولة وتفككها (Yuan وزملاؤه، 2006). مُيزت قمة أخرى ناشرة للحرارة (exothermic peak) وكانت ذروتها عند درجة حرارة 295 و 302.32 و 301.09 م° لكل من الكبسولات المحضرة باستعمال الصمغ العربي وصمغ كرز سرغايا

والسويداء على التوالي، وهي عائدة إلى حدوث بلمرة للمواد المُكبسلة. أظهرت مخططات الثباتية الحرارية تقارباً في قيم القمم للكبسولات المحضرة باستعمال الصمغ المدروسة، وهذا يدل على تشابه السلوك الحراري للكبسولات الثلاث المحضرة باستعمال الصمغ العربي وصمغ الكرز وبالتالي يمكن الاستعاضة عن الصمغ العربي بصمغ الكرز في كبسلة صبغة الكاروتينويد.



الشكل (48) مخططات مسعر المسح التفاضلي لكبسولات صبغة الكاروتينويد المحضرة باستعمال الصمغ العربي (1) و صمغ كرز سرغايا (2) و صمغ كرز السويداء (3)

3-4- تدعيم اللبن بالمركبات الفعالة المكبسلة:

يعد اللبن الرائب من منتجات الألبان المتخمرة شائعة الاستهلاك محلياً وعالمياً ويلجأ إلى تدعيمه بالمركبات الفعالة المكبسلة وذلك لمنع تفاعلها مع البروتين الذي يؤدي إلى انخفاض في إتاحتها الحيوية (EI-Messery وزملاؤه، 2019) فضلاً عن تعزيز قيمته التغذوية ورفعها والحصول على منتج وظيفي بمواصفات جيدة يقدم فوائد صحية للمستهلك.

1-4-3- تأثير إضافة المركبات الفعالة المكبسلة في مؤشرات جودة اللبن الرائب خلال التخزين المبرد:

1-1-4-3- زمن التخمر:

يعد الزمن اللازم للتخمير من المؤشرات المهمة في صناعة الألبان، ويعد انخفاضه جيداً من الناحية الاقتصادية، وهذا عائد إلى توفير في الطاقة المستعملة بالنسبة إلى مصانع الألبان.

تبين النتائج الموضحة في الجدول (31) بأن إضافة المركبات الفعالة المكبسلة (المركبات الفينولية أو صبغة الكاروتينويدات) أدت إلى خفض الزمن اللازم لتخمير الحليب حتى الوصول إلى $\text{pH}=4.6$ والحصول على لبن رائب مقارنةً بالشاهد. لوحظ وجود تأثير معنوي ($P \leq 0.05$) لزيادة نسبة إضافة الكبسولات في خفض الزمن اللازم للتخمير، بينما لم يلاحظ وجود تأثير معنوي لنوع الصمغ المستعمل. قد يعزى انخفاض الزمن اللازم للتخمير في العينات المدعمة بالمركبات الفعالة المكبسلة إلى كون الصمغ تعمل على تنشيط نمو بكتريا البادئ وتحفزها (Prebiotics) (Niamah وزملاؤه، 2016)، كما أن وجود المركبات الفعالة غير المكبسلة على سطح الكبسولات قد أسهم أيضاً في تحفيز بكتريا البادئ ونموها بصورة أفضل (İnanç Horuz و Belibağlı، 2019).

(2019)

الجدول 31؛ تأثير إضافة الكبسولات النانوية في الزمن اللازم لتصنيع اللبن الرائب (دقيقة).

نوع الصمغ		النشاهد*		صمغ كرز سرغايا*		الصمغ العربي*	
الفينولات المكبسلة		%0	%0.5	%0.5	%1	%0.5	%1
		226±1.41 ^d	200±1.31 ^c	185±6.36 ^a	195±1.14 ^{bc}	190±2.21 ^{ab}	
الكاروتينويدات المكبسلة		%0	%0.5	%0.5	%1	%0.5	%1
		224±2.12 ^c	200±4.24 ^b	184±1.41 ^a	210±8.4 ^b	193±1.4 ^{ab}	

المركبات الفعالة المحضرة باستعمال الكيتوزان والصمغ العربي ورفع نسبة الإضافة إلى 1% أدى إلى زيادة في حموضة العينات ($P \leq 0.05$).

ازدادت النسبة المئوية للحموضة زيادة معنوية في جميع العينات المدروسة ($P \leq 0.05$) أثناء التخزين المبرد و بقيت ضمن حدود المواصفة القياسية السورية للبن الرائب وذلك بعد 20 يوماً (المواصفة القياسية السورية، 2019) (الجدول 32)، إن هذه الزيادة عائدة إلى بقاء بكتريا البادئ المفزة لأنزيم البيتاغالكتوزيداز (β -galactosidase) نشيطة على درجات الحرارة المنخفضة فينتج عنه الزيادة في إنتاج حمض اللبن والأحماض العضوية الأخرى كحمض الخل وحمض الفورميك وحمض الزبد و الأسيد ألهيد (Joung وزملاؤه، 2016).

الجدول 32؛ النسبة المئوية للحموضة في عينات اللبن المدروسة خلال التخزين المبرد.

الفينولات المكبسلة*					المعاملة الزمن (اليوم)
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغيا		الشاهد	
%1	%0.5	%1	%0.5	%0	
0.88±0.04 ^{Ca}	0.83±0.01 ^{Cb}	0.90±0.05 ^{Ba}	0.82±0.01 ^{Cb}	0.83±0.01 ^{Ab}	1
1±0.01 ^{Ba}	0.88±0.06 ^{Bc}	0.96±0.05 ^{ABb}	0.94±0.03 ^{Bb}	0.93±0.02 ^{Bb}	10
1.36±0.16 ^{Aa}	0.94±0.05 ^{Ae}	1.03±0.01 ^{Ad}	0.99±0.01 ^{Ac}	1.22±0.07 ^{Cb}	20
الكاروتينويدات المكبسلة*					المعاملة الزمن (اليوم)
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغيا		الشاهد	
%1	%0.5	%1	%0.5	%0	
0.91±0.1 ^{Cc}	0.85±0.02 ^{Ca}	0.89±0.01 ^{Cb}	0.86±0.01 ^{Ba}	0.87±0.01 ^{Aa}	1
0.99±0.01 ^{Bb}	0.98±0.01 ^{Bb}	0.96±0.03 ^{Bb}	0.92±0.02 ^{Ba}	0.95±0.01 ^{Bab}	10
1.32±0.02 ^{Ac}	1.21±0.02 ^{Aa}	1.26±0.01 ^{Ab}	1.21±0.01 ^{Aa}	1.22±0.02 ^{Cab}	20
0.8 حتى 1.6%					المواصفة القياسية السورية 199:2019

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل سطر إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات.

تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين.

سجلت المعاملتان المدعمتان بنسبة 1% من المركبات الفعالة (الفينولات والكاروتينويدات) والمكبسلة بالكيتوزان والصمغ العربي أعلى قيمة للحموضة، إذ بلغت 1.36% و 1.32% على التوالي في نهاية فترة التخزين، ويمكن أن يكون هذا عائداً إلى تحرر جزء من الفينولات (في العينات المدعمة بالفينولات المكبسلة) (Donkor وزملاؤه، 2006). أما بالنسبة إلى العينة المدعمة بالصبغة فإن زيادة الحموضة قد تكون عائداً إلى دور الكاروتين في تحفيز نمو بكتريا حمض اللبن (Horuz و Belibağlı و İnanc، 2019)، بينما لاحظ de Campo و زملاؤه (2019) بأن الزيادة في النسبة المئوية للحموضة كانت الأقل في عينات اللبن المدعمة

بالمستحلب النانوي لصبغة zeaxanthin ، ويمكن أن يعزى هذا الاختلاف إلى اختلاف التركيز المضاف والمواد المستعملة في الكبسلة التي تؤثر في نشاط بكتريا البادئ والخصائص الفيزيائية- كيميائية لعينات اللبن أيضاً.

3-1-4-3- تحرر المركبات الفعالة في اللبن الرائب:

أظهر التحليل الإحصائي بأنه لم يكن لنسبة إضافة كبسولات المركبات الفعالة (الفينولات-صبغة الكاروتينويد) تأثير معنوي في تركيز المركبات الفعالة المتحررة في اللبن الرائب بينما كان لنوع الصمغ المستعمل في الكبسلة والزمن والتفاعل بينهما والتأثير المتبادل بين نوع الصمغ ونسبة الإضافة والزمن تأثيراً معنوياً في المركبات الفعالة المتحررة في اللبن الرائب ($P \leq 0.05$).

كما أظهرت نتائج التحليل الإحصائي بأن كبسولات الفينولات المحضرة باستعمال الصمغ العربي والكيوتوزان أدت إلى زيادة محتوى اللبن الرائب من الفينولات بشكل عام مقارنةً بباقي العينات. سجل الشاهد تفاعلاً إيجابياً مع كاشف فولن (الجدول 33) على الرغم من أن المركبات الفينولية تعد نواتج استقلاب ثانوية خاصة بالنباتات إلا أن بعض الدراسات المرجعية سجلت وجود الفينولات في بعض المنتجات الحيوانية كالحليب ومنتجات الألبان، كما يمكن أن يعزى ذلك إلى تفكك البروتينات الذي ينتج عنه بعض الأحماض الأمينية مع سلسلة فينولية جانبية كالتايروزين (amino acids with phenolic side chains) (Muniandy وزملاؤه، 2016).

مع تخزين العينات لمدة 20 يوماً سجلت جميع العينات زيادة في تركيز الفينولات -وكان التركيز الأعلى في عينة اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة بالكيوتوزان والصمغ العربي والمضافة بنسبة 1% إذ بلغ التركيز 1667.8 مغ/100 غ ، وهذا عائد إلى تحرر بعض المركبات الفينولية من الكبسولات مع الزمن الذي شجع بكتريا حمض اللبن على إنتاج مركبات فينولية جديدة في بيئة نموها، وانعكس ذلك في زيادة التركيز الاجمالي للمركبات الفينولية (Muniandy وزملاؤه، 2016) وهذا ما يفسر ارتفاع النسبة المئوية للحموضة في العينات المدروسة أيضاً.

من جهة أخرى أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (33) بأن تدعيم اللبن الرائب بالكاروتينويدات المكبسلة بالكيوتوزان والصمغ العربي قد أعطى محتوى أعلى للعينات من الكاروتينويدات مقارنةً بالشاهد والمعاملات المدعمة بكبسولات صمغ الكرز والكيوتوزان. أدت عملية التخزين المبرد لمدة 20 يوماً إلى زيادة معنوية في تركيز

الكاروتينويدات في العينات المدعمة إذ وصل أعلى تركيز إلى 1.99 مغ/100 غ في العينة المدعمة بالكاروتينويدات المكبسلة بالكيتوزان و الصمغ العربي والمضافة بنسبة 1%. إذ أسهمت زيادة الحموضة في الوسط في إطلاق الكاروتينويدات وتحررها من داخل الكبسولة (de Campo وزملاؤه، 2019) بينما سجل الشاهد انخفاضاً معنوياً في التركيز أثناء زمن التخزين.

الجدول 33؛ تركيز المركبات الفعالة المتحررة في عينات اللبن المدروسة (مغ/100 غ)

تركيز الفينولات في عينات اللبن المصنعة*					المعاملة
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغايا		الشاهد	الزمن (اليوم)
%1	%0.5	%1	%0.5	%0	
1365.2±2.82 ^{Ba}	31.6±0.01 ^{Cc}	48.5±0.56 ^{Cb}	30.6±0.45 ^{Cc}	26.3±0.02 ^{Cd}	1
1676.8±4.17 ^{Ab}	803.5±0.6 ^{Ad}	277.7±0.3 ^{Ae}	2715.5±3.6 ^{Aa}	949.6±1.3 ^{Ac}	10
1667.8±1.93 ^{Aa}	496.3±3.23 ^{Bbc}	63.8±3.09 ^{Bc}	826.5±0.07 ^{Bb}	100.2±0.03 ^{Bc}	20
تركيز الكاروتينويدات المتحررة في اللبن الرائب*					المعاملة
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغايا		الشاهد	الزمن (اليوم)
%1	%0.5	%1	%0.5	%0	
0.47±0.02 ^{Ab}	0.61±0.04 ^{Ac}	0.37±0.01 ^{Aa}	0.38±0.02 ^{Aa}	0.33±0.02 ^{Aa}	1
1.02±0.02 ^{Bd}	1.31±0.01 ^{Be}	0.41±0.05 ^{Ac}	0.3±0.02 ^{Ab}	0.17±0.04 ^{ABa}	10
1.99±0.06 ^{Cd}	1.8±0.13 ^{Cc}	0.47±0.01 ^{Ab}	0.54±0.06 ^{Bb}	0.14±0.04 ^{Ba}	20

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل سطر إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات.

تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين.

3-4-1-4-النشاط المضاد للتأكسد:

أظهر التحليل الإحصائي بأنه كان لكل من نوع الصمغ المستعمل في كبسلة الفينولات، ونسبة إضافة الكبسولات والزمن والتفاعل بينها تأثير معنوي في النشاط المضاد للتأكسد. كما أظهرت نتائج التحليل الإحصائي بأن إضافة الكبسولات بنسبة 1% قد أعطى زيادة معنوية في النشاط المضاد للتأكسد عموماً، كما أن تدعيم اللبن بالفينولات المكبسلة بالكيتوزان وصمغ الكرز أدى لرفع النشاط المضاد للتأكسد مقارنةً بباقي العينات (الجدول 34). سجل الشاهد نسبة جيدة للتثبيط بلغت 26.01% وهذا عائد إلى استخلاص جزء من البيبتيدات مع المستخلص الفينولي للبن الذي يقدر فيه النشاط المضاد للتأكسد ويحتوي على بعض الأحماض الأمينية والتي تمتلك نشاطاً مضاداً للتأكسد (Rutella وزملاؤه، 2016)، كما سجل Cho وزملاؤه (2017) نشاطاً مضاداً للتأكسد لكل من أنزيم

الكتالاز والسوبر أوكسيداز والكازئين وبكتريا حمض اللبن

عند تخزين العينات لمدة 10 أيام سجلت العينة المدعمة بالفينولات المكبسلة باستعمال صمغ سرغايا والكيوتوزان المضافة بنسبة 1% النسبة المئوية الأعلى للتثبيط 55.73%، ومع استمرار التخزين حتى 20 يوماً سجلت جميع العينات المخزنة انخفاضاً معنوياً في النشاط المضاد للتأكسد ($P < 0.05$) وبقيت العينة المدعمة بالفينولات المكبسلة بصمغ الكرز والكيوتوزان المضافة بنسبة 1% الأعلى بين العينات في كبح الجذور الحرة (37.26%). سجل Yadav وزملاؤه (2018) انخفاضاً في النشاط المضاد للتأكسد في اللبن المدعم بكبسولات فينولات المستخلصة من بذور العنب ولمدة 20 يوماً، وهذا عائد إلى حدوث تفاعل بين الفينولات المتحررة وبروتين الكازئين وبروتينات المصل وتشكل معقد بروتين-فينول (تزداد الألفة بين البروتين والفينولات في الأوساط الحامضية) وهذا التفاعل والارتباط يحدث غالباً مع المواقع النشطة المضادة للتأكسد المسؤولة عن التبرع بجذر الهيدروجين لتثبيط الجذر الحر. كما أكدت دراسات أخرى أن النشاط المضاد للتأكسد للفينولات ينخفض عند حدوث تفاعلات بينها وبين بروتين الحليب، وهذا عائد إلى انخفاض عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة نتيجة الارتباط بالبروتين (Raikos وزملاؤه، 2019 ; Liu وزملاؤه، 2016).

بينت نتائج التحليل الإحصائي بأنه لم يكن هناك تأثير معنوي لنوع الصمغ ونسبة إضافة الصبغة المكبسلة في النشاط المضاد للتأكسد في عينات اللبن المدعمة، إذ تراوحت النسبة المئوية للتثبيط في عينات اللبن المدروسة بين 14.62 و 28.75% في اليوم الأول من التخزين (الجدول 34). مع استمرار التخزين حتى 20 يوماً، سجلت جميع العينات المدعمة زيادة معنوية في النسبة المئوية للتثبيط وكان التثبيط الأعلى في اللبن المدعم بكبسولات الصبغة و المحضرة باستعمال الكيوتوزان والصمغ العربي المضافة بنسبة 0.5 و 1% إذ بلغت 33.86 و 35.86% في كل منها على التوالي، بينما لوحظ تدهور في النشاط المضاد للتأكسد في عينة الشاهد. تُعزى الزيادة في النسبة المئوية للتثبيط مع ازدياد مدة التخزين إلى تحرر الصبغة من الكبسولات وهذا أسهم برفد اللبن بمضادات تأكسد عملت على تحسين النشاط المضاد للتأكسد، إذ نلاحظ وجود علاقة ارتباط جيدة بين النسبة المئوية للتثبيط وتركيز الكاروتينويدات المتحررة في العينات في أثناء الزمن ($r=0.65$).

الجدول 34؛ النسبة المئوية للتثبيت في عينات اللبن المدروسة.

الفينولات المكبسلة*					المعاملة الزمن (اليوم)
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغايا		الشاهد	
%*1	%*0.5	*%1	*%0.5	%0	
20.07±0.07 ^{Aa}	28.11±0.01 ^{Bb}	46.44±0.1 ^{Bd}	39.92±1.1 ^{Bc}	26.01±0.08 ^{Bb}	1
25.45±0.68 ^{Cb}	35.41±0.58 ^{Cd}	55.73±2.39 ^{Ce}	29.37±0.09 ^{Ac}	21.24±1.2 ^{Aa}	10
23.14±0.2 ^{Ba}	20.92±1.96 ^{Aa}	37.26±0.02 ^{Ab}	22.74±2.14 ^{Aa}	20.07±0.62 ^{Aa}	20
الكاروتينويدات المكبسلة*					المعاملة الزمن (اليوم)
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغايا		الشاهد	
%1	%0.5	%1	%0.5	%0	
21.17±0.58 ^{Ac}	15.73±0.17 ^{Aab}	19.31±0.34 ^{Abc}	14.62±0.05 ^{Aa}	28.75±0.01 ^{Cd}	1
22.67±0.84 ^{ABb}	26.23±0.68 ^{Bc}	29.38±0.64 ^{BAd}	19.03±2.62 ^{ABa}	23.58±0.23 ^{Bb}	10
35.86±5.05 ^{Bc}	33.22±0.78 ^{bc}	28.14±2.36 ^{Bbc}	26.95±0.1 ^{Bb}	19.03±0.93 ^{Aa}	20

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل سطر إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات.

تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين.

3-4-1-5- القدرة على ربط الماء:

ترتبط قدرة اللبن الرائب على ربط الماء بقدرة البروتين على الاحتفاظ بالماء ضمن البنية الهلامية، وإن زيادة هذه

القدرة تساعد على التقليل من انفصال المصل وارتشاحه مما يزيد من جودة اللبن الناتج (Kim وزملاؤه،

(2019)

أظهرت نتائج التحليل الإحصائي بأنه كان لكل من نسبة إضافة المركبات الفعالة (الفينولات - الكاروتينويدات)،

ونوع الصمغ المستعمل في الكبسلة، وزمن التخزين تأثير معنوي في القدرة على ربط الماء. كما بينت النتائج

أيضاً بأن إضافة المركبات الفعالة المكبسلة باستعمال صمغ الكرز وإضافة الكبسولات بنسبة 1% إلى اللبن

الرائب أدت إلى زيادة معنوية في القدرة على ربط الماء، وهذا توافق مع نتائج التحليل الأولي للصمغ المدروسة

من حيث القدرة على ربط الماء والتي تفوق فيها صمغ الكرز على الصمغ العربي، كما يمكن أن يكون هذا عائداً

إلى أن إضافة الفينولات المكبسلة بالصمغ العربي عملت على إضعاف الشبكة البروتينية في اللبن وهذا أدى

لارتشاح المصل للخارج، توافقت هذه النتائج مع El-Messery وزملائه (2019) الذين لاحظوا انخفاضاً في

قدرة اللبن المدعم بالفينولات المستخلصة من قشور البرتقال والمكبسلة ببروتينات المصل والصمغ العربي على ربط

الماء .

مع ازدياد زمن التخزين لوحظ انخفاض معنوي في القدرة على ربط الماء في جميع العينات (الجدول 35) وهذا عائد إلى الزيادة في حموضة اللبن فنتج عنه انكماش في شبكة الكازئين المتشكلة، وطرد المصل خارجها ومن ثم الزيادة في ارتشاح المصل وانخفاض في القدرة على ربط المصل الناتج (Senadeera وزملاؤه، 2018) كما يمكن أن يعزى ذلك إلى تفكك الكبسولات المضافة إلى اللبن مع الزمن، وتحرر جزء من المركبات الفعالة التي تتفاعل مع بروتين الحليب، وتقلل من التفاعلات الكارهة للماء بين سلاسل الأحماض الأمينية وهذا يؤدي لإضعاف الشبكة البروتينية وارتشاح المصل لخارجها.

الجدول 35؛ القدرة على ربط الماء (%) لعينات اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة خلال التخزين المبرد.

المعاملة الزمن (اليوم)	الشاهد	صمغ كرز سرغايا*		الصمغ العربي	
		%0	%0.5	%1	%0.5
1	62.55±0.59 ^{Ac}	66.86±1.15 ^{Ab}	77.15±0.13 ^{Aa}	55.47±0.24 ^{Ae}	57.48±0.17 ^{Ad}
10	45.79±4.26 ^{Bc}	58.69±0.9 ^{Bb}	75.09±0.3 ^{Ba}	48.69±0.4 ^{Bc}	49.94±1 ^{Bc}
20	41.72±1.27 ^{Bd}	54.15±0.3 ^{Cb}	71.72±0.62 ^{Ca}	44.78±0.16 ^{Cc}	46.83±1.01 ^{Cc}

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل سطر إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات.

تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين.

سلكت العينات اللبن المدعمة بكبسولات الصبغة سلوكاً معاكساً عن العينات المدعم بالمستخلص الفينولي المكبس، إذ سجلت جميع العينات المضاف لها الصبغة المكبسلة قدرة منخفضة على ربط الماء في اليوم الأول من التخزين مقارنةً بالشاهد، ولكن مع استمرار التخزين ازدادت القدرة على ربط الماء بصورة جيدة في هذه العينات، بينما سجلت عينة الشاهد انخفاضاً معنوياً في القدرة على ربط الماء (الجدول 36). تفوقت العينة المضاف لها الصبغة المكبسلة باستعمال الكيتوزان وصمغ كرز سرغايا المضافة بنسبة 1% على باقي المعاملات إذ بلغت النسبة المئوية للقدرة على ربط الماء 49.05% و 58.21% بعد 10 و 20 يوماً من التخزين. تحسن قدرة العينات المدعمة بالكبسولات على ربط الماء عائد إلى وجود الـ Tween في بنية الكبسولات فعزز في قدرة اللبن على الاحتفاظ وربط الماء. توافقت هذه النتيجة مع ما أشار إليه Zhong وزملاؤه (2018) في انخفاض ارتشاح المصل والزيادة في القدرة على ربط الماء خلال الزمن لعينات اللبن المدعم بالمستحلب النانوي لزيت السمك نتيجةً لوجود مادة مخفضة للتوتر السطحي في بنية المستحلب المضاف. لاحظ Amiri

وزملاؤه (2020) بأن وجود التوين 20 (Tween20) المستعمل في تحضير المستحلب الفينولي النانوي لبذور القراص المضاف إلى اللبن أسهم في ثباتية عينات اللبن وعمل على تأخير انفصال المصل في أثناء التخزين.

الجدول 36؛ القدرة على ربط الماء(%) لعينات اللبن المدعمة بالكاروتينويدات المكبسلة خلال التخزين المبرد.

المعاملة الزمن (اليوم)	الشاهد	صمغ كرز سرغايا*		الصمغ العربي	
		%0	%0.5	%1	%0.5
1	60.71±0.59 ^{Ce}	32.98±0.1 ^{Aa}	35.27±0.38 ^{Ac}	34.06±0.1 ^{Ab}	38.08±0.17 ^{Ad}
10	47.89±4.26 ^{Bb}	43.88 ±0.9 ^{Ba}	49.05±0.3 ^{ABb}	42.37±0.4 ^{Ba}	43.69±1 ^{Ba}
20	40.77±1.27 ^{Aa}	55.05±0.3 ^{Cbc}	58.21±7.32 ^{Bc}	44.32±0.16 ^{Ca}	46.99±1.01 ^{Cab}

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل سطر إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات.

تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين.

3-4-1-6- نشاط بكتريا البادئ:

يعد اللبن الرائب المحتوي على تعداد جيد من بكتريا البادئ الحية هو المفضل من الناحية التغذوية إذ يعمل على تقديم فوائد صحية للمستهلك (Shah، 2000).

أظهر التحليل الإحصائي بأنه كان لكل من نسبة إضافة الفينولات المكبسلة وزمن التخزين تأثير معنوي في نشاط البكتريا العصوية، بينما لم يكن لنوع الصمغ المستعمل في الكبسلة تأثير في ذلك. كما بينت النتائج بأن إضافة الفينولات المكبسلة بنسبة 1% أدت إلى زيادة معنوية في تعداد البكتريا العصوية.

سجلت جميع العينات زيادة معنوية في بكتريا حمض اللبن العصوية مع التخزين لمدة 10 أيام ووصلت أعلى نسبة للزيادة (14.80%) في عينة اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة بصمغ كرز سرغايا المضافة بنسبة 0.5% (الجدول 37). ربطاً بالنتائج السابقة، نلاحظ بأن عينة اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة بصمغ الكرز المضافة 0.5% سجلت أعلى تركيز من المركبات الفينولية المتحررة، وأعلى تركيز من بكتريا حمض اللبن بعد التخزين لمدة 10 أيام وهذا عائد إلى الدور الإيجابي لكل من الهسبيريدين والنانرجين في تطور بكتريا حمض اللبن ونموها (Irkin وزملاؤه، 2015). لم تتوافق هذه النتائج مع ما أشار إليه El-Messery وزملاؤه (2019) الذين لاحظوا انخفاض في نشاط بكتريا حمض اللبن عند التدعيم بالكبسولات الميكرومترية للفينولات المستخلصة من قشور البرتقال والمكبسلة باستعمال الصمغ العربي وبروتينات المصل. مع استمرار التخزين حتى 20 يوماً لوحظ

انخفاض معنوي لتعداد البكتريا العصوية في جميع عينات اللبن، وكان الانخفاض الأكبر في عينة الشاهد (17.90%) بينما سجلت العينات المدعمة انخفاضاً أقل، وهذا يعزى للتأثير الإيجابي للمواد المستعملة في

الكبسلة في المحافظة على تعداد جيد لبكتريا حمض اللبن.

أظهر التحليل الإحصائي بأنه كان لكل من نوع الصمغ المستعمل في الكبسلة، ونسبة إضافة الصبغة المكبسلة وزمن التخزين تأثير معنوي في تعداد بكتريا حمض اللبن العصوية ($P < 0.05$). كما بينت النتائج بأن إضافة

الصبغة المكبسلة بالصمغ العربي وإضافة الكبسولات بنسبة 0.5% أدى إلى زيادة معنوية في تعداد البكتريا.

سجلت جميع العينات زيادة معنوية في تعداد البكتريا عند التخزين لمدة 10 أيام ولكن استمرار التخزين لمدة 20

يوماً أدت إلى انخفاض معنوي في البكتريا العصوية.

الجدول 37؛ تعداد بكتريا *L. bulgaricus* (لغ خلية/مل) في عينات اللبن المدروسة خلال التخزين المبرد.

الفينولات المكبسلة*					المعاملة الزمن (اليوم)
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغايا		الشاهد	
%*1	%*0.5	%*1	%*0.5	%0	
8.31±0.01 ^{Ba}	7.68±0.03 ^{Cd}	8.33±0.04 ^{Aa}	8.04±0.06 ^{Bc}	8.23±0.04 ^{Bb}	1
8.89±0.39 ^{Ab}	8.11±0.01 ^{Ad}	8.40±0.01 ^{Ac}	9.23±0.06 ^{Aa}	9.22±0.01 ^{Aa}	10
7.65±0.24 ^{Cb}	7.94±0.03 ^{Ba}	7.84±0.03 ^{Bab}	7.86±0.01 ^{Cab}	7.57±0.01 ^{Cb}	20
الكاروتينويدات المكبسلة*					المعاملة الزمن (اليوم)
الصمغ العربي		صمغ الكرز		الشاهد	
%1	%0.5	%1	%0.5	%0	
7.18±0.01 ^{Cc}	9.57±0.03 ^{Aa}	6.84±0.01 ^{Bd}	8.67±0.01 ^{Bb}	8.62±0.2 ^{Bb}	1
8.95±0.09 ^{Ab}	10.19±0.57 ^{Aa}	8.52±0.12 ^{Ab}	10.81±0.04 ^{Aa}	10.88±0.02 ^{Aa}	10
7.50±0.04 ^{Bb}	7.45±0.21 ^{Bb}	6.30±0.04 ^{Cc}	7.66±0.06 ^{Cb}	8.21±0.01 ^{Ba}	20

*متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل سطر إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات.

تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين.

تأثر نشاط بكتريا حمض اللبن الكروية معنوياً بنوع الصمغ المستعمل في كبسلة المركبات الفعالة (الفينولات -

الكاروتينويدات) ونسبة إضافة الكبسولات وزمن التخزين والتفاعل بينها. إذ أظهرت النتائج بأن تدعيم اللبن

المركبات الفعالة المكبسلة باستعمال صمغ الكرز وإضافتها بنسبة 0.5% أدت إلى زيادة معنوية في تعداد

البكتريا الكروية.

أظهرت النتائج الموضحة في الجدول (38) بأن استمرار تخزين عينات اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة حتى

20 يوماً أدى إلى انخفاض في هذه البكتريا في جميع العينات، وهذا عائد إلى حساسية المكورات اللبنية اتجاه

حمض اللبن، وبقيت العينة المدعمة بالفينولات المكبسلة بالكيتوزان والصمغ العربي والمضافة بنسبة 1% ذات التعداد الأعلى بعد 20 يوماً من التخزين.

مع استمرار تخزين العينات المدعمة بالصبغة المكبسلة حتى 20 يوماً انخفض تعداد البكتريا في جميع المعاملات، وهذا عائد إلى الزيادة في النسبة المئوية للحموضة خلال التخزين التي تؤثر سلباً في نشاط بكتريا البادئ. كما توضح النتائج في الجدول (38) بأن الانخفاض الأكبر كان في عينة الشاهد إذ بلغت نسبة الانخفاض (17.42%) أما بالنسبة إلى العينات المدعمة بالصبغة المكبسلة فكانت المعاملات المدعمة بالصبغة المكبسلة باستعمال الصمغ العربي هي الأقل في انخفاض التعداد البكتري إذ بلغت النسبة المئوية للانخفاض 3.58 و 0.34% للمعاملات المضافة بنسبة 0.5 و 1% على التوالي بينما بلغت هذه النسبة في المعاملات المدعمة بالصبغة المكبسلة بالكيتوزان وصمغ الكرز 8.88% و 12.20% على التوالي.

الجدول 38؛ تعداد بكتريا *S.thermophilus* (لغ خلية/مل) في عينات اللبن المدروسة خلال التخزين المبرد.

الفينولات المكبسلة*					المعاملة
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغايا		الشاهد	الزمن (اليوم)
1%	0.5%	1%	0.5%	0%	
8.44±0.01 ^{Aa}	8.36±0.07 ^{Ba}	8.30±0.04 ^{Ba}	8.45±0.06 ^{Ba}	7.25±0.07 ^{Ab}	1
8.36±0.01 ^{Ad}	8.48±0.01 ^{Ac}	9.48±0.01 ^{Aa}	9.48±0.01 ^{Aa}	8.80±0.02 ^{Ab}	10
7.94±0.01 ^{Ba}	7.48±0.7 ^{Cb}	6.68±0.01 ^{Cd}	7.42±0.01 ^{Cb}	7.15±0.07 ^{Bc}	20
الكاروتينويدات المكبسلة*					المعاملة
الصمغ العربي		صمغ كرز سرغايا		الشاهد	الزمن (اليوم)
1%	0.5%	1%	0.5%	0%	
9.64±0.48 ^{Ac}	9.24±0.16 ^{Bcd}	10.25±0.02 ^{Bb}	11.45±0.04 ^{Aa}	8.82±0.05 ^{Cd}	1
9.82±0.04 ^{Ad}	10.33±0.14 ^{Ac}	10.43±0.01 ^{Ac}	11.04±0.05 ^{Ab}	11.48±0.02 ^{Aa}	10
9.48±0.02 ^{Ab}	9.97±0.16 ^{ABa}	9±0.03 ^{Cc}	10.23±0.04 ^{Ba}	9.48±0.07 ^{Bb}	20

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل سطر إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات.
تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين.

لم يسجل نمو للخمائر والفطريات في المنتج المصنع في أثناء التخزين، وهذا يدل على الظروف التصنيعية الجيدة، فضلاً عن الزيادة في الحموضة وانخفاض مستويات الأكسجين مع التخزين يحد أو يمنع نمو الملوثات

(Varga وزملاؤه، 2002).

3-4-1-7-التقييم الحسي لعينات اللبن:

أظهر التحليل الإحصائي لنتائج التقييم الحسي لعينات اللبن المدعم بالمركبات الفينولية المكبسلة بأنه كان لنوع الصمغ المستعمل في الكبسلة وزمن التخزين تأثير معنوي في الخصائص الحسية المدروسة ($P < 0.05$). حصلت العينات المدعمة بالكبسولات المحضرة باستعمال الكيتوزان وصمغ الكرز على أعلى درجات بالنسبة للقوام والقبول العام مقارنةً بباقي العينات، ولم يكن هناك فروق معنوية بينها وبين الشاهد من حيث الطعم.

أثر زمن التخزين معنوياً في الخصائص الحسية المدروسة لعينات اللبن ($P < 0.05$) إذ حصل انخفاض في درجات تقويم القوام بزيادة زمن التخزين، وهذا عائد إلى انخفاض القدرة على ربط الماء بزيادة مدة التخزين. كما لوحظ ظهور للطعم المر في العينات المدعمة بكبسولات الصمغ العربي المضافة بنسبة 1% في نهاية مدة التخزين (الجدول 39 والشكل 49) وهذا عائد إلى البيبتيدات التي تعطي الطعم المر الناتجة عن التحلل البروتيني بفعل بكتريا *L. delbrueckii subsp. Bulgaricus* (Amjad و Hassan، 2010) وانعكس ذلك

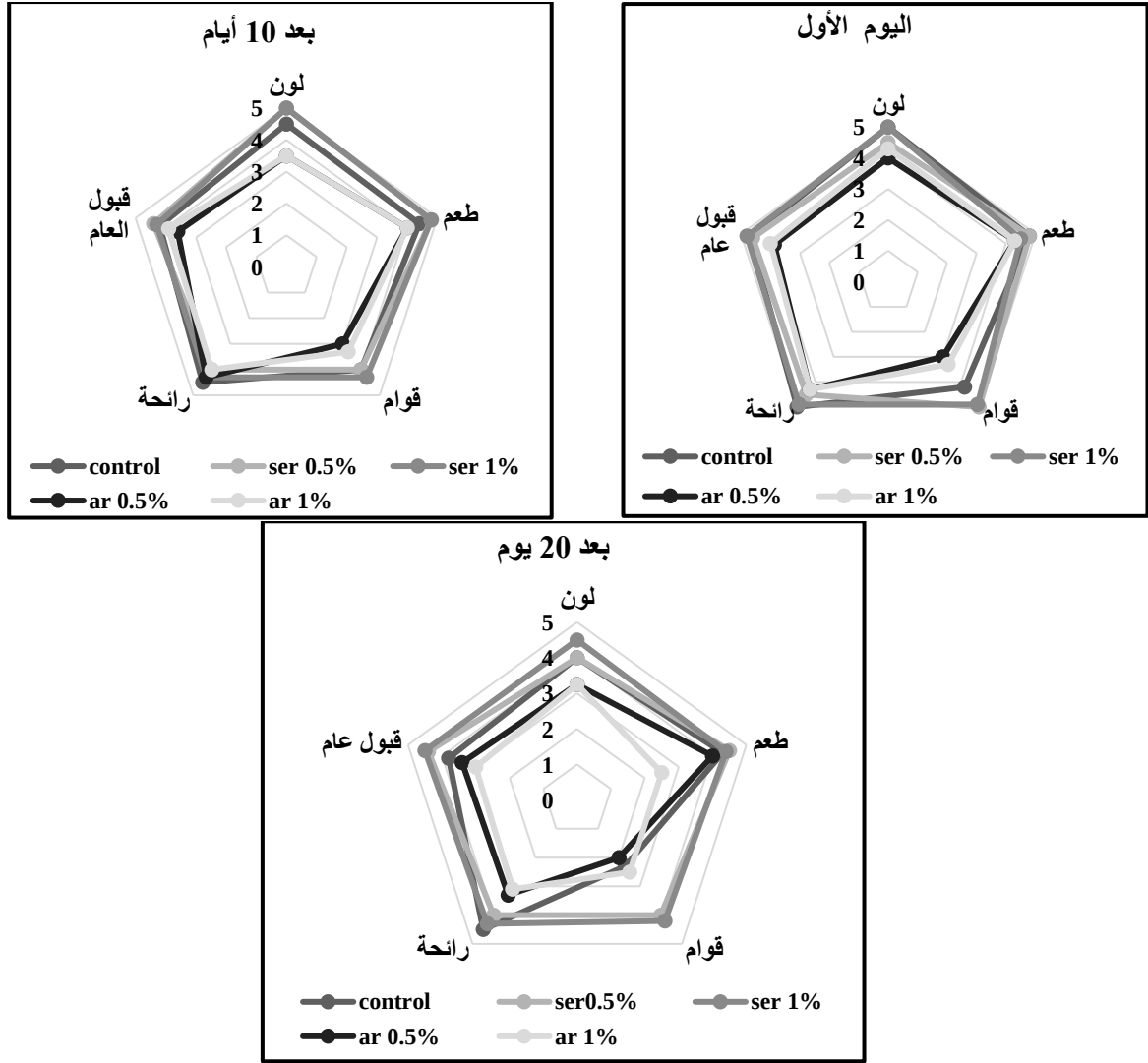
على انخفاض في القبول العام لهذه المعاملة

الجدول 39؛ التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة خلال زمن التخزين .

الزمن (اليوم)	نوع الصمغ	نسبة الإضافة (%)	اللون*	الطعم*	القوام*	الرائحة*	القبول العام*
1	الشاهد	0	5±0 ^{Cc}	4.8±0.3 ^{Ac}	4.2±0 ^{Ade}	5±0 ^{Be}	4.7±0.1 ^{Cgh}
	CS-CG	0.5	4.5±0.35 ^{Ab}	4.8±0 ^{Ac}	5±0 ^{Ag}	4.5±0 ^{Acd}	4.6±0.1 ^{Agh}
		1	5±0 ^{Ac}	4.5±0.6 ^{Abc}	4.9±0.7 ^{Afg}	4.9±0.3 ^{Ade}	4.8±0.2 ^{Ah}
	CS-GA	0.5	4±0 ^{Bb}	4.3±0.35 ^{Abc}	3±0.71 ^{Bbc}	4.3±0.4 ^{Bbc}	3.87±0 ^{Acde}
		1	4.3±0.34 ^{Bb}	4.3±0.3 ^{bc}	3.3±0.2 ^{Bcd}	4.3±0.3 ^{Abc}	4±0.1 ^{Bcdef}
10	الشاهد	0	4.7±0.2 ^{Bbc}	4.4±0.5 ^{BAbc}	4±0 ^{Ade}	4.5±0.4 ^{Acd}	4.2±0.1 ^{Bdef}
	CS-CG	0.5	5±0 ^{Bc}	4.8±0 ^{Ac}	4±0.7 ^{Ade}	4±0.34 ^{Ab}	4.4±0.1 ^{Afgh}
		1	5±0 ^{Ac}	4.8±0 ^{Ac}	4.3±0.7 ^{Aefg}	4.3±0.3 ^{Abc}	4.3±0.3 ^{Afg}
	CS-GA	0.5	3.5±0.35 ^{Aa}	4±0 ^{Ab}	3±0.71 ^{Bbc}	4.3±0.3 ^{Bbc}	3.6±0.5 ^{Abc}
		1	3.5±0.35 ^{Aa}	4±0 ^{Bb}	3.3±0 ^{Bcd}	4±0.36 ^{Ab}	3.9±0 ^{Bcde}
20	الشاهد	0	4±0 ^{Ab}	4.3±0.4 ^{Abc}	2.3±0.3 ^{Bab}	4.5±0.2 ^{Acd}	3.8±0.2 ^{Acde}
	CS-CG	0.5	4±0 ^{Ab}	4.5±0.5 ^{Abc}	4±0.71 ^{Ade}	4±0.35 ^{Ab}	4.4±0 ^{Afg}
		1	4.5±0.36 ^{Abc}	4.4±0 ^{Abc}	4.2±0.6 ^{Aef}	4.3±0 ^{Abc}	4.5±0.1 ^{Afgh}
	CS-GA	0.5	3.25±0 ^{Aa}	4±0 ^{Ab}	2±0.7 ^{Aa}	3.3±0.72 ^{Aa}	3.4±0.1 ^{Aab}
		1	3.25±0 ^{Aa}	2.5±0.71 ^{Aa}	2.5±0 ^{Aabc}	3.1±0.35 ^{Aa}	3±0.27 ^{Aa}

* متوسط ثلاث مكررات ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات خلال كل زمن من أزمنة التخزين.
تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين لكل معاملة.



الشكل (49) مخططات التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالفينولات المكبسلة خلال التخزين المبرد)

من جهةٍ أخرى، أظهر التحليل الإحصائي لنتائج التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالكاروتينويدات بأنه كان لكل من نوع الصمغ المستعمل في الكبسلة وزمن التخزين تأثير معنوي في لون عينات اللبن، بينما كان للتفاعل بين نوع الصمغ وزمن التخزين تأثير معنوي في كلٍ من الطعم والقوام والرائحة والقبول العام ($P < 0.05$). أثر تحرر الكاروتينويدات أثناء الزمن في تقييم لون عينات اللبن، وحصلت عينة الشاهد على أعلى تقييم مقارنةً بالعينات المدعمة. أما من حيث القوام فقد حصلت العينات المدعمة بكبسولات صمغ الكرز على درجات تقييم عالية تلتها العينات المدعمة بكبسولات الصمغ العربي ومن ثم الشاهد. (الجدول 40، الشكل 50) أظهرت العينات المدعمة بكبسولات صمغ الكرز والصمغ العربي قبولاً عاماً جيداً حتى نهاية مدة التخزين.

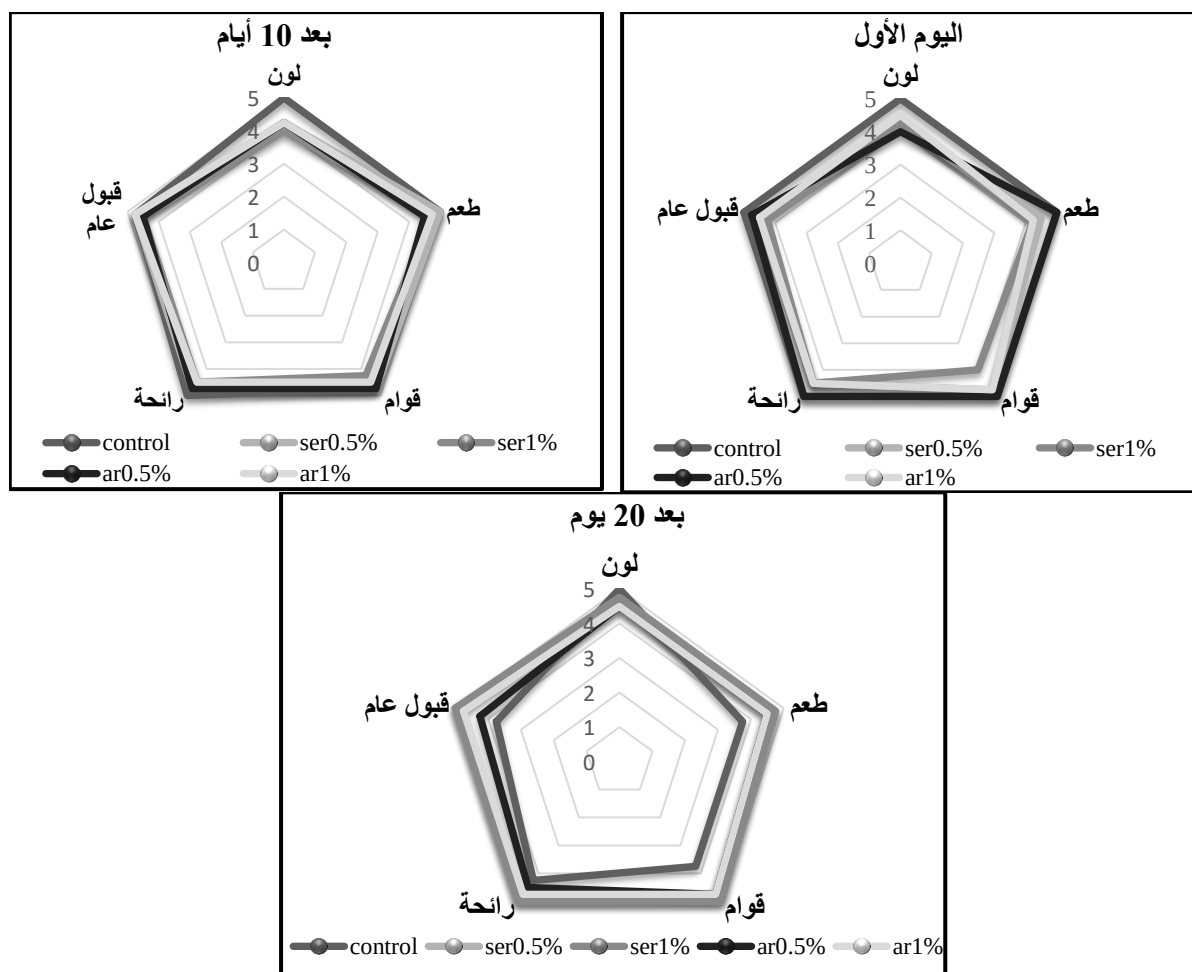
الجدول 40؛ التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالكاروتينويدات المكبسلة خلال زمن التخزين.

القبول العام*	الرائحة*	القوام*	الطعم*	اللون*	نسبة الإضافة (%)	الصمغ	الزمن (اليوم)
5±0 ^{Bb}	5±0 ^{Aa}	5±0 ^{Bc}	5±0 ^{Aa}	5±0 ^{Ab}	0	الشاهد	1
4.25±0.35 ^{Aa}	4.5±0.1 ^{Aa}	4.25±0.4 ^{Aab}	4.5±0.71 ^{Aa}	4.25±0.35 ^{Aa}	0.5	CS-CG	
4.25±0.4 ^{Aa}	4.25±0 ^{Aa}	4±0 ^{Aa}	4.25±0.4 ^{Aa}	4.25±0.4 ^{Aa}	1		
4.75±0.7 ^{Aab}	5±0 ^{Aa}	5±0 ^{Ac}	5±0 ^{Ba}	4 ±0 ^{Aa}	0.5	CS-GA	
4.5±0 ^{Aab}	4.25±0 ^{Aa}	4.75±0.35 ^{Abc}	4.25±0.35 ^{Aa}	4.5±0 ^{Aab}	1		
4.75±0.3 ^{Ba}	5±0 ^{Ab}	4.75±0.3 ^{Ba}	5±0.35 ^{Aa}	5±0 ^{Ab}	0	الشاهد	10
4.25±0.35 ^{Aa}	4.5±0 ^{Aa}	4.5±0 ^{Aa}	5±0.3 ^{Ac}	4.25±0.35 ^{Aab}	0.5	CS-CG	
4.5±0.7 ^{Aa}	4.5±0.2 ^{Aa}	4.25±0.3 ^{ABa}	4.8±0.35 ^{Ac}	4±0 ^{Aa}	1		
4.5±0 ^{Aa}	4.75±0.4 ^{Aab}	4.75±0.35 ^{Aa}	4±0.2 ^{Ab}	4.25±0.35 ^{Aab}	0.5	CS-GA	
5±0 ^{Aa}	4.5±0 ^{Aa}	4.5±0 ^{Aa}	4±0.35 ^{Ab}	4.25±0.35 ^{Aab}	1		
3.75±0.3 ^{Aa}	4.25±0.35 ^{Aa}	3.15±0.3 ^{Aa}	3.75±0 ^{Aa}	5±0 ^{Aa}	0	الشاهد	20
5±0 ^{Ac}	5±0 ^{Bb}	5±0 ^{Ab}	4.75±0.35 ^{Ab}	4.75±0.35 ^{Aa}	0.5	CS-CG	
5±0 ^{Ac}	5±0 ^{Ab}	5±0 ^{Bb}	4.75±0.3 ^{Ab}	4.75±0.3 ^{Aa}	1		
4.5±0.35 ^{Aab}	4.5±0 ^{Aab}	4.75±0.3 ^{Ab}	4.5±0 ^{Aab}	4.5±0.7 ^{Aa}	0.5	CS-GA	
4.75±0.35 ^{Abc}	4.75±0.35 ^{Aab}	4.75±0.35 ^{Ab}	4.5±0 ^{Aab}	4.5±0 ^{Aa}	1		

* متوسط ± الانحراف المعياري.

تشير الأحرف الصغيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية بين المعاملات خلال كل زمن من أزمنة التخزين.

تشير الأحرف الكبيرة المختلفة في كل عمود إلى وجود فروق معنوية خلال زمن التخزين لكل معاملة.



الشكل (50) (مخططات التقييم الحسي لعينات اللبن المدعمة بالكاروتينويدات المكبسلة خلال التخزين المبرد)

4-الاستنتاجات:

- يمكن استعمال الصمغ المفرز من أشجار الكرز الحلو كبديل عن الصمغ العربي وذلك نتيجة التشابه في بعض الخصائص الفيزيا-كيميائية والوظيفية ووجود المجموعات الوظيفية نفسها.
- يمكن استخلاص أعلى تركيز من الفينولات من قشور البرتقال باستعمال الإيثانول 50% وسطاً للاستخلاص والتحضير على درجة حرارة 36م لمدة 2 ساعة، كما يمكن الحصول على أعلى تركيز من صبغة الكاروتينويدات باستعمال الأسيتون على درجة حرارة 30م ولمدة 90 دقيقة.
- نجحت طريقة الهلام الأيوني باستعمال الكيتوزان والصمغ الثلاثة المدروسة في كبسلة المركبات الفينولية بكفاءة عالية والوصول إلى أبعاد نانومترية.
- حقق صمغ كرز سرغايا أعلى كفاءة في كبسلة صبغة الكاروتينويد مقارنةً بصمغ كرز السويداء والصمغ العربي، وكانت أبعاد الكبسولات من رتبة النانو.
- أدت عملية إضافة الكبسولات النانومترية للمركبات الفعالة (الفينولات والكاروتينويدات) بنسبة 1% إلى اللبن الرائب إلى خفض الزمن اللازم للتخمير زيادة في النسبة المئوية للحموضة في اليوم الأول من التصنيع.
- يمكن تدعيم اللبن الرائب بنسبة تصل إلى 1% من الفينولات المكبسلة باستعمال الكيتوزان وصمغ كرز سرغايا مع إمكانية التخزين المبرد (4 م⁰) لمدة 20 يوماً والمحافظة على حموضة ضمن حدود المواصفة القياسية وقدرة عالية على ربط الماء ونشاط مضاد للتأكسد جيد، ودون أن تؤثر في الخصائص الحسية للمنتج.
- يمكن الحصول على لبن وظيفي غني بالكاروتينويدات بإضافة الكبسولات النانوية للصبغة المستخلصة من قشور البرتقال المحضرة باستعمال الكيتوزان وصمغ كرز سرغايا، وإضافتها بنسبة 1% مع محافظة المنتج النهائي على مواصفات فيزيا-كيميائية جيدة لمدة 20 يوماً على درجة حرارة البراد من حيث الحموضة وتركيز الكاروتينويدات والقدرة على ربط الماء وتقييم حسي جيد حتى نهاية مدة التخزين.

5-التوصيات:

- العمل على تنقية الصمغ المفرز من أشجار الكرز وإدخاله في الصناعات الغذائية نظراً لتمتعه بتركيب كيميائي وخصائص وظيفية جيدة.
- العمل على دراسة الخصائص الفيزيا-كيميائية للصمغ المفرز من أشجار لوزيات أخرى مزروعة في سورية وتوصيفها، وتطبيقها في مجال التصنيع الغذائي.
- الاستفادة من قشور البرتقال في استخلاص مركبات فعالة أخرى كالزيوت العطرية والبكتين وتطبيقها في مجال الصناعات الغذائية بديلاً محلياً عن المستوردات الصناعية .
- العمل على تحسين خصائص الكبسولات النانوية للمركبات الفعالة المستخلصة من قشور البرتقال كالانحلالية والتحرر البطيء في أثناء الزمن.
- دراسة الجدوى الاقتصادية لإمكانية تصنيع الكبسولات النانوية محلياً وتطبيقها في تدعيم اللبن الرائب أيضاً .

المراجع

References

6-المراجع:

-المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية 2020. وزارة الزراعة والإحصاء الزراعي، مديرية الإحصاء والتخطيط، قسم الإحصاء، دمشق، سورية.

-م.ق.س. هيئة المواصفات والمقاييس السورية(2019). اللبن الرائب. المواصفة رقم 199.وزارة الصناعة. سورية.

(A)

- Abbasi, S. (2017). Persian gum: a novel natural hydrocolloid. **Nutrition and Food Sciences Research**, 4(1), 1-2.
- Abbasi, S., and Rahimi, S. (2015). Persian gum. In: S. Mishra (Eds.), Encyclopedia of Biomedical 488 Polymers and Polymeric Biomaterials (pp. 9001-9011). USA: Taylor & Francis Group 489 LLC.
- Abbott, T. P., Nelsen, T. C., and Kleiman, R. (1995). Seed surface gums content using the Dubois carbohydrate analysis. **Industrial Crops and Products**, 4(3), 185-192.
- Abd El-ghfar, M. A., Ibrahim, H. M., Hassan, I. M., Fattah, A. A., and Mahmoud, M. H. (2016). Peels of lemon and orange as value-added ingredients: chemical and antioxidant properties. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, 5(12), 777-794.
- Abreu, F. O., Bianchini, C., Forte, M. M., and Kist, T. B. (2008). Influence of the composition and preparation method on the morphology and swelling behavior of alginate–chitosan hydrogels. **Carbohydrate polymers**, 74(2), 283-289.
- Acosta, E. (2009). Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery. **Current opinion in colloid and interface science**, 14(1), 3-15.
- Adina, A. B., Goenadi, F. A., Handoko, F. F., Nawangsari, D. A., Hermawan, A., Jenie, R. I., and Meiyanto, E. (2014). Combination of ethanolic extract of Citrus aurantifolia peels with doxorubicin modulate cell cycle and increase apoptosis induction on MCF-7 cells. **Iranian journal of pharmaceutical research: IJPR**, 13(3), 919.
- Airoidi, C. (2008). The weighty potentiality of nitrogenated basic centers in inorganic polymers and biopolymers for cation removal. **Quím. Nova**, 31(1): 144-153.
- Akcicek, A., Bozkurt, F., Akgül, C., and Karasu, S. (2021). Encapsulation of Olive Pomace Extract in Rocket Seed Gum and Chia Seed Gum Nanoparticles: Characterization, Antioxidant Activity and Oxidative Stability. **Foods**, 10(8), 1735.
- Akdeniz, B., Sumnu, G., and Sahin, S. (2017). The Effects of Maltodextrin and Gum Arabic on Encapsulation of Onion Skin Phenolic Compounds. **Chemical Engineering Transactions**, 57, 1891-1896.
- Akinluwade, K. J., Oyatogun, G. M., Alebiowu, G., Adeyemi, I. O., and Akinwale, I. E. (2017). Synthesis and Characterization of Polymeric Nanoparticles Formed from Cowry Shells and Acacia Gum Extracts. **Journal of Advances in Biology and Biotechnology**, 1-8.
- Alijani, S., Balaghi, S., and Mohammadifar, M. A. (2011). Effect of gamma irradiation on rheological properties of polysaccharides exuded by A. fluccosus and A. gossypinus. **International Journal of Biological Macromolecules**, 49(4), 471-479.

- Alishahi, A., Mirvaghefi, A., Tehrani, M. R., Farahmand, H., Shojaosadati, S. A., Dorkoosh, F. A., and Elsabee, M. Z. (2011). Shelf life and delivery enhancement of vitamin C using chitosan nanoparticles. **Food Chemistry**, 126(3), 935-940.
- Al-juhaimi, F., Ghafoor, K., Özcan, M. M., Jahurul, M. H. A., Babiker, E. E., Jinap, S., Sahena, F., Sharifudin, M, S and Zaidul, I. S. M. (2018). Effect of various food processing and handling methods on preservation of natural antioxidants in fruits and vegetables. **Journal of food science and technology**, 55(10), 3872-3880.
- Al-Juhaimi, F. Y. (2014). Citrus fruits by-products as sources of bioactive compounds with antioxidant potential. **Pak. J. Bot.**, 46(4), 1459-1462.
- Alquézar, B., Rodrigo, M. J., and Zacarías, L. (2008). Carotenoid biosynthesis and their regulation in citrus fruits. **Tree and Forestry Science and Biotechnology**, 2(1), 23-37.
- ALTinişik TAĞAÇ, AYLİN; SARP, Önder; YURDAKOÇ, MEHMET KADİR. (2018). Controlled Release of Vitamin C from Chitosan Nanoparticles. **Hacettepe Journal of Biology and Chemistry**, , 46.1: 69-77.
- Ambati, R. R., Phang, S. M., Ravi, S., & Aswathanarayana, R. G. (2014). Astaxanthin: sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications—a review. **Marine drugs**, 12(1), 128-152.
- Ameh, P. O. (2013). Physicochemical properties and rheological behaviour of Ficus glumosa gum in aqueous solution. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, 7(1), 35-43.
- Amid, B. T., and Mirhosseini, H. (2012). Effect of different purification techniques on the characteristics of heteropolysaccharide-protein biopolymer from durian (*Durio zibethinus*) seed. **Molecules**, 17(9), 10875-10892.
- Amiri, Z. R., Nemati, A., Tirgarian, B., Dehghan, B., and Nasiri, H. (2020). Influence of stinging nettle (*Urtica dioica* L.) extract-loaded nano-emulsion on the storage stability and antioxidant attributes of Doogh (Traditional Iranian yoghurt beverage). **Journal of Food Measurement and Characterization**, 1-12.
- Andrade, L. A., Nunes, C. A., and Pereira, J. (2015). Relationship between the chemical components of taro rhizome mucilage and its emulsifying property. **Food chemistry**, 178, 331-338.
- Anandharamakrishnan, C. (2014). **Techniques for nanoencapsulation of food ingredients** New York, NY, USA:: Springer. (Vol. 8, pp. 65-67).
- AOAC.(2005). Association of Official Analytical Chemists .Official Methods of Analysis of AOAC International. 18th Edition. Maryland, USA: AOAC International.
- AOAC, W. H. (1990). Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. Arlington, VA, USA: Association of Official Analytical Chemists.
- AOAC. (1998). (Association of official analytical chemists). Official methods of analysis. 364 Method No 942.15, (16th ed.). Washington, DC, USA: AOAC, 1998 Method 932.12.
- ASTM, Standard test method for hydroxyl value of fatty oils and acids, Alcohol 86 (2001) 1–3 Reapproved.
- Avadi, M. R., Sadeghi, A. M. M., Mohammadpour, N., Abedin, S., Atyabi, F., Dinarvand, R., and Rafiee-Tehrani, M. (2010). Preparation and characterization of

insulin nanoparticles using chitosan and Arabic gum with ionic gelation method. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(1), 58-63.

- Awad, M. H., Elgornazi, A. M., and Soleiman, N. M. (2021). Assessment of Physicochemical Properties and Mineral Compositions of Almond (*Prunus amygdalus*) Gum of Libyan Origin. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 7(1), 702-705.
- Azevedo, M. A., Bourbon, A. I., Vicente, A. A., and Cerqueira, M. A. (2014). Alginate/chitosan nanoparticles for encapsulation and controlled release of vitamin B2. *International journal of biological macromolecules*, 71, 141-146.
- Azmi, N. (2010). Extraction of antioxidant activity, phenolic content and minerals in banana peels. Doctoral dissertation, Universiti Malaysia Pahang.
- Babiker, W. A., Sulieman, A. M. E., Elhardallou, S. B., and Khalifa, E. A. (2013). Physicochemical properties of wheat bread supplemented with orange peel by-products. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2(1), 1-4.

(B)

- Bakan, E., Akbulut, Z. T., and İnanç, A. L. (2014). Carotenoids in foods and their effects on human health. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 12(2):61-68.
- Bampidis, V. A., and Robinson, P. H. (2006). Citrus by-products as ruminant feeds: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 128(3-4), 175-217.
- Bashir, M., and Haripriya, S. (2016). Assessment of physical and structural characteristics of almond gum. *International journal of biological macromolecules*, 93, 476-482.
- Bawa, R., Bawa, S. R., Maebius, S. B., Flynn, T., and Wei, C. (2005). Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1(2), 150-158.
- Bechoff, A. (2010). Investigating carotenoid loss after drying and storage of orange-fleshed sweet potato (Doctoral dissertation, University of Greenwich).
- Beckman, T. G., Pusey, P. L., and Bertrand, P. F. (2003). Impact of fungal gummosis on peach trees. *Hort Science*, 38(6), 1141-1143.
- Bennet, D., Marimuthu, M., Kim, S., and An, J. (2012). Dual drug-loaded nanoparticles on self-integrated scaffold for controlled delivery. *International journal of nanomedicine*, 7, 3399.
- Bermúdez-Soto, M. J., Tomás-Barberán, F. A., and García-Conesa, M. T. (2007). Stability of polyphenols in chokeberry (*Aronia melanocarpa*) subjected to in vitro gastric and pancreatic digestion. *Food chemistry*, 102(3), 865-874.
- Bernardes, P. C., de Andrade, N. J., and Soares, N. D. F. F. (2014). Nanotechnology in the food industry. *Bioscience Journal*, 30(6).
- Bhushette, P.R. Annapure, U.S. (2017). Comparative study of Acacia nilotica exudate gum and acacia gum, *Int. J. Biol. Macromol.* 102 : 266–271.
- Bilal, S., Mohammed, D. I., Dewu, B. B. M., Momoh, O. R., and Abubakar, S. (2015). Refining and characterisation of gum arabic using vacuum filtration method for application in oil and gas drilling fluid formulation. *journal of experimental research and gas drilling fluid formulation* 3: 73-80.
- Bonilla, J., and Sobral, P. J. (2016). Investigation of the physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan edible film mixed with plant ethanolic extracts. *Food Bioscience*, 16, 17-25.

- Bouaziz, F., Koubaa, M., Ben Jeddou, K., Barba, F. J., Chaari, F., Besbes, S., Ghorbel, R. E., and Ellouz Chaabouni, S. (2017). Effects of almond gum as texture and sensory quality improver in wheat bread. **International Journal of Food Science & Technology**, 52(1), 205-213.
- Bouaziz, F., Koubaa, M., Neifar, M., Zouari-Ellouzi, S., Besbes, S., Chaari, F., and Ghorbel, R. E. (2016a). Feasibility of using almond gum as coating agent to improve the quality of fried potato chips: Evaluation of sensorial properties. **LWT-Food Science and Technology**, 65, 800-807.
- Bouaziz, F., Koubaa, M., Ghorbel, R. E., and Chaabouni, S. E. (2016b). Recent advances in Rosaceae gum exudates: From synthesis to food and non-food applications. **International Journal of biological macromolecules**, 86, 535-545.
- Bouaziz, F., Helbert, C. B., Romdhane, M. B., Koubaa, M., Bhiri, F., Kallel, F., chaari, F., Driss, D and Chaabouni, S. E. (2015). Structural data and biological properties of almond gum oligosaccharide: Application to beef meat preservation. **International Journal of Biological Macromolecules**, 72, 472-479.
- Bouaziz, F., Romdhane, M. B., Helbert, C. B., Buon, L., Bhiri, F., Bardaa, S., Driss.D., Koubaa,M., Fakhfakh,A., Sahnoun,Z.,Kallel,F., Zghal,N and Chaabouni, S. E. (2014). Healing efficiency of oligosaccharides generated from almond gum (*Prunus amygdalus*) on dermal wounds of adult rats. **Journal of tissue viability**, 23(3), 98-108.
- Bowers, K., and Markova, N. (2019). Value of DSC in Characterization and Optimization of Protein Stability. *Methods in molecular biology* (Clifton, NJ), 1964, 33-44.
- Brummer, Y.and Cui S.W., in: S.W. Cui (Ed.). (2005).Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications, CRC, Boca Raton, FL, , pp. 67–104.

(C)

- Calvo, P., Remunan-Lopez, C., Vila-Jato, J. L., and Alonso, M. J. (1997). Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers. **Journal of applied polymer science**, 63(1), 125-132.
- Cavalu, S., Bisboaca, S., Mates, I. M., Pasca, P. M., Laslo, V., Costea, T., and Vicas, S.(2018). Novel Formulation Based on Chitosan-Arabic Gum Nanoparticles Entrapping Propolis Extract. **REV.CHIM**, 69(12):3756-3760.
- Chan, M. C., Ho, S. H., Lee, D. J., Chen, C. Y., Huang, C. C., and Chang, J. S. (2013). Characterization, extraction and purification of lutein produced by an indigenous microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. **Biochemical engineering journal**, 78, 24-31.
- Chang, K. C., Chiang, Y. W., Yang, C. H., and Liou, J. W. (2012). Atomic force microscopy in biology and biomedicine. **Tzu Chi Medical Journal**, 24(4), 162-169.
- Chaudhari, V. M. (2013). Optimization of the extraction parameters for the production of biopigment from the new isolate of distillery effluent. **Journal of Scientific and Innovative Research**, 2(6), 1044-1051.
- Cheigh, C. I., Chung, E. Y., and Chung, M. S. (2012). Enhanced extraction of flavanones hesperidin and narirutin from Citrus unshiu peel using subcritical water. **Journal of Food Engineering**, 110(3), 472-477.

- Chen, M. L., Yang, D. J., and Liu, S. C. (2011). Effects of drying temperature on the flavonoid, phenolic acid and antioxidative capacities of the methanol extract of citrus fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) peels. **International Journal of Food Science & Technology**, 46(6), 1179-1185.
- Chen, L. Y., Remondetto, G. E., and Subirade, M. (2006). Food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. **Trends in Food Science & Technology**, 17(5), 272-283.
- Chiu, Y. T., Chiu, C. P., Chien, J. T., Ho, G. H., Yang, J., and Chen, B. H. (2007). Encapsulation of lycopene extract from tomato pulp waste with gelatin and poly (γ -glutamic acid) as carrier. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55(13), 5123-5130.
- Cho, W. Y., Yeon, S. J., Hong, G. E., Kim, J. H., Tsend-Ayush, C., and Lee, C. H. (2017). Antioxidant activity and quality characteristics of yogurt added green olive powder during storage. **Korean journal for food science of animal resources**, 37(6), 865.
- Chuyen, H. V., Roach, P. D., Golding, J. B., Parks, S. E., and Nguyen, M. H. (2017). Optimisation of extraction conditions for recovering carotenoids and antioxidant capacity from Gac peel using response surface methodology. **International journal of food science & technology**, 52(4), 972-980.
- Couch, L. M., Wien, M., Brown, J. L., and Davidson, P. (2016). Food nanotechnology. **Agro food industry hi tech**, 27, (1) :36-39.

(D)

- da Silva, S. B., Amorim, M., Fonte, P., Madureira, R., Ferreira, D., Pintado, M., and Sarmiento, B. (2015). Natural extracts into chitosan nanocarriers for rosmarinic acid drug delivery. **Pharmaceutical biology**, 53(5), 642-652.
- Dabestani, M., Kadkhodaei, R., Phillips, G. O., and Abbasi, S. (2018). Persian gum: A comprehensive review on its physicochemical and functional properties. **Food Hydrocolloids**, 78, 92-99.
- Dakia, P. A., Blecker, C., Robert, C., Wathélet, B., and Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. **Food hydrocolloids**, 22(5), 807-818.
- Daliri, E. B. M., and Lee, B. H. (2015). **Current trends and future perspectives on functional foods and nutraceuticals**. In *Beneficial microorganisms in food and nutraceuticals*. Springer, Cham. (pp. 221-244).
- Dauqan, E., and Abdullah, A. (2013). Utilization of gum arabic for industries and human health. **American Journal of Applied Sciences**, 10(10), 1270-1279.
- de Campo, C., Assis, R. Q., da Silva, M. M., Costa, T. M. H., Paese, K., Guterres, S. S., de Oliveira Rios, A and Flôres, S. H. (2019). Incorporation of zeaxanthin nanoparticles in yogurt: Influence on physicochemical properties, carotenoid stability and sensory analysis. **Food chemistry**, 301, 125230.
- De Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., Pereira, A. E., Nunes, L. E., Da Silva, C. C., Pasquoto, T., Lima, R., Smaniotto, G., Polanczyk, R. A and Fraceto, L. F. (2018). Geraniol encapsulated in chitosan/gum Arabic nanoparticles: A promising system for pest management in sustainable agriculture. **Journal of agricultural and food chemistry**, 66(21), 5325-5334.

- Dehghan, B., Esmaeilzadeh Kenari, R., and Raftani Amiri, Z. (2020). Nano-encapsulation of orange peel essential oil in native gums (*Lepidium sativum* and *Lepidium perfoliatum*): Improving oxidative stability of soybean oil. **Journal of Food Processing and Preservation**, 44(11),1-8.
 - Di Majo, D., Giammanco, M., La Guardia, M., Tripoli, E., Giammanco, S., and Finotti, E. (2005). Flavanones in Citrus fruit: Structure–antioxidant activity relationships. **Food Research International**, 38(10), 1161-1166.
 - Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food hydrocolloids*, 17(1), 25-39.
 - Đilas, S., Čanadanović-Brunet, J., and Ćetković, G. (2009). By-products of fruits processing as a source of phytochemicals. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ**, 15(4), 191-202.
 - Dong, F., and Wang, Y. (2016). Encapsulation of vitamin C by a double-layer zein/chitosan structure with improved stability and controlled release. **Int Nanomed Nanosurg**, 2(1).
 - Donkor, O. N., Henriksson, A., Vasiljevic, T., and Shah, N. P. (2006). Effect of acidification on the activity of probiotics in yoghurt during cold storage. **International Dairy Journal**, 16(10), 1181-1189.
 - Donsì, F., Senatore, B., Huang, Q., and Ferrari, G. (2010). Development of novel pea protein-based nanoemulsions for delivery of nutraceuticals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 58(19), 10653-10660.
 - Donsì, F., Annunziata, M., Sessa, M., and Ferrari, G. (2011). Nanoencapsulation of essential oils to enhance their antimicrobial activity in foods. **LWT-Food Science and Technology**, 44(9), 1908-1914.
 - Dos Santos, P. P., de Aguiar Andrade, L., Flôres, S. H., and de Oliveira Rios, A. (2018). Nanoencapsulation of carotenoids: a focus on different delivery systems and evaluation parameters. **Journal of food science and technology**, 55(10), 3851-3860.
- (E)
- Ebrahimi, B., Homayouni Rad, A., Ghanbarzadeh, B., Torbati, M., and Falcone, P. M. (2020). The emulsifying and foaming properties of Amuniacum gum (*Dorema ammoniacum*) in comparison with gum Arabic. **Food Science & Nutrition**, 8(7), 3716-3730.
 - Ebrahimzadeh, M.A., S.J. Hosseinimehr, A. Hamidinia and M. Jafari. (2008). Antioxidant and free radical scavenging activity of Feijoa sallowiana fruits peel and leaves. **Pharmacologyonline**, 1: 7-14.
 - EFSA Scientific Committee. (2011). Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain. **EFSA Journal**, 9(5), 2140.
 - El Zawawy, N. A. (2015). Antioxidant, antitumor, antimicrobial studies and quantitative phytochemical estimation of ethanolic extracts of selected fruit peels. **International Journal Current Microbiogyl Aplication Science**, 4(5), 298-309.
 - El-Agamey, A., & McGarvey, D. J. (2008). Carotenoid radicals and radical ions. In *Carotenoids* (pp. 119-154). Birkhäuser Basel.
 - Elijah I.N. and R.C. Barbara.(2011) Physicochemical characterization of grewia polysaccharide gum: effect of drying method, **Carbohydr. Polym.** 84 446–453.

- El-Kholy, W. M., Soliman, T. N., and Darwish, A. M. G. (2019). Evaluation of date palm pollen (*Phoenix dactylifera* L.) encapsulation, impact on the nutritional and functional properties of fortified yoghurt. **PLoS One**, 14(10), 1-23.
- El-Messery, T. M., El-Said, M. M., Shahein, N. M., El-Din, H. M. F., and Farrag, A. (2019). Functional Yoghurt Supplemented with Extract Orange Peel Encapsulated Using Coacervation Technique. **Pakistan journal of biological sciences: PJBS**, 22(5), 231.
- Ergin, S. Ö., Yaman, H., and Dilek, M. (2018). The usage of edible films extracted from cherry and apricot tree gums for coating of strawberry (*Fragaria ananassa*) and loquat (*Eriobotrya japonica*) fruits. Turkish **Journal of Agriculture-Food Science and Technology**, 6(5), 561-569.
- Esfanjani, A. F., and Jafari, S. M. (2016). Biopolymer nano-particles and natural nano-carriers for nano-encapsulation of phenolic compounds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 146, 532-543.
- Esquivel, R., Juárez, J., Almada, M., Ibarra, J., and Valdez, M. A. (2015). Synthesis and characterization of new thiolated chitosan nanoparticles obtained by ionic gelation method. **International Journal of Polymer Science**, 1-18.

(F)

- F. A. O. (1992). Specifications for identity and purity of certain food additives. FAO Food and Nutrition Paper, 52, 345-355.
- Fang, Z., and Bhandari, B. (2010). Encapsulation of polyphenols—a review. **Trends in Food Science and Technology**, 21(10), 510-523.
- FAOSTAT.(2010). FAO statistical division. Available in <http://faostat.fao.org>
- Fathi, M., Mohebbi, M and Koocheki ,A. (2016a). Introducing *Prunus cerasus* gum exudates: Chemical structure, molecular weight, and rheological properties. **Food Hydrocolloids** 61: 946-955.
- Fathi, M., Mohebbi, M., and Koocheki, A. (2016b). Some physico-chemical properties of *Prunus armeniaca* L. gum exudates. **International journal of biological macromolecules**, 82, 744-750.
- Fathi, M., Martin, A., and McClements, D. J. (2014). Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems. **Trends in food science and technology**, 39(1), 18-39.
- Fathi, M., Varshosaz, J., Mohebbi, M., and Shahidi, F. (2013). Hesperetin-loaded solid lipid nanoparticles and nanostructure lipid carriers for food fortification: preparation, characterization, and modeling. **Food and Bioprocess Technology**, 6(6), 1464-1475.
- FDA. Food and Drug Administration. (2003). Guidance for industry: bioavailability and bioequivalence studies for orally administered drug products—general considerations. Food and Drug Administration, Washington, DC.
- Fei Liu, X., Lin Guan, Y., Zhi Yang, D., Li, Z., and De Yao, K. (2001). Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. **Journal of applied polymer science**, 79(7), 1324-1335.
- Fernández-García, E., Carvajal-Lérida, I., and Pérez-Gálvez, A. (2009). In vitro bioaccessibility assessment as a prediction tool of nutritional efficiency. **Nutrition research**, 29(11), 751-760.

- Freedman, N. D., Park, Y., Subar, A. F., Hollenbeck, A. R., Leitzmann, M. F., Schatzkin, A., and Abnet, C. C. (2008). Fruit and vegetable intake and head and neck cancer risk in a large United States prospective cohort study. **International journal of cancer**, 122(10), 2330-2336.
- Fu, K., Harrell, R., Zinski, K., Um, C., Jaklenec, A., Frazier, J., and Langer, R. (2003). A potential approach for decreasing the burst effect of protein from PLGA microspheres. **Journal of pharmaceutical sciences**, 92(8), 1582-1591.

(G)

- Galaverna, G., Silvestro, G. D., Cassano, A., Sforza, S., Dossena, A., Drioli, E., Marchelli, R. (2008). A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. **Food Chemistry**, 106 :1021–1030.
- Gan, Q., Wang, T., Cochrane, C., and McCarron, P. (2005). Modulation of surface charge, particle size and morphological properties of chitosan–TPP nanoparticles intended for gene delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 44(2-3), 65-73.
- Gan, Q., and Wang, T. (2007). Chitosan nanoparticle as protein delivery carrier—systematic examination of fabrication conditions for efficient loading and release. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 59(1): 24-34.
- Garau, M. C., Simal, S., Rossello, C., and Femenia, A. (2007). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. *Canoneta*) by-products. **Food chemistry**, 104(3), 1014-1024.
- Gerster, H. (1993). Anticarcinogenic effect of common carotenoids. International journal for vitamin and nutrition research. Internationale Zeitschrift für Vitamin-und Ernährungsforschung. **Journal international de vitaminologie et de nutrition**, 63(2), 93-121.
- Ghahfarokhi, M. G., Barzegar, M., Sahari, M. A., and Azizi, M. H. (2016). Enhancement of thermal stability and antioxidant activity of thyme essential oil by encapsulation in chitosan nanoparticles. **J. Agric. Sci. Technol.**, 18, 1781-1792.
- Gireesh, T., Nair, P. P., and Sudhakaran, P. R. (2004). Studies on the bioavailability of the provitamin A carotenoid, β -carotene, using human exfoliated colonic epithelial cells. **British journal of nutrition**, 92(2), 241-245.
- Goula, A. M., Adamopoulos, K. G., Chatzitakis, P. C., and Nikas, V. A. (2006). Prediction of lycopene degradation during a drying process of tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, 74(1), 37-46.
- Goulas, V., and Manganaris, G. A. (2012). Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in Cyprus. **Food Chemistry**, 131(1), 39-47.
- Gregoris, E., and Stevanato, R. (2010). Correlations between polyphenolic composition and antioxidant activity of Venetian propolis. **Food and Chemical Toxicology**, 48(1), 76-82.
- Guaadaoui, A., Benaicha, S., Elmajdoub, N., Bellaoui, M., and Hamal, A. (2014). What is a bioactive compound? A combined definition for a preliminary consensus. **International Journal of Nutrition and Food Sciences**, 3(3), 174-179.

- Gülçin, İ. (2006). Antioxidant activity of caffeic acid (3, 4-dihydroxycinnamic acid). **Toxicology**, 217(2-3), 213-220.
- Guo, M. Q., Hu, X., Wang, C., and Ai, L. (2017). Polysaccharides: structure and solubility. Solubility of polysaccharides, 7-21.
- Gurak, P. D., Cabral, L. M. C., and Rocha-Leão, M. H. (2013). Production of grape juice powder obtained by freeze-drying after concentration by reverse osmosis. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 56(6), 1011-1017.
- Gurav, S. S., Gulkari, V. D., Duragkar, N. J., and Patil, A. T. (2008). Antimicrobial activity of Butea monosperma Lam. gum. **Iranian Journal of Pharmacology & Therapeutics** 7 (1)21-24.
- Gzyra-Jagiela, K., Pęczek, B., Wiśniewska-Wrona, M., and Gutowska, N. (2019). Physicochemical Properties of Chitosan and its Degradation Products. Chitin and Chitosan: Properties and Applications, 61-80.

(H)

- Hadley, C. W., Miller, E. C., Schwartz, S. J., and Clinton, S. K. (2002). Tomatoes, lycopene, and prostate cancer: progress and promise. **Experimental Biology and Medicine**, 227(10), 869-880.
- Hamdani, A. M., Wani, I. A., Gani, A., Bhat, N. A., and Masoodi, F. A. (2017). Effect of gamma irradiation on physicochemical, structural and rheological properties of plant exudate gums. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 44, 74-82.
- Han, P. P., Sun, Y., Wu, X. Y., Yuan, Y. J., Dai, Y. J., and Jia, S. R. (2014). Emulsifying, flocculating, and physicochemical properties of exopolysaccharide produced by cyanobacterium Nostoc flagelliforme. **Applied biochemistry and biotechnology**, 172(1), 36-49.
- Hasheminejad, N., Khodaiyan, F., and Safari, M. (2019). Improving the antifungal activity of clove essential oil encapsulated by chitosan nanoparticles. **Food chemistry**, 275, 113-122.
- Hassan, A., and Amjad, I. (2010). Nutritional evaluation of yoghurt prepared by different starter cultures and their physiochemical analysis during storage. **African Journal of Biotechnology**, 4(1)22-26.
- Hassani, M., and Hasani, S. (2018). Nano-encapsulation of thyme essential oil in chitosan-Arabic gum system: evaluation of its antioxidant and antimicrobial properties. **Trends in Phytochemical Research**, 2(2), 75-82.
- Hegazy, A. E., and Ibrahim, M. I. (2012). Antioxidant activities of orange peel extracts. **World applied sciences journal**, 18(5), 684-688.
- Hegde, P., Agrawal, P., and Gupta, P. K. (2015). Isolation and optimization of polyphenols from the peels of orange fruit. **J. Chem. Pharm. Sci**, 8(3), 149-159.
- Helal, A., and Tagliazucchi, D. (2018). Impact of in-vitro gastro-pancreatic digestion on polyphenols and cinnamaldehyde bioaccessibility and antioxidant activity in stirred cinnamon-fortified yogurt. **LWT**, 89, 164-170.
- Helander, I. M., Nurmiäho-Lassila, E. L., Ahvenainen, R., Rhoades, J., and Roller, S. (2001). Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. **International journal of food microbiology**, 71(2-3), 235-244.
- Hendrich, S. (2002) Bioavailability of isoflavones. **Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, 777(1-2), 203-210.
- High value processing technologies. Hauppauge: Nova Science Publishers.

- Hikmawanti, N. P. E., Fatmawati, S., & Asri, A. W. (2021). The Effect of Ethanol Concentrations as The Extraction Solvent on Antioxidant Activity of Katuk (*Sauropus androgynus* (L.) Merr.) Leaves Extracts. In IOP Conference Series: **Earth and Environmental Science** (Vol. 755, No. 1, p. 012060). IOP Publishing.
 - Hiranvarachat, B., Suvarnakuta, P., and Devahastin, S. (2008). Isomerisation kinetics and antioxidant activities of β -carotene in carrots undergoing different drying techniques and conditions. **Food Chemistry**, 107(4), 1538-1546.
 - Ho, S. C., and Lin, C. C. (2008). Investigation of heat-treating conditions for enhancing the anti-inflammatory activity of citrus fruit (*Citrus reticulata*) peels. **Journal of agricultural and food chemistry**, 56(17), 7976-7982.
 - Hong, N. T., and Ibrahim, N. H. (2012). Extraction and characterization of mucilage from leaves of *Pereskia bleo* (*Rose Cactus*) [ekstraksi dan karakterisasi getah daun kaktus mawar (*Pereskia bleo*)]. *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan*, 23(2), 210-210.
 - Hooshmand, H., Shabanpour, B., Moosavi-Nasab, M., and Golmakani, M. T. (2017). Optimization of carotenoids extraction from blue crab (*Portunus pelagicus*) and shrimp (*Penaeus semisulcatus*) wastes using organic solvents and vegetable oils. **Journal of food processing and preservation**, 41(5), e13171.
 - Horuz, T. İ., and Belibağlı, K. B. (2018). Nanoencapsulation by electrospinning to improve stability and water solubility of carotenoids extracted from tomato peels. **Food chemistry**, 268, 86-93.
 - Hoshino, M., Suetsugu, T., Iwai, H., Takamizu, A., Tanaka, M., Quitain, A., Sasaki, M and Goto, M. (2014). Extraction of citrus flavonoids from peel of *Citrus junos* using supercritical carbon dioxide with polar solvent. **Transactions of the Materials Research Society of Japan**, 39(3), 309-311.
 - Hu, B., Pan, C., Sun, Y., Hou, Z., Ye, H., Hu, B., and Zeng, X. (2008). Optimization of fabrication parameters to produce chitosan–tripolyphosphate nanoparticles for delivery of tea catechins. **Journal of agricultural and food chemistry**, 56(16), 7451-7458.
 - Huang, Y. S., & Ho, S. C. (2010). Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel. **Food Chemistry**, 119(3), 868-873.
 - Hussain, S. A., Hameed, A., Nazir, Y., Naz, T., Wu, Y., Suleria, H. A. R., and Song, Y. (2018). Microencapsulation and the characterization of polyherbal formulation (phf) rich in natural polyphenolic compounds. **Nutrients**, 10 (843), 1-25.
 - Hussein, A. M., Kamil, M. M., Lotfy, S. N., Mahmoud, K. F., Mehaya, F. M., and Mohammad, A. A. (2017). Influence of nano-encapsulation on chemical composition, antioxidant activity and thermal stability of rosemary essential oil. **Am J Food Technol**, 12, 170-177.
 - Ilyasoglu, H., & El, S. N. (2014). Nanoencapsulation of EPA/DHA with sodium caseinate–gum Arabic complex and its usage in the enrichment of fruit juice. **LWT-Food Science and Technology**, 56(2), 461-468.
- (I)
- Imtiyaz, M and Najeeb, J.(2017).Standardization and characterization of almond gum obtained from *prunus amygdales* var *dulcis*. **World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, 6(8): 1431-1443.

- İnanç Horuz, T., and Belibağlı, K. B. (2019). Encapsulation of tomato peel extract into nanofibers and its application in model food. **Journal of Food Processing and Preservation**, 43(9), e14090.
- Iqbal, M., Zafar, N., Fessi, H., and Elaissari, A. (2015). Double emulsion solvent evaporation techniques used for drug encapsulation. **International journal of pharmaceutics**, 496(2), 173-190.
- Irkin, R., Dogan, S., Degirmencioglu, N., Diken, M. E., and Guldaz, M. (2015). Phenolic content, antioxidant activities and stimulatory roles of citrus fruits on some lactic acid bacteria. **Archives of Biological Sciences**, 67(4), 1313-1321.
- Irshad, M., Zafaryab, M., Singh, M., and Rizvi, M. (2012). Comparative analysis of the antioxidant activity of Cassia fistula extracts. **International journal of medicinal chemistry**, 1-12.
- Ishida, B. K., Turner, C., Chapman, M. H., and McKeon, T. A. (2004). Fatty acid and carotenoid composition of gac (*Momordica cochinchinensis Spreng*) fruit. **Journal of agricultural and food chemistry**, 52(2), 274-279.
- Islam, N. U., Amin, R., Shahid, M., and Amin, M. (2019). Gummy gold and silver nanoparticles of apricot (*Prunus armeniaca*) confer high stability and biological activity. **Arabian Journal of Chemistry**, 12(8), 3977-3992.
- Islam, N. U., Amin, R., Shahid, M., Amin, M., Zaib, S., and Iqbal, J. (2017). A multi-target therapeutic potential of *Prunus domestica* gum stabilized nanoparticles exhibited prospective anticancer, antibacterial, urease-inhibition, anti-inflammatory and analgesic properties. **BMC complementary and alternative medicine**, 17(1), 1-17.
- Izydorczyk, M., Cui, S. W., and Wang, Q. (2005). Polysaccharide gums: structures, functional properties, and applications. **Food carbohydrates: Chemistry, physical properties, and applications**, 293, 299.

(J)

- Jafari, S. M., Assadpoor, E., He, Y., and Bhandari, B. (2008). Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, 26, 816-835.
- Jaime, L., Rodríguez-Meizoso, I., Cifuentes, A., Santoyo, S., Suarez, S., Ibáñez, E., and Señorans, F. J. (2010). Pressurized liquids as an alternative process to antioxidant carotenoids' extraction from *Haematococcus pluvialis* microalgae. **LWT-Food Science and Technology**, 43(1), 105-112.
- Jalili Safaryan, M., Ganjloo, A., Bimakr, M., and Zarringhalami, S. (2016). Optimization of ultrasound-assisted extraction, preliminary characterization and in vitro antioxidant activity of polysaccharides from green pea pods. **Foods**, 5(4), 78.
- Jamila, N., Khan, N., Hwang, I. M., Saba, M., Khan, F., Amin, F., Khan, S. N., Atlas, A., Javed, F., Minhaz, A., and Ullah, F. (2020). Characterization of natural gums via elemental and chemometric analyses, synthesis of silver nanoparticles, and biological and catalytic applications. **International journal of biological macromolecules**, 147, 853-866.
- Jani, G. K., Shah, D. P., Prajapati, V. D., and Jain, V. C. (2009). Gums and mucilages: versatile excipients for pharmaceutical formulations. **Asian J Pharm Sci**, 4(5), 309-323.

- Jani, G. K., Shah, D. P., Prajapati, V. D., and Jain, V. C. (2009). Gums and mucilages: versatile excipients for pharmaceutical formulations. **Asian J Pharm Sci**, 4(5), 309-323.
- Jeddou, K. B., Chaari, F., Maktouf, S., Nouri-Ellouz, O., Helbert, C. B., and Ghorbel, R. E. (2016). Structural, functional, and antioxidant properties of water-soluble polysaccharides from potatoes peels. **Food Chemistry**, 205, 97-105.
- Jeyakumari, A., Zynudheen, A. A., and Parvathy, U. (2016). Microencapsulation of bioactive food ingredients and controlled release-A review. **MOJ Food Process Techno** 12 (6): 214-224
- Joshi, V. K., Kumar, A. and Kumar, V. (2012). Antimicrobial, antioxidant and phytochemicals from fruit and vegetable wastes, **Intl. J. of Food. Ferment. Technol.** 2(2): 123-136.
- Joshi, U.M and Biyani, K.R.(2015). Extraction of a Novel Seed Gum from Cassia tora Seeds and it Characterization. **International Journal of pharmacy research an official of human journals** :4(1): 243-251.
- Joung, J. Y., Lee, J. Y., Ha, Y. S., Shin, Y. K., Kim, Y., Kim, S. H., and Oh, N. S. (2016). Enhanced microbial, functional and sensory properties of herbal yogurt fermented with Korean traditional plant extracts. **Korean journal for food science of animal resources**, 36(1), 90.

(K)

- Kadare, P., Maposa, P., Dube, A., & Maponga, C. C. (2014). Encapsulation of isoniazid in chitosan-gum arabic and poly (lactic-co-glycolic acid) PVA particles to provide a sustained release formulation. **J. Pharm. Pharmacol**, 1, 01-06.
- Kadivec M, KOPJAR M , Žnidarčič D and POŽRL T.(2015). Potential of eggplant peel as by-product. **Acta Alimentaria**, 44 (1): 126–131.
- Kamaly, N., Xiao, Z., Valencia, P. M., Radovic-Moreno, A. F., and Farokhzad, O. C. (2012). Targeted polymeric therapeutic nanoparticles: design, development and clinical translation. **Chemical Society Reviews**, 41(7), 2971-3010.
- Kamil, A., Chen, C. Y. O., and Blumberg, J. B. (2015). The application of nanoencapsulation to enhance the bioavailability and distribution of polyphenols. **Nanotechnology and Functional Foods: Effective Delivery of Bioactive Ingredients**, 158-174.
- Katas, H., and Alpar, H. O. (2006). Development and characterisation of chitosan nanoparticles for siRNA delivery. **Journal of Controlled Release**, 115(2), 216-225.
- Katata-Seru, L., Lebepe, T. C., Aremu, O. S., and Bahadur, I. (2017). Application of Taguchi method to optimize garlic essential oil nanoemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, 244, 279-284.
- Kato, M., Ikoma, Y., Matsumoto, H., Sugiura, M., Hyodo, H., and Yano, M. (2004). Accumulation of carotenoids and expression of carotenoid biosynthetic genes during maturation in citrus fruit. **Plant Physiology**, 134(2), 824-837.
- Kaur, M., Malik, B., Garg, T., Rath, G., and Goyal, A. K. (2015). Development and characterization of guar gum nanoparticles for oral immunization against tuberculosis. **Drug delivery**, 22(3), 328-334.
- Kean, T., and Thanou, M. (2010). Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan. **Advanced drug delivery reviews**, 62(1), 3-11.

- Khan, M. K., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Dangles, O., and Chemat, F. (2010). Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. **Food chemistry**, 119(2), 851-858.
 - Khan, M. A., Ahmad, W., Khan, S., Rahim, H., and Roohullah, F. (2012). Amin formulation and evaluation of sustained release tablets using *Prunus armeniaca* (L.) and *Prunus domestica* (L.) gums, **Iran. Journal of Pharmaceutical Sciences**, 8(4), 233-240.
 - Khare, A. R., and Vasisht, N. (2014). Nanoencapsulation in the food Industry: technology of the future. In *Microencapsulation in the food industry*. 151-155. Academic Press.
 - Kim, D. H., Cho, W. Y., Yeon, S. J., Choi, S. H., and Lee, C. H. (2019). Effects of Lotus (*Nelumbo nucifera*) Leaf on Quality and Antioxidant Activity of Yogurt during Refrigerated Storage. **Food science of animal resources**, 39(5), 792-803.
 - Klinkesorn, U., Sophanodora, P., Chinachoti, P., Decker, E. A., and McClements, D. J. (2005). Encapsulation of emulsified tuna oil in two-layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition. **Food Hydrocolloids**, 19(6), 1044-1053.
 - Kong, H., Yang, J., Zhang, Y., Fang, Y., Nishinari, K., and Phillips, G. O. (2014). Synthesis and antioxidant properties of gum arabic-stabilized selenium nanoparticles. **International journal of biological macromolecules**, 65, 155-162.
 - Khoo, H. E., Prasad, K. N., Ismail, A., and Mohd-Esa, N. (2010). Carotenoids from *Mangifera pajang* and their antioxidant capacity. **Molecules**, 15(10), 6699-6712.
 - Kopjar, M., Piližota, V., Šubarić, D., and Babić, J. (2009). Prevention of thermal degradation of red currant juice anthocyanins by phenolic compounds addition. **Croatian journal of food science and technology**, 1(1), 24-30.
 - Kora, A. J., Beedu, S. R., and Jayaraman, A. (2012). Size-controlled green synthesis of silver nanoparticles mediated by gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) and its biological activity. **Organic and medicinal chemistry letters**, 2(1), 1-10.
 - Kour, H., Malik, A. A., Ahmad, N., Wani, T. A., Kaul, R. K., and Bhat, A. (2015). Nanotechnology –New Lifeline For Food Industry. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition** 1-19.
 - Kuck, L. S., and Noreña, C. P. Z. (2016). Microencapsulation of grape (*Vitis labrusca* var. Bordo) skin phenolic extract using gum Arabic, polydextrose, and partially hydrolyzed guar gum as encapsulating agents. **Food chemistry**, 194, 569-576.
 - Kulkarni, G. T., Gowthamarajan, K., Dhobe, R. R., Yohanan, F., and Suresh, B. (2005). Development of controlled release spheroids using natural polysaccharide as release modifier. **Drug Delivery**, 12(4), 201-206.
 - Kumar, D. D., Mann, B., Pothuraju, R., Sharma, R., and Bajaj, R. (2016). Formulation and characterization of nanoencapsulated curcumin using sodium caseinate and its incorporation in ice cream. **Food and function**, 7(1), 417-424.
- (L)
- Lagha-Benamrouche, S., and Madani, K. (2013). Phenolic contents and antioxidant activity of orange varieties (*Citrus sinensis* L. and *Citrus aurantium* L.) cultivated in Algeria: Peels and leaves. **Industrial Crops and Products**, 50, 723-730.

- Lai, C. S., Li, S., Miyauchi, Y., Suzawa, M., Ho, C. T., and Pan, M. H. (2013). Potent anti-cancer effects of citrus peel flavonoids in human prostate xenograft tumors. **Food & function**, 4(6), 944-949.
- Lapornik, B., Prošek, M., and Wondra, A. G. (2005). Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. **Journal of food engineering**, 71(2), 214-222.
- Lazos, E. S. (1992). Certain functional properties of defatted pumpkin seed flour. **Plant Foods for Human Nutrition**, 42(3), 257-273.
- Lee, K. S., Kim, B. Y., Kim, D. H., and Jin, B. R. (2016). Recombinant spider silk fibroin protein produces a non-cytotoxic and non-inflammatory response. **Journal of Asia-Pacific Entomology**, 19(4), 1015-1018.
- Lestari, A. D. N., Siswanta, D., Martien, R., and Mudasir, M. (2020). Synthesis, characterization, and stability evaluation of β -Carotene encapsulated in starch-chitosan/tripolyphosphate matrices. Indonesian **Journal of Chemistry**, 20(4), 929-940.
- Li, H., Zhang, X., Zhao, C., Zhang, H., Chi, Y., Wang, L., Zhang, H., Bai, S and Zhang, X. (2022). Entrapment of curcumin in soy protein isolate using the pH-driven method: Nanoencapsulation and formation mechanism. **LWT**, 153, 112480.
- Li, Y., Bao, T., and Chen, W. (2018). Comparison of the protective effect of black and white mulberry against ethyl carbamate-induced cytotoxicity and oxidative damage. **Food chemistry**, 243, 65-73.
- Li, F., Gao, J., Xue, F., Yu, X., and Shao, T. (2016). Extraction optimization, purification and physicochemical properties of polysaccharides from *Gynura medica*. **Molecules**, 21(4), 397.
- Li, B. B., Smith, B., and Hossain, M. M. (2006). Extraction of phenolics from citrus peels: I. Solvent extraction method. **Separation and Purification Technology**, 48(2), 182-188.
- Liew, S. S., Ho, W. Y., Yeap, S. K., and Sharifudin, S. A. B. (2018). Phytochemical composition and in vitro antioxidant activities of *Citrus sinensis* peel extracts. **PeerJ**, 6, e5331,1-16.
- Lim, Y. Y., and Murtijaya, J. (2007). Antioxidant properties of *Phyllanthus amarus* extracts as affected by different drying methods. **LWT-Food Science and Technology**, 40(9), 1664-1669.
- Liu, J., Wang, Q., Zhang, H., Yu, D., Jin, S., and Ren, F. (2016). Interaction of chlorogenic acid with milk proteins analyzed by spectroscopic and modeling methods. **Spectroscopy Letters**, 49(1), 44-50.
- Lobo, V., Patil, A., Phatak, A., and Chandra, N. (2010). Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. **Pharmacognosy reviews**, 4(8), 118-126.
- Lopez-Rubio, A., Gavara, R., and Lagaron, J. M. (2006). Bioactive packaging: turning foods into healthier foods through biomaterials. **Trends in Food Science & Technology**, 17(10), 567-575.
- Lopez-Torrez, L., Nigen, M., Williams, P., Doco, T., and Sanchez, C. (2015). *Acacia senegal* vs. *Acacia seyal* gums–Part 1: Composition and structure of hyperbranched plant exudates. **Food Hydrocolloids**, 51, 41-53.
- Luangtana-anan, M., Opanasopit, P., Ngawhirunpat, T., Nunthanid, J., Sriamornsak, P., Limmatvapirat, S., and Lim, L. Y. (2005). Effect of chitosan salts and molecular

weight on a nanoparticulate carrier for therapeutic protein. **Pharmaceutical development and technology**, 10(2), 189-196.

- Luykx, D. M., Peters, R. J., van Ruth, S. M., and Bouwmeester, H. (2008). A review of analytical methods for the identification and characterization of nano delivery systems in food. **Journal of agricultural and food chemistry**, 56(18), 8231-8247.

(M)

- M'hiri, N., Ioannou, I., Ghoul, M., and Mihoubi Boudhrioua, N. (2017). Phytochemical characteristics of citrus peel and effect of conventional and nonconventional processing on phenolic compounds: A review. **Food Reviews International**, 33(6), 587-619.
- M'hiri, N., Ioannou, I., and Ghoul, M. Mihoubi boudhrioua N. (2015). Proximate chemical composition of orange peel and variation of phenols and antioxidant activity during convective air drying. **Journal of new sciences**, (9), 881-890.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., and Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release—a review. **International journal of food science & technology**, 41(1), 1-21.
- Mahfoudhi, N., and Hamdi, S. (2015a). Use of Almond Gum and Gum Arabic as Novel Edible Coating to Delay Postharvest Ripening and to Maintain Sweet Cherry (*Prunus avium*) Quality during Storage. **Journal of Food Processing and Preservation**, 39(6), 1499-1508.
- Mahfoudhi, N., and Hamdi, S. (2015b). Kinetic degradation and storage stability of β -carotene encapsulated by freeze-drying using almond gum and gum Arabic as wall materials. **Journal of food processing and preservation**, 39(6), 896-906.
- Mahfoudhi, N., Chouaibi, M., and Hamdi, S. (2014). Effectiveness of almond gum trees exudate as a novel edible coating for improving postharvest quality of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruits. **Food Science and Technology International**, 20(1), 33-43.
- Mahfoudhi, N., Chouaibi, M., Donsi, F., Ferrari, G., and Hamdi, S. (2012). Chemical composition and functional properties of gum exudates from the trunk of the almond tree (*Prunus dulcis*). **Food Science and Technology International**, 18(3), 241-250.
- Mahmoud, K. F., Ibrahim, M. A., Mervat, E. D., Shaaban, H. A., Kamil, M. M., and Hegazy, N. A. (2016). Nano-encapsulation efficiency of lemon and orange peels extracts on cake shelf life. **American Journal of Food Technology**, 11(3), 63-75.
- Malsawmtluangi, C., Thanzami, K., Lahlhenmawia, H., Selvan, V., Palanisamy, S., Kandasamy, R., and Pachuau, L. (2014). Physicochemical characteristics and antioxidant activity of *Prunus cerasoides* D. Don gum exudates. **International Journal of Biological Macromolecules**, 69, 192-199.
- Malviya, R., P. Srivastava, M. Bansal and P.K. Sharma. (2010). Preparation and Evaluation of Disintegrating Properties of Cucurbita maxima Pulp Powder. **International Journal of Pharmaceutical Sciences**, 2(1): 395-399.
- Manach, C., Williamson, G., Morand, C., Scalbert, A., and Rémésy, C. (2005). Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. **The American journal of clinical nutrition**, 81(1), 230S-242S.
- Mandalari, G., Bennett, R.N., Bisignano, G., Saija, A., Dugo, G., Lo Curto, R.B., Faulds, C.B. and Waldron, K.W. (2006). Characterization of flavonoids

- and pectins from bergamot (*Citrus bergamia* Risso) peel, amajor by-product of essential oil extraction **Journal of agricultural and food chemistry**, 54(1), 197-203.
- Mao, H. Q., Roy, K., Troung-Le, V. L., Janes, K. A., Lin, K. Y., Wang, Y., and Leong, K. W. (2001). Chitosan-DNA nanoparticles as gene carriers: synthesis, characterization and transfection efficiency. **Journal of controlled release**, 70(3), 399-421.
 - Maoka, T. (2020). Carotenoids as natural functional pigments. **Journal of natural medicines**, 74(1), 1-16.
 - Marx, M., Stuparic, M., Schieber, A., and Carle, R. (2003). Effects of thermal processing on trans–cis-isomerization of β -carotene in carrot juices and carotene-containing preparations. **Food Chemistry**, 83(4), 609-617.
 - McClements, D. J., Decker, E. A., and Weiss, J. (2007). Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. **Journal of food science**, 72(8), R109-R124.
 - McMahon, G. (2008). Analytical instrumentation: a guide to laboratory, portable and miniaturized instruments. John Wiley & Sons.
 - Medeiros, A. K. D. O. C., de Carvalho Gomes, C., de Araújo Amaral, M. L. Q., de Medeiros, L. D. G., Medeiros, I., Porto, D. L., and Passos, T. S. (2019). Nanoencapsulation improved water solubility and color stability of carotenoids extracted from Cantaloupe melon (*Cucumis melo* L.). **Food chemistry**, 270, 562-572.
 - Mekonnen, A., and Desta, W. (2021). Comparative study of the antioxidant and antibacterial activities of *Rumex abyssinicus* with commercially available *Zingiber officinale* and *Curcuma longa* in Bahir Dar city, Ethiopia. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, 8(1), 1-11.
 - Milbury, P. E., Vita, J. A., and Blumberg, J. B. (2010). Anthocyanins are bioavailable in humans following an acute dose of cranberry juice. **The Journal of nutrition**, 140(6), 1099-1104.
 - Mirhosseini, H., and Amid, B. T. (2012). A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. **Food Research International**, 46(1), 387-398.
 - Mirhosseini, H., and Amid, B. T. (2013). Effect of different drying techniques on flowability characteristics and chemical properties of natural carbohydrate-protein Gum from durian fruit seed. **Chemistry Central Journal**, 7(1), 1-14.
 - Mittal, A., Singh, A., Benjakul, S., Prodpran, T., Nilsuwan, K., Huda, N., and de la Caba, K. (2021). Composite films based on chitosan and epigallocatechin gallate grafted chitosan: Characterization, antioxidant and antimicrobial activities. **Food Hydrocolloids**, 111, 1-10.
 - Miyazaki, K., and Islam, N. (2007). Nanotechnology systems of innovation—An analysis of industry and academia research activities. **Technovation**, 27(11), 661-675.
 - Moghadam, F. V., Pourahmad, R., Mortazavi, A., Davoodi, D., and Azizinezhad, R. (2019). Use of Fish Oil Nanoencapsulated with Gum Arabic Carrier in Low Fat Probiotic Fermented Milk. **Food science of animal resources**, 39(2), 309-323.
 - Moghimi, S. M., Hunter, A. C., and Murray, J. C. (2005). Nanomedicine: current status and future prospects. **The FASEB journal**, 19(3), 311-330.
 - Mohammadi, A., Hashemi, M., and Hosseini, S. M. (2015). Nanoencapsulation of *Zataria multiflora* essential oil preparation and characterization with enhanced

antifungal activity for controlling *Botrytis cinerea*, the causal agent of gray mould disease. **Innovative food science and emerging technologies**, 28, 73-80.

- Moradi, S., and Anarjan, N. (2019). Preparation and characterization of α -tocopherol nanocapsules based on gum Arabic-stabilized nanoemulsions. **Food science and biotechnology**, 28(2), 413-421.
- Mora-Huertas, C. E., Fessi, H., and Elaissari, A. (2010). Polymer-based nanocapsules for drug delivery. **International journal of pharmaceutics**, 385(1-2), 113-142.
- Muhammad, D. R. A., Saputro, A. D., Rottiers, H., Van de Walle, D., and Dewettinck, K. (2018). Physicochemical properties and antioxidant activities of chocolates enriched with engineered cinnamon nanoparticles. **European Food Research and Technology**, 244(7), 1185-1202.
- Muniandy, P., Shori, A. B., and Baba, A. S. (2016). Influence of green, white and black tea addition on the antioxidant activity of probiotic yogurt during refrigerated storage. **Food Packaging and Shelf Life**, 8, 1-8.

(N)

- Nabi, F., Arain, M. A., Rajput, N., Alagawany, M., Soomro, J., Umer, M., Soomro, F., Wang, Z., Ye, R. and Liu, J. (2020). Health benefits of carotenoids and potential application in poultry industry: A review. **Journal of animal physiology and animal nutrition**, 104(6), 1809-1818.
- Naja, G.M. , Mustin, C. , and Volesky, B. (2005). A high resolution ; a new approach to studying binding site of microbial biosorbent . **Water Research** , 39 :579-588.
- Nallamuthu, I., Devi, A., and Khanum, F. (2015). Chlorogenic acid loaded chitosan nanoparticles with sustained release property, retained antioxidant activity and enhanced bioavailability. **Asian journal of pharmaceutical sciences**, 10(3), 203-211.
- Navarro-Flores, M. J., Ventura-Canseco, L. M. C., Meza-Gordillo, R., Ayora-Talavera, T. D. R., and Abud-Archila, M. (2020). Spray drying encapsulation of a native plant extract rich in phenolic compounds with combinations of maltodextrin and non-conventional wall materials. **Journal of Food Science and Technology**, 1-12.
- Nep, E. I., and Conway, B. R. (2011). Physicochemical characterization of grewia polysaccharide gum: Effect of drying method. **Carbohydrate Polymers**, 84(1), 446-453.
- Niamah, A. K., Al-Sahlany, S. T. G., and Al-Manhel, A. J. (2016). Gum arabic uses as prebiotic in yogurt production and study effects on physical, chemical properties and survivability of probiotic bacteria during cold storage. **World Applied Sciences Journal**, 34(9), 1190-1196.
- Norshazila, S., Koy, C. N., Rashidi, O., Ho, L. H., Azrina, I., Nurul Zaizuliana, R. A., and Zarinah, Z. (2017). The effect of time, temperature and solid to solvent ratio on pumpkin carotenoids extracted using food grade solvents. **Sains Malaysiana**, 46(2), 231-237.
- Nunes, I. L., and Mercadante, A. Z. (2007). Encapsulation of lycopene using spray-drying and molecular inclusion processes. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 50(5), 893-900.

(O)

- Obatolu, V. A., Fasoyiro, S. B., and Ogunsumi, L. (2001). Effect of processing on functional properties of yam beans (*Sphenostylis stenocarpa*). **Food Science and Technology Research**, 7(4), 319-322.
- Olorunsola, E. O., Bhatia, P. G., Tytler, B. A., and Adikwu, M. U. (2016). Thermochemical properties of hydrophilic polymers from cashew and khaya exudates and their implications on drug delivery. **Journal of drug delivery**, 1-7.
- Omoba, O. S., Obafaye, R. O., Salawu, S. O., Boligon, A. A., and Athayde, M. L. (2015). HPLC-DAD phenolic characterization and antioxidant activities of ripe and unripe sweet orange peels. **Antioxidants**, 4(3), 498-512.
- Orozco, R. S., Hernandez, P. B., Ramírez, N. F., Morales, G. R., Luna, J. S., and A. J. C. Montoya. (2012). Gamma irradiation induced degradation of orange peels. **Energies** 5, (8), 3051– 3063.
- Ozturk, B., Parkinson, C., and Gonzalez-Miquel, M. (2018). Extraction of polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvents. *Separation and Purification Technology*, 206, 1-13.
- Otaibi, M. A., and Demerdash, H. E. (2008). Improvement of the quality and shelf life of concentrated yoghurt (labneh) by the addition of some essential oils. **African Journal of Microbiology Research**, 2(7), 156-161.

(P)

- Pachuau, L., Lahlhenmawia, H., and Mazumder, B. (2012). Characteristics and composition of *Albizia procera* (Roxb.) Benth gum. **Industrial Crops and Products**, 40, 90-95.
- Pan, M. H., Li, S., Lai, C. S., Miyauchi, Y., Suzawa, M., and Ho, C. T. (2012). Inhibition of citrus flavonoids on 12-O-tetradecanoylphorbol 13-acetate-induced skin inflammation and tumorigenesis in mice. **Food science and human wellness**, 1(1), 65-73.
- Paredes, A. J., Asensio, C. M., Llabot, J. M., Allemandi, D. A., and Palma, S. D. (2016). Nanoencapsulation in the food industry: manufacture, applications and characterization. **Journal of Food Bioengineering and Nanoprocessing**, 1(1), 56-79.
- Park, J., Ye, M., and Park, K. (2005). Biodegradable polymers for microencapsulation of drugs. **Molecules**, 10(1), 146-161.
- Paula, H. C., Sombra, F. M., Abreu, F. O., and Paul, R. (2010). Lippia sidoides essential oil encapsulation by angico gum/chitosan nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 21(12), 2359-2366.
- Peasura, N., Laohakunjit, N., Kerdchoechuen, O., and Wanlapa, S. (2015). Characteristics and antioxidant of *Ulva intestinalis* sulphated polysaccharides extracted with different solvents. **International journal of biological macromolecules**, 81, 912-919.
- Pereira, M. C., Oliveira, D. A., Hill, L. E., Zambiasi, R. C., Borges, C. D., Vizzotto, M., and Gomes, C. L. (2018). Effect of nanoencapsulation using PLGA on antioxidant and antimicrobial activities of guabiroba fruit phenolic extract. **Food chemistry**, 240, 396-404.
- Pérez, R. A., Iglesias, M. T., Pueyo, E., González, M., & de Lorenzo, C. (2007). Amino acid composition and antioxidant capacity of Spanish honeys. **Journal of agricultural and food chemistry**, 55(2), 360-365.

- Perna, A., Intaglietta, I., Simonetti, A., and Gambacorta, E.(2014). Antioxidant activity of yogurt made from milk characterized by different casein haplotypes and fortified with chestnut and sulla honeys. **Journal of dairy science**, 97(11), 6662-6670.
- Phimolsiripol, Y., Siripatrawan, U., and Cleland, D. J. (2011). Weight loss of frozen bread dough under isothermal and fluctuating temperature storage conditions. **Journal of Food Engineering**, 106(2), 134-143.
- Prasad Reddy, M. N., Padma Ishwarya, S., Anandharamakrishnan, C. (2019). Nanoencapsulation of roasted coffee bean oil in whey protein wall system through nanospray drying. **Journal of Food Processing and Preservation**, 43(3), e13893.

(Q)

- Qian, H. F., Cui, S. W., Wang, Q., Wang, C., and Zhou, H. M. (2011). Fractionation and physicochemical characterization of peach gum polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, 25(5), 1285-1290.
- Quintanilha, R. C., Orth, E. S., Grein-Iankovski, A., Riegel-Vidotti, I. C., and Vidotti, M. (2014). The use of gum arabic as “Green” stabilizer of poly (aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. **Journal of colloid and interface science**, 434, 18-27.
- Quintanilla-Carvajal, M. X., Camacho-Díaz, B. H., Meraz-Torres, L. S., Chanona-Pérez, J. J., Alamilla-Beltrán, L., Jimenéz-Aparicio, A., and Gutiérrez-López, G. F. (2010). Nanoencapsulation: a new trend in food engineering processing. **Food Engineering Reviews**, 2(1), 39-50.

(R)

- Raafat, D., and Sahl, H. G. (2009). Chitosan and its antimicrobial potential—a critical literature survey. **Microbial biotechnology**, 2(2), 186-201.
- Rachtanapun, P., Klunklin, W., Jantrawut, P., Jantanasakulwong, K., Phimolsiripol, Y., Seesuriyachan, P., Leksawasdi, N., Chaityaso, T., Ruksiriwanich, W., Phongthai, S., Sommano, S. R., Punyodom, W., Reungsang, A and Ngo, T. M. P. (2021). Characterization of chitosan film incorporated with curcumin extract. **Polymers**, 13(6), 963.
- Rafajlovska, V., Slaveska-Raicki, R., Koleva Gudeva, L., and Klopceska, J. (2007). Spice paprika oleoresin extraction under different conditions involving acetone and ethanol. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, **Helsinki-Finland**, 65-69.
- Rai, S., Wahile, A., Mukherjee, K., Saha, P., Mukherjee, K. (2006). Antioxidant activity of Nelumbo nucifera (sacred lotus) seeds. **J. Ethnopharmacol.**, 104, 322–327.
- Raikos, V., Ni, H., Hayes, H., and Ranawana, V. (2019). Antioxidant properties of a yogurt beverage enriched with Salal (*Gaultheria shallon*) berries and blackcurrant (*Ribes nigrum*) pomace during cold storage. **Beverages**, 5(1), 2.
- Rajabi, H., Jafari, S. M., Rajabzadeh, G., Sarfarazi, M., and Sedaghati, S. (2019). Chitosan-gum Arabic complex nanocarriers for encapsulation of saffron bioactive components. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 578, 123644:1-8.
- Rajalakshmi, A., Krithiga, N., and Jayachitra, A. (2013). Antioxidant activity of the chitosan extracted from shrimp exoskeleton. *Middle East* **J. Sci. Res**, 16(10), 1446-1451.

- Rajbhar, K. A. R. I. S. H. M. A., Dawda, H., and Mukundan, U. S. H. A. (2015). Polyphenols: Methods of extraction. **Sci. Revs. Chem. Commun**, 5(1), 1-6.
- Ramful, D., Bahorun, T., Bourdon, E., Tarnus, E., and Aruoma, O. I. (2010). Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits: Potential prophylactic ingredients for functional foods application. **Toxicology**, 278(1), 75-87.
- Rashidinejad, A., Birch, E. J., and Everett, D. W. (2016). A novel functional full-fat hard cheese containing liposomal nanoencapsulated green tea catechins: manufacture and recovery following simulated digestion. **Food & function**, 7(7), 3283-3294.
- Rasouli Ghahroudi, F., Mizani, M., Rezaei, K., and Bameni Moghadam, M. (2017). Production of a safe and efficient antioxidant-rich extract from sweet orange (*Citrus sinensis* cv Shamsavari) peel. **Journal of Food Biosciences and Technology**, 7(2), 49-56.
- Rastabi, J. A., and Nasirpour, A. (2017). Comparison of some physicochemical and functional properties of farsi gum and other rosaceae plant gum exudates. **Journal of Science and Engineering Elites**, 110-118.
- Raza, A., Li, F., Xu, X., and Tang, J. (2017). Optimization of ultrasonic-assisted extraction of antioxidant polysaccharides from the stem of *Trapa quadrispinosa* using response surface methodology. **International journal of biological macromolecules**, 94, 335-344.
- Reddy, K. J., Mohan, G. K., & Gaikwad, S. B. (2011). Preliminary phytochemical standardization of tree exudates from India: gum kondagogu and gum ghatti. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, 2(4), 1023-1034.
- Rehman, Z. U. (2006). Citrus peel extract : A natural source of antioxidant. **Food Chemistry**, 99(3):454 – 450
- Rein, M. J., Renouf, M., Cruz-Hernandez, C., Actis-Goretta, L., Thakkar, S. K., and da Silva Pinto, M. (2012). Bioavailability of bioactive food compounds: a challenging journey to bioefficacy. **British journal of clinical pharmacology**, 75(3), 588-602.
- Rezaei A., Nasirpour A and Tavanai H. (2017). Fractionation and some physicochemical properties of almond gum (*Amygdalus communis* L.) exudates. **Food Hydrocolloids** 60 :461-469.
- Rezaei, A., Nasirpour, A., and Tavanai, H. (2016). Fractionation and some physicochemical properties of almond gum (*Amygdalus communis* L.) exudates. **Food Hydrocolloids**, 60, 461-469.
- Rezzadori, K., Benedetti, S., and Amante, E. R. (2012). Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food and bioproducts processing**, 90(4), 606-614.
- Rickman, J. C., Barrett, D. M., and Bruhn, C. M. (2007). Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 87(6), 930-944.
- Rivera Vélez, S. M., and Canela i Garayoa, R. (2012). Influence of sample processing on the analysis of carotenoids in maize. **Molecules**, 2012, vol. 17, núm. 9, p. 11255-11268.
- Rodrigo, M. J., Marcos, J. F., and Zacarías, L. (2004). Biochemical and molecular analysis of carotenoid biosynthesis in flavedo of orange (*Citrus sinensis* L.) during

fruit development and maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52(22), 6724-6731.

- Rodríguez, J., Martín, M. J., Ruiz, M. A., and Clares, B. (2016). Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, 83, 41-59.
- Rosland Abel, S. E., Yusof, Y. A., Chin, N. L., Chang, L. S., Mohd Ghazali, H., and Manaf, Y. N. (2019). Characterisation of physicochemical properties of gum arabic powder at various particle sizes. **Food Research**, 4(1), 107-115.
- Rowe, P. J., and Sian, C. (2006). Handbook of Pharmaceutical Excipients Fifth Edition. American Pharmacists Association. Washington. Hlm.
- Rutella, G. S., Tagliazucchi, D., and Solieri, L. (2016). Survival and bioactivities of selected probiotic lactobacilli in yogurt fermentation and cold storage: New insights for developing a bi-functional dairy food. **Food microbiology**, 60, 54-61.
- Rutz, J. K., Borges, C. D., Zambiazzi, R. C., da Rosa, C. G., and da Silva, M. M. (2016). Elaboration of microparticles of carotenoids from natural and synthetic sources for applications in food. **Food chemistry**, 202, 324-333.
- Rutz, J. K., Zambiazzi, R. C., Borges, C. D., Krumreich, F. D., da Luz, S. R., Hartwig, N., and da Rosa, C. G. (2013). Microencapsulation of purple Brazilian cherry juice in xanthan, tara gums and xanthan-tara hydrogel matrixes. **Carbohydrate polymers**, 98(2), 1256-1265.

(S)

- Sadrabadi, T. E., Allahkaram, S. R., Staab, T., and Towhidi, N. (2017). Preparation and characterization of durable micro/nanocapsules for use in self-healing anticorrosive coatings. **Polym. Science. Series. B**, 59(3), 281-291.
- Sagar, N. A., Pareek, S., Sharma, S., Yahia, E. M., and Lobo, M. G. (2018). Fruit and vegetable waste: Bioactive compounds, their extraction, and possible utilization. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, 17(3), 512-531.
- Sahoo, M., Vishwakarma, S., Panigrahi, C., and Kumar, J. (2021). Nanotechnology: Current applications and future scope in food. **Food Frontiers**, 2(1), 3-22.
- Sáiz-Abajo, M. J., González-Ferrero, C., Moreno-Ruiz, A., Romo-Hualde, A., & González-Navarro, C. J. (2013). Thermal protection of β -carotene in re-assembled casein micelles during different processing technologies applied in food industry. **Food chemistry**, 138(2-3), 1581-1587.
- Salarbashi, D., Tafaghodi, M., Fathi, M., Aboutorabzade, S. M., and Sabbagh, F. (2021a). Development of curcumin-loaded *Prunus armeniaca* gum nanoparticles: Synthesis, characterization, control release behavior, and evaluation of anticancer and antimicrobial properties. **Food Science & Nutrition**, 9:6109–6119.
- Salarbashi, D., Jahanbin, K., Tafaghodi, M., and Fahmideh-Rad, E. (2021b). *Prunus armeniaca* gum exudates: An overview on purification, structure, physicochemical properties, and applications. **Food Science & Nutrition**, 9(2), 1240-1255.
- Saniewski, M. (1997). The role of jasmonates in ethylene biosynthesis. In *Biology and biotechnology of the plant hormone ethylene* (pp. 39-45). Springer, Dordrecht.
- Saniewski, M., Miyamoto, K., and Ueda, J. (2004). Carbohydrate composition of gum, anthocyanin accumulation and leaf abscission in peach shoots induced by methyl

jasmonate and/or ethylene. **Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych**, 2(496).

- Santos, C. C. A. D. A., Duarte, W. F., Carreiro, S. C., & Schwan, R. F. (2013). Inoculated fermentation of orange juice (*Citrus sinensis* L.) for production of a citric fruit spirit. *Journal of the Institute of Brewing*, 119(4), 280-287.
- Sarkar, P. C., Sahu, U., Binsi, P. K., Nayak, N., Ninan, G., and Ravishanker, C. N. (2018). Studies on physico-chemical and functional properties of some natural Indian gums. **Asian Journal of Dairy and Food Research**, 37(2), 126-131.
- Savic Gajic, I. M., Savic, I. M., Gajic, D. G., and Dosic, A. (2021). Ultrasound-assisted extraction of carotenoids from orange peel using olive oil and its encapsulation in ca-alginate beads. **Biomolecules**, 11(225), 1-14.
- Scalbert, A., and Williamson, G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. **The Journal of nutrition**, 130(8), 2073S-2085S.
- Schuch, A., Deiters, P., Henne, J., Köhler, K., and Schuchmann, H. P. (2013). Production of W/O/W (water-in-oil-in-water) multiple emulsions: droplet breakup and release of water. **Journal of colloid and interface science**, 402, 157-164.
- Seelan, T. V., Kumari, H. L. J., Kishore, N., Selvamani, P., Thanzami, K., Pachuauc, L and Ruckmani, K. (2016). Exploitation of novel gum *Prunus cerasoides* as mucoadhesive beads for a controlled-release drug delivery. **International journal of biological macromolecules**, 85, 667-673.
- Seleim, M. A. (2008). The dietary Fiber, total phenolic content, and antioxidant activity of orange peels. **Assiut Journal of Agriculture Science**, 9(1), 39-52.
- Senadeera, S. S., Prasanna, P. H. P., Jayawardana, N. W. I. A., Gunasekara, D. C. S., Senadeera, P., and Chandrasekara, A. (2018). Antioxidant, physicochemical, microbiological, and sensory properties of probiotic yoghurt incorporated with various *Annona* species pulp. **Heliyon**, 4(11), 1-18.
- Shah, N. P. (2000). Probiotic bacteria: selective enumeration and survival in dairy foods. **Journal of dairy science**, 83(4), 894-907.
- Shahgholian, N., and Rajabzadeh, G. (2016). Fabrication and characterization of curcumin-loaded albumin/gum Arabic coacervate. **Food hydrocolloids**, 59, 17-25.
- Sharma, A., Bhushette, P. R., and Annapure, U. S. (2020). Purification and physicochemical characterization of *Prunus domestica* exudate gum polysaccharide. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, 1, 100003.
- Shelly, Ahuja, M., Kumar, A. (2013). Gum ghatti-chitosan polyelectrolyte nanoparticles: preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, 61, 411-415.
- Shen, S. G., Lin, Y. H., Zhao, D. X., Wu, Y. K., Yan, R. R., Zhao, H. B., Tan, Z. L., Jia, S. R and Han, P. P. (2019). Comparisons of functional properties of polysaccharides from *Nostoc flagelliforme* under three culture conditions. **Polymers**, 11(263), 1-12.
- Shi, M. J., Wei, X., Xu, J., Chen, B. J., Zhao, D. Y., Cui, S., and Zhou, T. (2017). Carboxymethylated degraded polysaccharides from *Enteromorpha prolifera*: Preparation and in vitro antioxidant activity. **Food chemistry**, 215, 76-83.
- Shimada, K., Fujikawa, K., Yahara, K., & Nakamura, T. (1992). Antioxidative properties of xanthan on the autoxidation of soybean oil in cyclodextrin emulsion. **Journal of agricultural and food chemistry**, 40(6), 945-948.

- Shukla, P. S., Gawande, S. S., and Thorat, A. V. Extraction, Identification and Utilization of Pigments Extracted from Citrus Wastes.(2016).**International Journal of Science and Research** 5(5):840-847.
- Silva-Buzanello, R. A. D., Souza, M. F. D., Oliveira, D. A. D., Bona, E., Leimann, F. V., Cardozo Filho, L., and Gonçalves, O. H. (2016). Preparation of curcumin-loaded nanoparticles and determination of the antioxidant potential of curcumin after encapsulation. **Polímeros**, 26(3), 207-214.
- Simas, F. F., Gorin, P. A., Wagner, R., Sassaki, G. L., Bonkerner, A., and Iacomini, M. (2008). Comparison of structure of gum exudate polysaccharides from the trunk and fruit of the peach tree (*Prunus persica*). **Carbohydrate Polymers**, 71(2), 218-228.
- Simas-Tosin, F. F. F., Barraza, R. R. R., Petkowicz, C. L. O. C., Silveira, J. L. M., Sas- saki, G. L., Santos, E. M. R., Gorin, P. A. J., and Iacomini, M. (2010). Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudate. **Food Hydrocolloids**, 24, 486–493.
- Singh, R. P., Tripathy, T., Karmakar, G. P., Rath, S. K., Karmakar, N. C., Pandey, S. R., Kannan, K., Jain, S.K and Lan, N. T. (2000). Novel biodegradable flocculants based on polysaccharides. **CURRENT SCIENCE-BANGALORE**-, 78(7), 798-803.
- Singh, S., and Immanuel, G. (2014). Extraction of antioxidants from fruit peels and its utilization in paneer. **Journal of Food Processing & Technology**, 5(7), 1-5.
- Singh, V., Singh, S. K., and Maurya, S. (2010). Microwave induced poly (acrylic acid) modification of Cassia javanica seed gum for efficient Hg (II) removal from solution. **Chemical Engineering Journal**, 160(1), 129-137.
- Siregar, T. M., and Margareta, M. (2019). Microencapsulation of Carotenoids from Red Melinjo (*Gnetum gnemon* L.) Peels Extract. **In Journal of Physics**: Conference Series (Vol. 1351, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.
- Somchue, W., Sermsri, W., Shiowatana, J., and Siripinyanond, A. (2009). Encapsulation of α -tocopherol in protein-based delivery particles. **Food Research International**, 42(8), 909-914.
- Soumya, N. P. P., Mini, S., Sivan, S. K., and Mondal, S. (2021). Bioactive compounds in functional food and their role as therapeutics. **Bioactive Compounds in Health and Disease**, 4(3), 24-39.
- Spigno, G., Tramelli, L., and De Faveri, D. M. (2007). Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. **Journal of food engineering**, 81(1), 200-208.
- Stahl, W., Heinrich, U., Wiseman, S., Eichler, O., Sies, H., and Tronnier, H. (2001). Dietary tomato paste protects against ultraviolet light-induced erythema in humans. **The Journal of nutrition**, 131(5), 1449-1451.
- Stoica, R., Şomoghi, R., and Ion, R. M. (2013). Preparation of chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for the encapsulation of polyphenols extracted from Rose Hips. **Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)**, 8(3):955-963.
- Strati, I. F., and Oreopoulou, V. (2011). Effect of extraction parameters on the carotenoid recovery from tomato waste. **International journal of food science & technology**, 46(1), 23-29.

- Strati, I., Sinanoglou, V., Kora, L., Miniadis-Meimaroglou, S., and Oreopoulou, V.(2012). Carotenoids from foods of plant, animal and marine origin: an efficient HPLC-DAD separation method. **Foods**, 1(1), 52-65.
- Suleria, H. A., Barrow, C. J., and Dunshea, F. R. (2020). Screening and characterization of phenolic compounds and their antioxidant capacity in different fruit peels. **Foods**, 9(9), 1-26.
- Sultana, B., Anwar, F., Asi, M. R., and Chatha, S. A. S. (2008). Antioxidant potential of extracts from different agro wastes: Stabilization of corn oil. **Grasas y aceites**, 59(3), 205-217.
- Sun T and Ho C (2005). Antioxidant activities of buckwheat extracts. **Food Chemistry**, 90: 743-749.
- Sun, C., Wu, Z., Wang, Z., and Zhang, H. (2015). Effect of ethanol/water solvents on phenolic profiles and antioxidant properties of Beijing propolis extracts. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 1-9.

(T)

- Tadmor, Y., Burger, J., Yaakov, I., Feder, A., Libhaber, S. E., Portnoy, V., and Aharoni, A. (2010). Genetics of flavonoid, carotenoid, and chlorophyll pigments in melon fruit rinds. **Journal of agricultural and food chemistry**, 58(19), 10722-10728.
- Tajaldini, M., Samadi, F., Khosravi, A., Ghasemnejad, A., and Asadi, J. (2020). Protective and anticancer effects of orange peel extract and naringin in doxorubicin treated esophageal cancer stem cell xenograft tumor mouse model. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, 121, 109594.
- Tan, C., Xie, J., Zhang, X., Cai, J., and Xia, S. (2016). Polysaccharide-based nanoparticles by chitosan and gum arabic polyelectrolyte complexation as carriers for curcumin. **Food Hydrocolloids**, 57, 236-245.
- Tan, C., Xie, J., Zhang, X., Cai, J., and Xia, S. (2016). Polysaccharide-based nanoparticles by chitosan and gum arabic polyelectrolyte complexation as carriers for curcumin. **Food Hydrocolloids**, 57, 236-245.
- Tan, P. W., Tan, C. P., and Ho, C. W. (2011). Antioxidant properties: Effects of solid-to-solvent ratio on antioxidant compounds and capacities of Pegaga (*Centella asiatica*). **International Food Research Journal**, 18(2):557-562.
- Tao, N., Gao, Y., Liu, Y., and Ge, F. (2010). Carotenoids from the peel of Shatian pummelo (*Citrus grandis Osbeck*) and its antimicrobial activity. **American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Science**, 7(1), 110-115.
- Tavakoli, H., Hosseini, O., Jafari, S. M., and Katouzian, I. (2018). Evaluation of physicochemical and antioxidant properties of yogurt enriched by olive leaf phenolics within nanoliposomes. **Journal of agricultural and food chemistry**, 66(35), 9231-9240.
- Tavares, L., Barros, H. L. B., Vaggetti, J. C. P., and Noreña, C. P. Z. (2019). Microencapsulation of garlic extract by complex coacervation using whey protein isolate/chitosan and gum Arabic/chitosan as wall materials: influence of anionic biopolymers on the physicochemical and structural properties of microparticles. **Food and Bioprocess Technology**, 12(12), 2093-2106.

- Thamaket, P., and Raviyan, P. (2015). Preparation and physical properties of carotenoids encapsulated in chitosan cross-linked tripolyphosphate nanoparticles. **Food and Applied Bioscience Journal**, 3(1), 69-84.
- Thammakiti, S., Suphantharika, M., Phaesuwan, T and Verduyn C.(2004). Preparation of spent brewer's yeast -glucans for potential applications in the food industry. **Int. J. Food Sci.Technol**. 39, 21–29.
- Thanatcha, R., and Pranee, A. J. I. F. R. J. (2011). Extraction and characterization of mucilage in *Ziziphus mauritiana* Lam. **International Food Research Journal**, 18(1), 201-212.
- Thurnham, D. I. (2007). Bioequivalence of β -carotene and retinol. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 87(1), 13-39.
- Trabelsi, I., Ben Slima, S., Ktari, N., Bouaziz, M., and Ben Salah, R. (2021). Structure Analysis and Antioxidant Activity of a Novel Polysaccharide from Katan Seeds. **BioMed Research International**.1-13
- Tsai, M. L., Bai, S. W., and Chen, R. H. (2008). Cavitation effects versus stretch effects resulted in different size and polydispersity of ionotropic gelation chitosan–sodium tripolyphosphate nanoparticle. **Carbohydrate Polymers**, 71(3), 448-457.

(U)

- Ueno, M., Nogawa, M., Siddiqui, R., Watashi, K., Wakita, T., Kato, N., Ikeda, M., Okimura, T., Isaka, S., Oda, T., and Ariumi, Y.(2019).Acidic polysaccharides isolated from marine algae inhibit the early step of viral infection. **International journal of biological macromolecules**, 124, 282-290.
- USDA . United States Department of Agriculture. Citrus: World Markets and Trade; Foreign Agricultural Service: Washington, DC, USA, 2019.

(V)

- Vahidmoghadam, F., Pourahmad, R., Mortazavi, A., Davoodi, D., and Azizinezhad, R. (2019). Characteristics of freeze-dried nanoencapsulated fish oil with whey protein concentrate and gum arabic as wall materials. **Food Science and Technology**, 39, 475-481.
- Vakarelski, I. U., Brown, S. C., Moudgil, B. M., and Higashitani, K. (2007). Nanoparticle—terminated scanning probe microscopy tips and surface samples. **Advanced Powder Technology**, 18(6), 605-614.
- Varga, L., Szigeti, J., Kovács, R., Földes, T., and Buti, S. (2002). Influence of a *Spirulina platensis* biomass on the microflora of fermented ABT milks during storage (R1). **Journal of Dairy Science**, 85(5), 1031-1038.
- Vasile, F. E., Judis, M. A., & Mazzobre, M. F. (2017). Prosopis alba exudate gum as novel excipient for fish oil encapsulation in polyelectrolyte bead system. **Carbohydrate Polymers**, 166, 309–319.
- Verbeken, D., Dierckx, S., and Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. **Applied microbiology and biotechnology**, 63(1), 10-21.
- Verma, S., and Gupta, S. (2017). Nanotechnology and food science: Tomorrow design the food. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, 6(9), 3553-3561.
- Vogiatzi, G., Tousoulis, D., and Stefanadis, C. (2009). The role of oxidative stress in atherosclerosis. **Hellenic J cardiol**, 50(5), 402-9.

(W)

- Walia, A., Gupta, A. K., and Sharma, V. (2019). Role of bioactive compounds in human health. **Acta Sci. Med. Sci.**, 3(9), 25-33.
- Wandrey, C., Bartkowiak, A., and Harding, S. E. (2010). Materials for encapsulation. In *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing* (pp. 31-100). Springer, New York, NY.
- Wang, M., Li, L., Wan, M., Lin, Y., Tong, Y., Cui, Y., Deng, H., Tan, C., Kong, Y and Meng, X. (2021). Preparing, optimising, and evaluating chitosan nanocapsules to improve the stability of anthocyanins from *Aronia melanocarpa*. **RSC Advances**, 11(1), 210-218.
- Wang, Z., Zhang, F., Yan, Y., Zhang, Z., Wang, L., and Qin, C. (2019). Lipid-lowering activities of chitosan and its quaternary ammonium salt for the hyperlipidemia rats induced by high-fat diets. **International journal of biological macromolecules**, 132, 922-928.
- Wang, L., Wang, J., Fang, L., Zheng, Z., Zhi, D., Wang, S., Li, S., Ho, C and Zhao, H. (2014). Anticancer activities of citrus peel polymethoxyflavones related to angiogenesis and others. **BioMed research international**, 1-10.
- Wang, C. C., Chang, S. C., Inbaraj, B. S., and Chen, B. H. (2010). Isolation of carotenoids, flavonoids and polysaccharides from *Lycium barbarum* L. and evaluation of antioxidant activity. **Food chemistry**, 120(1), 184-192.
- Wang, L. and Liu, Y. (2009). Optimization of solvent extraction conditions for total carotenoids in rapeseed using response surface methodology. **Natural Science** 1: 23-29.
- Wang, Y. C., Chuang, Y. C., and Hsu, H. W. (2008). The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. **Food chemistry**, 106(1), 277-284.
- Waszkowiak, K., and Gliszczynska-Swiglo, A. (2016). Binary ethanol–water solvents affect phenolic profile and antioxidant capacity of flaxseed extracts. **European Food Research and Technology**, 242(5), 777-786.
- Williams, A. W., Boileau, T. W., and Erdman Jr, J. W. (1998). Factors influencing the uptake and absorption of carotenoids. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 218(2), 106-108.
- Wrolstad, R.E., R.W. Durst., and J. Lee. (2005). Tracking colour and pigment changes in anthocyanin products. **Trend Food Sci. Technol.**, 16: 423-428.
- Wu, W. M., Lu, L., Long, Y., Wang, T., Liu, L., Chen, Q., and Wang, R. (2007). Free radical scavenging and antioxidative activities of caffeic acid phenethyl ester (CAPE) and its related compounds in solution and membranes: A structure–activity insight. **Food Chemistry**, 105(1), 107-115.

(X)

- Xie, Y. L., Zhou, H. M., and Qian, H. F. (2006). Effect of addition of peach gum on physicochemical properties of gelatin-based microcapsule. **Journal of food biochemistry**, 30(3), 302-312.
- Xiao, C., and Fang, F. (2009). Ionic self-assembly and characterization of a polysaccharide-based polyelectrolyte complex of maleic starch half-ester acid with chitosan. **Journal of applied polymer science**, 112(4), 2255-2260.

- Xu, Z., Li, X., Feng, S., Liu, J., Zhou, L., Yuan, M., and Ding, C. (2016). Characteristics and bioactivities of different molecular weight polysaccharides from camellia seed cake. **International journal of biological macromolecules**, 91, 1025-1032.
- Xu, G. H., Chen, J. C., Liu, D. H., Zhang, Y. H., Jiang, P., and Ye, X. Q. (2008). Minerals, phenolic compounds, and antioxidant capacity of citrus peel extract by hot water. **Journal of food science**, 73(1), C11-C18.
- Xu, G., Ye, X., Chen, J., and Liu, D. (2007). Effect of heat treatment on the phenolic compounds and antioxidant capacity of citrus peel extract. **Journal of Agricultural and Food chemistry**, 55(2), 330-335.
- Xue, L., Long, J., Lu, C., Li, X., Xu, X., and Jin, Z. (2021). Immobilization of polygalacturonase for the preparation of pectic oligosaccharides from mango peel wastes and assessment of their antibacterial activities. **Food Bioscience**, 39, 100837.

(Y)

- Yadav, K., Bajaj, R. K., Mandal, S., Saha, P., and Mann, B. (2018). Evaluation of total phenol content and antioxidant properties of encapsulated grape seed extract in yoghurt. **International journal of dairy technology**, 71(1), 96-104.
- Yadav, R., Kumar, D., Kumari, A., and Yadav, S. K. (2014). Encapsulation of catechin and epicatechin on BSA NPs improved their stability and antioxidant potential. **EXCLI journal**, 13, 331.
- Yao, Q., Lin, M. T., Zhu, Y. D., Xu, H. L., and Zhao, Y. Z. (2018). Recent trends in potential therapeutic applications of the dietary flavonoid didymin. **Molecules**, 23(10), 2547.
- Yao, X. C., Chang, C. F., and Wu, S. J. (2015). Effect of peach gum polysaccharides on quality changes of white shrimp. **International journal of biological macromolecules**, 72, 1076-1080.
- Yao, X. C., Cao, Y., and Wu, S. J. (2013). Antioxidant activity and antibacterial activity of peach gum derived oligosaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, 62, 1-3.
- Yu, J. H., Du, Y. M., and Zheng, H. (1999). Blend films of chitosan-gelatin. **journal-wuhan university natural sciences edition**, 45:440-444.
- Yuan, L., Liang, G. Z., Xie, J. Q., Guo, J., and Li, L. (2006). Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly (urea-formaldehyde). **Polymer degradation and stability**, 91(10), 2300-2306.

(Z)

- Zeng, J. B., He, Y. S., Li, S. L., and Wang, Y. Z. (2012). Chitin whiskers: An overview. **Biomacromolecules**, 13(1), 1-11.
- Zhang, S., Liu, X., Yan, L., Zhang, Q., Zhu, J., Huang, N., and Wang, Z. (2015). Chemical compositions and antioxidant activities of polysaccharides from the sporophores and cultured products of *Armillaria mellea*. **Molecules**, 20(4), 5680-5697.
- Zhang, L., and Kosaraju, S. L. (2007). Biopolymeric delivery system for controlled release of polyphenolic antioxidants. **European polymer journal**, 43(7), 2956-2966.
- Zhang, D., and Hamazu, Y. (2004). Phenolics, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. **Food chemistry**, 88(4), 503-509.

- Zhong, J., Yang, R., Cao, X., Liu, X., and Qin, X. (2018). Improved physicochemical properties of yogurt fortified with fish oil/ γ -oryzanol by nanoemulsion technology. **Molecules**, 23(56), 1-11.
- Zuidam N.J and Nedovic, V. (2010): Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing. Springer, New York.
- Zuorro, A., Fidaleo, M., and Lavecchia, R. (2011). Enzyme-assisted extraction of lycopene from tomato processing waste. **Enzyme and microbial technology**, 49(6-7),567-5

Abstract:

This research aimed to prepare of nanocapsules loaded with two types of bioactive compounds (phenols and carotenoid pigments) extracted from orange peels via chitosan and gums (cherry and Arabic) biofilms and study the effect of adding capsules on physicochemical, microbial and sensory properties of yoghurt.

The cherry gum (*Prunus avium*) was collected from two regions: Serghaya and Suwayda, purified by precipitation with ethanol, study the chemical composition and different properties and comparison with gum Arabic. The moisture and ash content for the studied gums were within the limits set by the Food and Drug Organization (FDA) and its carbohydrate content was high, and this indicates its purity. The solubility of exudate gums ranged from 53.53 to 86.53% and was arranged as follows: Arabic gum>Serghaya gum>Suwayda gum. The cherry gums were superior to gum Arabic in water and oil holding capacities and all of gum types showed similar FT-IR spectra which indicated the same functional group's presence in them.

The conditions for extraction bioactive compounds (phenols and carotenoid pigments) from sweet orange peel (*Citrus sinensis*) were optimized and using the statistical design Response Surface Methodology (RSM). The highest concentration of phenolic compounds extracted (1157.52 mg/100g) using the mixture of ethanol: water at 36°C for 2h. While, the highest concentration of carotenoids obtained (21.18 mg /100 g) using acetone at 30°C for 90 min.

The nanocapsules of bioactive compounds extracted from orange peel were prepared via ionic gelation method and the effect of different ratios of chitosan: gum and chitosan: core material on encapsulation efficiency and capsules size were studied. The results showed that the addation of cherry gum: chitosan and phenolic extract: chitosan at the ratios 1:1 and 1:0.5 respectively gave the highest encapsulation efficiency 89.27 for Serghaya gum and 87.06% for Suwayda gum) with average capsules size 70 and 95 nm. While, the gum Arabic obtained the maximum encapsulation efficiency (97.39%) when the gum: chitosan added at the ratio of 1:2 and the phenolic extract: chitosan added at the ratio of 1:0.5 with a mean size of nanocapsules 50 nm. On the other hand, the highest encapsulation efficiency of carotenoid pigment (82.48, 73.25 and 71.03% for Serghaya, Arabic and Suwayda

gum, respectively) was achieved when the gum: chitosan and the pigment extract: chitosan were added at ratios of 1:2 and 1:2, respectively. The Scanning Electron Microscopy images of the bioactive compounds nanocapsules prepared using chitosan and cherry gums showed they had a wide bore compared with chitosan-Arabic gum nanocapsules. The FTIR spectra confirmed the presence of electrostatic interactions between the protonated amino group of chitosan ($-\text{NH}_3^+$) and carboxylic ions ($-\text{COO}^-$) of the gums.

The addition of 0.5 and 1% of bioactive compounds nanocapsules significantly affected by the reduction of fermentation time compared to the control ($P<0.05$). The addition of phenols and carotenoids nanoencapsulate which prepared using chitosan and Serghaya cherry gum and added at 1% preserved the reasonable quality and sensory properties during 20 days of cold storage.

Keywords: Cherry gum- Orange peels- Chitosan – Gum arabic- Bioactive compounds–Nanocapsules.



Syrian Arab Republic
Damascus University
Faculty of Agriculture
Department of food science

Encapsulation of Bioactive Compounds Extracted from Orange Peels by Nano- biofilm

A dissertation submitted in partial fulfillment of the
Requirements for the degree of (Ph.D.) in (Agricultural Engineering- Food science)

By:

Eng. Tahani Khaled Al-idee

Supervision

Dr. Hoda Habbal

Assistant professor in Food Science Department
Faculty of Agriculture- Damascus university

Co- Supervision

Dr. Francois Karabet

Professor in chemistry Department
Faculty of science- Damascus university

2022