



الجمهورية العربية السورية
جامعة دمشق
كلية العلوم – قسم الكيمياء

دراسة الفعالية المضادة للتأكسد للمستخلصات المائية والكحولية
لبذور القَبَّار الشَّوكي السوري

Study of the antioxidant activity of aqueous and alcoholic extracts
of Syrian *Capparis spinosa* seeds

رسالة أُعِدَّت لنيل درجة الماجستير في الكيمياء

إعداد

جهاد محمد المصطفى الجدعان

المشرف المشارك

د. أمينة مصطفى إبراهيم

المشرف الرئيس

أ.د. باسل أحمد إبراهيم

2026 م – 1447 هـ

هذه الرسالة مقدمة استكمالاً لمتطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء- كلية العلوم - جامعة دمشق.

This thesis is submitted in fulfilment of the requirement of the Master Degree in Chemistry – Faculty of science – Damascus University.

Candidate

Jihad Mostafa Aljadaan

المرشح

جهاد المصطفى الجدعان

الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

تصريح

أُصِرُّ بأن هذا البحث " دراسة الفعّالية المضادة للتأكسد للمستخلصات المائية والكحولية لبذور القَبَّار الشَّوكي السوري " لم يسبق أن قُبِلَ لأي شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى.

المرشّح

جهاد المصطفى الجدعان



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

شهادة

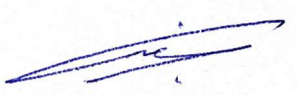
نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قام به المرشح جهاد المصطفى
الجدعان، تحت إشراف الأستاذ الدكتور باسل إبراهيم في مخابر قسم الكيمياء في كلية العلوم -
جامعة دمشق.

الدكتور المشرف

المرشح

أ.د. باسل إبراهيم

جهاد المصطفى الجدران



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

إلى من يهمه الأمر

إن طالب الماجستير جهاد محمد المصطفى الجدعان قد أنهى التعديلات المطلوبة على رسالة الماجستير المحكمة بتاريخ 2026/4/7 والتي تحملُ العنوان " دراسة الفعالية المضادة للتأكسد للمستخلصات المائية والكحولية لبذور القَبَّار الشُّوكي السوري" وتم اعتماد التعديل المطلوب.

أ.د. باسل إبراهيم



أ.م.د. منال داغستاني



أ.د. عبد القادر الأزرق



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

إلى من يهمه الأمر

تمت مناقشة هذه الرسالة وأُجيزت بتاريخ 2026/4/7 من قبل لجنة الحكم المؤلفة من السادة:

عضواً



الدكتور عبد القادر الأزرق

الأستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

عضواً مشرفاً



الدكتور باسل إبراهيم

الأستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

عضواً



الدكتورة منال داغستاني

الأستاذة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

شكر وتقدير

الحمد لله حمداً طيباً مباركاً يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه عدد ما أحاط به علمه وخط به قلمه وأحصاه كتابه اللهم صل وسلم وبارك على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه وسلم تسليماً كثيراً أما بعد

في المستهل أتوجهُ بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذي الفاضل الدكتور باسل إبراهيم الذي أشرف على هذا البحث وعلى توجيهاته ونصائحه القيمة والثرينة والتي سهّلت أمامنا أصعب خطوات عملنا كما نشكره على صبره وسعة صدره، راجين من المولى عز وجل أن يرفعه بالعلم درجات.

أتقدمُ بجزيل الشكر والتقدير وخالص الامتنان لـ الدكتورة القديرة أمينة إبراهيم، حفظها الله تعالى، لتفضّلها الكريم بالإشراف على هذه الرسالة، وعلى توجيهها واهتمامها ودعمها ووقتها والذي كان سبباً في وصولي لهذه المرحلة، وأرجو من الله تعالى أن يجزيها عني خير الجزاء.

كما أتقدمُ بالشكر الجزيل إلى الأساتذة الكرام في لجنة الحكم رئاسةً وأعضاء لتفضّلهم على مناقشة هذه الرسالة، سائلين الله تعالى أن يثيبهم خيراً.

وفي الأخير نشكرُ كل من ساندنا خلال مشورانا التعليمي من أساتذة وطلبة وعمال وكل من أسدى إلينا معروفاً ولو من باب التشجيع، وأسألُ الله أن يجازيكم عنا خير الجزاء.

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم " وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالَمِ
الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُم بِمَا كُنتُمْ تَعْمَلُونَ " صدق الله العظيم

إلى منبع الرسالة ومن أدى الأمانة إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى الذي زين اسمي بأجمل الأسماء، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل، إلى من علمني
أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة، إلى من غرس في روحي مكارم الأخلاق إلى سندي
وملاذي بعد الله "أبي الحبيب"

إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها واحتضنني قلبها قبل يدها وسهّلت لي الشدائد بدعائها إلى
القلب الحنون والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات سرّ قوتي ونجاحي ومصباح دربي إلى
وهج حياتي " أُمِّي الحبيبة "

إلى من شددت عضدي بهم من كانوا لي ينابيع أرتوي منها إلى خيرة أيامي وصفوتها إلى قرّة عيني
"إخوتي وأخواتي"

إلى أولئك اللذين حملوا أقدس رسالة في الحياة إلى اللذين مهدوا لنا طريق المعرفة " أساتذتنا
الأفاضل "

إلى كل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق أهدىكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لطالما تمنيته.

فهرس المحتويات

I	فهرس المحتويات
VI	فهرس الأشكال
VIII	فهرس الجداول
IX	جدول الاختصارات
X	الملخص
XI	الكلمات المفتاحية
XII	المقدمة
XIV	مشكلة البحث
XIV	تساؤلات البحث
XV	فرضيات البحث
XV	مسلمات البحث
XV	أهداف البحث
XVI	أهمية البحث
XVI	مسوغات البحث
XVI	محدوديات البحث
XVII	الدراسات المرجعية
XIX	الفصل الأول
2	1. القَبَّار الشَّوكي <i>Capparis spinosa</i>
2	1.1. توصيف وتصنيف نبات القَبَّار
4	2.1. التوزع الجغرافي لنبات القَبَّار الشَّوكي
4	3.1. الأهمية الاقتصادية
5	4.1. الاستعمالات الطبية

- 5.1. التركيب الكيميائي لنبات *C. spinosa* 6
2. مضادات التأكسد 9
- 1.2. مضادات التأكسد الصناعية 10
- 2.2. مضادات التأكسد الطبيعية 11
- 1.2.2. متعددات الفينول 11
- 2.2.2. الفلافونويدات 12
- 3.2.2. الكاروتينات 13
- 4.2.2. التوكوفيرولات 14
3. الزيوت النباتية 15
- 1.3. تأكسد الزيوت 16
4. طرائق تعيين الفعالية المضادة للتأكسد Antioxidant Activity 18
- الفصل الثاني: المواد والطرائق 21
1. المواد الكيميائية 21
2. الأجهزة المستعملة 22
3. الإعتيان 23
4. تعيين الخصائص الفيزيائية للبذور 23
5. تعيين التركيب الكيميائي للبذور 23
- 1.5. تعيين محتوى الرطوبة 23
- 2.5. تعيين محتوى الرماد 24
- 3.5. تعيين الألياف الخام 24
- 4.5. تعيين البروتينات الكلية 25
- 1.4.5. تحضير الخلاصة البروتينية 25
- 2.4.5. تعيين البروتينات طيفياً وفق طريقة البيوريت 26
- 5.5. تعيين المواد الدسمة والكربوهيدرات الكلية 27

6. تحضير المستخلصات _____ 28
- 1.6. تعيين مردود المستخلصات الجافة _____ 29
- 2.6. الكشف الكيفي عن بعض المركبات الفعالة حيويًا في المستخلصات المحضرة _____ 29
- 1.2.6. الكشف عن المركبات الفينولية _____ 30
- 2.2.6. الكشف عن الفلافونويدات _____ 30
- 3.2.6. الكشف عن الصابونينات _____ 30
- 4.2.6. الكشف عن التانينات _____ 31
- 5.2.6. الكشف عن القلويدات _____ 31
- 6.2.6. الكشف عن الستيرويدات _____ 32
- 7.2.6. الكشف عن التربينات _____ 32
- 8.2.6. الكشف عن الغليكوزيدات _____ 32
- 9.2.6. الكشف عن الأنتراكينونات _____ 32
- 10.2.6. الكشف عن الكومارينات _____ 33
- 3.6. تعيين الفينولات الكلية في المستخلصات _____ 33
- 4.6. تعيين المحتوى الكلي للفلافونويدات _____ 35
- 5.6. القدرة على تثبيط الجذور الحرة DPPH• _____ 37
- 1.5.6. نشاط تثبيط الجذور الحرة DPPH• لمستخلصات بذور نبات *C. spinosa* _____ 37
- 2.5.6. تعيين القدرة على تثبيط الجذور الحرة DPPH• للمستخلصات الزيتية _____ 39
- 6.6. تعيين القدرة الإرجاعية _ (القدرة على إرجاع أيونات الحديد). _____ 40
7. تطبيق مستخلصات بذور نبات *C. spinosa* على زيت دوار الشمس الخالي من الإضافات وتحديد فاعليتها في تأخير الأكسدة الذاتية أثناء التخزين _____ 41
- 1.7. قرينة اليود Iodin Value _____ 41
- 2.7. قرينة الحموضة Acid Value _____ 43
- 3.7. قرينة البيروكسيد Peroxide Value _____ 44

8. تحليل زيوت البذور (سوكسيليه والعصر البارد) باستعمال تقانة GC-MS _____ 45
9. الخصائص الفيزيائية _ الكيميائية للزيوت المدروسة _____ 46
10. كفاءة زيت بذور *C. spinosa* المستخلص بسوكسيليه في حماية زيت دوار الشمس من التأكسد خلال التسخين _____ 46
11. الدراسة الإحصائية _____ 46
- الفصل الثالث: النتائج والمناقشة _____ 47
1. تعيين الخصائص الفيزيائية لبذور نبات القَبَّار الشَّوكي *C. spinosa* _____ 48
2. تعيين التركيب الكيميائي لبذور نبات القَبَّار الشَّوكي *C. spinosa* _____ 49
3. تحليل زيت البذور باستعمال تقانة الـ GC-MS _____ 50
4. استخلاص بعض المركبات الفعالة حيويًا من بذور نبات القبار الشوكي _____ 55
- 1.4.1. تعيين مردود المستخلصات الجافة للبذور _____ 55
- 2.4.2. الكشف الكيفي عن بعض المركبات الفعالة حيويًا في مستخلصات بذور *C. spinosa* _____ 57
- 3.4.3. التعيين الكمي لبعض المواد الفعالة حيويًا _____ 59
- 1.3.4.1. تعيين المحتوى الكلي لمتعددات الفينول في مستخلصات البذور _____ 59
- 2.3.4.2. تعيين المحتوى الكلي للفلافونويدات _____ 61
- 3.3.4.3. تعيين محتوى الفينولات والفلافونويدات الكلية في مستخلصات زيوت البذور (سوكسيليه والعصر على البارد). _____ 63
- 4.4.4. تعيين القدرة على تثبيط الجذور الحرة (اختبار الـ DPPH) _____ 64
- _____ 69
- 3.4.4.3. تعيين القدرة على إرجاع أيونات الحديد FRAB _____ 70
5. تطبيق المستخلصات بذور *C. spinosa* على زيت دوار الشمس الخالي من الإضافات وتحديد فاعليتها في تأخير الأكسدة الذاتية في أثناء التخزين عن طريق تعيين قرائن الزيت _____ 74
6. الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيوت المدروسة _____ 80
7. أثر إضافة زيت بذور القَبَّار الشَّوكي على أكسدة زيت دوار الشمس _____ 82

82	1.7. التغيرات في قرينة البيروكسيد
84	2.7. التغيرات في قرينة الحموضة
85	3.7. التغيرات في قرينة اليود
87	الفصل الرابع
88	الاستنتاجات
89	التوصيات
90	المراجع
100	المقالات المنشورة
101	Abstract

فهرس الأشكال

3	الشكل (1): أجزاء نبات القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>
4	الشكل (2): التوزيع الجغرافي لنبات القبار الشوكي
5	الشكل (3): جمع القبار الشوكي من أحد الأرياف السورية
8	الشكل (4): المركبات المعزولة من عدة أجزاء من نبات القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>
10	الشكل (5): الصيغ الكيميائية لبعض مضادات التأكسد الصناعية
12	الشكل (6): البنى الكيميائية لمتعددات الفينول
12	الشكل (7): البنية الكيميائية للفلافونويدات
14	الشكل (8): البنى الكيميائية لبعض الكاروتينات الشائعة
15	الشكل (9): البنى الكيميائية للتوكوفيرولات والتوكوترينولات
17	الشكل (10): آلية الأكسدة الذاتية لحمض الأوليك وحامض اللينولييك
18	الشكل (11): آليات تفاعل مضادات التأكسد مع الجذور الحرة
19	الشكل (12): آلية تفاعل اختبار الـ DPPH لتعيين القدرة على تثبيط الجذور الحرة
19	الشكل (13): تفاعل قدرة إرجاع متعددات الفينول لأيون الحديد الثلاثي في اختبار الـ FRAB
23	الشكل (14): بذور نبات القبار الشوكي (a)، مسحوق البذور (b)
26	الشكل (15): السلسلة المعيارية لألبومين المصل البقري مع كاشف البيوريت عند طول موجة 544nm
31	الشكل (16): تفاعل القلويدات مع كاشف ماير
34	الشكل (17): تفاعل كاشف الفولين مع الفينولات
35	الشكل (18): المنحني المعياري من حمض الغاليك لتعيين محتوى متعددات الفينول بطريقة الفولين
36	الشكل (19): معادلات التفاعل اللوني للفلافونويدات مع أيون الألمنيوم في وسط قلوي
37	الشكل (20): السلسلة المعيارية من الكيرسيتين لتعيين الفلافونويدات الكلية
38	الشكل (21): السلاسل المعيارية لحمض الغاليك والأسكوربيك في اختبار DPPH
40	الشكل (22): السلسلة المعيارية لـ α -توكوفيرول في اختبار DPPH
41	الشكل (23): السلسلة المعيارية لحمض الأسكوربيك في اختبار الـ FRAB
42	الشكل (24): التفاعلات الحاصلة لتعيين قرينة اليود وفق طريقة ويجس
43	الشكل (25): التفاعلات الحاصلة لـ KOH و NaOH مع الحموض الدسمة عند تعيين قرينة الحموضة
51	الشكل (26): كروماتوغرام الـ GC-MS للمستخلص الزيتي (سوكسيليه) من بذور <i>C. spinosa</i>

51	الشكل (27): كروماتوغرام الـ GC-MS للمستخلص الزيتي (العصر على البارد) من بذور <i>C. spinosa</i>
52	الشكل (28): كروماتوغرام الـ GC-MS لزيت دوار الشمس
60	الشكل (29): مقارنة محتوى الفينولات الكلية في مستخلصات بذور <i>C. spinosa</i>
63	الشكل (30): مقارنة محتوى الفلافونويدات في مستخلصات بذور <i>C. spinosa</i>
65	الشكل (31): تغيرات نسبة التثبيط الـ DPPH بدلالة تراكيز مستخلصات بذور <i>C. spinosa</i>
67	الشكل (32): مقارنة قيم الـ IC ₅₀ للمستخلصات المدروسة والمركبات المعيارية
68	الشكل (33): تغيرات نسبة التثبيط الـ DPPH بدلالة تراكيز المستخلصات الزيتية للبذور وزيت دوار الشمس
69	الشكل (34): قيم الـ IC ₅₀ لزيت بذور <i>C. spinosa</i> سوksيلييه والعصر على البارد مقارنةً مع زيت دوار الشمس
71	الشكل (35): قدرة مستخلصات بذور <i>C. spinosa</i> على إرجاع أيونات الحديد
73	الشكل (36): مقارنة قيم الـ EC ₅₀ للمستخلصات المدروسة وحمض الأسكوربيك
79	الشكل (37): تغيرات قرينة الحموضة بعد فترة ستة أشهر
79	الشكل (38): تغيرات قرينة البيروكسيد بعد فترة تخزين ستة أشهر
80	الشكل (39): تغيرات قرينة اليود بعد فترة تخزين ستة أشهر
83	الشكل (40): التغيرات في قيمة البيروكسيد لـ SFO مقارنة مع SFO المعالج بتراكيز مختلفة من زيت بذور <i>C. spinosa</i>
85	الشكل (41): التغيرات في قيمة الحموضة لـ SFO مقارنة مع SFO المعالج بتراكيز مختلفة من زيت بذور <i>C. spinosa</i>
86	الشكل (42): التغيرات في قيمة اليود لـ SFO مقارنة مع SFO المعالج بتراكيز مختلفة من زيت بذور <i>C. spinosa</i>

فهرس الجداول

3	الجدول (1): التصنيف العلمي لنبات القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>
5	الجدول (2): الإنتاج العالمي للقبار الشوكي
21	الجدول (3): المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة
22	الجدول (4): الأجهزة المستخدمة في البحث
28	الجدول (5): خصائص استخراج الزيت بطريقة العصر على البارد
48	الجدول (6): الخصائص الفيزيائية لبذور <i>C. spinosa</i>
49	الجدول (7): نتائج التركيب الكيميائي لبذور <i>C. spinosa</i>
54	الجدول (8): الحموض الدهنية % لزيت بذور <i>C. spinosa</i> المستخلصة وفق (سوكسيليه والعصر البارد)
56	الجدول (9): مردود المستخلصات الجافة لبذور <i>C. spinosa</i>
58	الجدول (10): نتائج الكشف الكيفي عن بعض مجموعات المركبات الفعالة حيويًا في مستخلصات البذور
60	الجدول (11): محتوى متعددات الفينول في مستخلصات بذور نبات <i>C. spinosa</i>
62	الجدول (12): نتائج محتوى الفلافونويدات في مستخلصات بذور <i>C. spinosa</i>
64	الجدول (13): محتوى الفينولات والفلافونويدات في زيوت بذور <i>C. spinosa</i>
67	الجدول (14): نتائج قدرة المستخلصات لبذور <i>C. spinosa</i> على تثبيط الـ DPPH
72	الجدول (15): نتائج قدرة مستخلصات بذور <i>C. spinosa</i> على إرجاع أيونات الحديد
74	الجدول (16): قيمة الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس قبل فترة التخزين
75	الجدول (17): قيم الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس الخالي من الإضافات وزيت دوار الشمس مضاف له BHT بتركيز 200ppm
76	الجدول (18): قيم الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس المضاف له المستخلص الإيتانولي 70% بتركيز 200ppm و 800ppm
77	الجدول (19): قيمة الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الميثانولي بتركيز 200 ppm و 800 ppm
78	الجدول (20): قيمة الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الإيتانولي بتركيز 200 ppm و 800ppm
82	الجدول (21): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت المدروسة

جدول الاختصارات

المصطلح العربي	الاختصار	المعنى باللغة الإنكليزية
هيدروبيروكسيدات الدسم	ROOH	Hydroperoxides
أنواع الأوكسجين التفاعلية	ROS	Reactive Oxygen Species
كاشف فولين _ سياكالتو	FCR	Folin-Ciocalteu Reagent
الفلافونويدات الكلية	TF	Total flavonoid
الفينولات الكلية	TP	Total Phenol
مكافئات حمض الغاليك	GaE	Gallic acid Equivalent
مكافئات حمض الأسكوربيك	AaE	Ascorbic acid Equivalent
الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمطيافية الكتلة	GC-MS	Gas Chromatography-Mass SPECTROMETER
جهاز الطيف المرئي وفوق البنفسجي	UV-VIS	Ultraviolet-Visible Spectrophotometer
التركيز المثبط لـ 50% من DPPH·	IC ₅₀ DPPH·	Inhibitory Concentration 50% DPPH·
بوتيل هيدروكسي أنيسول	BHA	Butylated Hydroxy Anisole
بوتيل ثنائي هيدروكسي تولوين	BHT	Butylated di Hydroxy Toluene
ثالثي بوتيل هيدروكينون	TBHQ	Tertiary Butyl Hydroquinone
2,2_ ثنائي فينيل _1_ بيكريل هيدرازيل	DPPH	2,2 -diphenyl -1- picrylhydrazyl
قدرة مضاد التأكسد على إرجاع أيونات الحديد الثلاثي	FRAB	Ferric reducing antioxidant power
القبار الشوكي	<i>C.spinosa</i>	<i>Capparis spinosa</i>
الكثافة	D	Density
قرينة الحموضة	A _v	Acid Value
قرينة البيروكسيد	P _v	Peroxide Value
قرينة اليود	I _v	Iodine Value
زيت دوار الشمس	SFO	Sun flower oil
زيت بذور القبار الشوكي	CSSO	C.spinosa seed oil

الملخص

تُعدُّ بذور القَبَّار الشَّوكي *Capparis spinosa* من المصادر الغنية بمضادات التأكسد الطبيعية إضافةً إلى غناها بالبروتينات والألياف والمواد الدسمة. في هذا البحث، حُضِّرَت مستخلصات البذور باستعمال عدة مذيبات (الإيثانول 70%، الميثانول 70%، الإيثانول المطلق، الميثانول المطلق، الماء المقطر، خلات الإيثيل)، كما أُستخلص الزيت بطريقتي العصر البارد وسوكسلييه وباستعمال الإيتر البترولي كمذيب استخلاص. ثم أُجري الكشف الكيفي عن المركبات الفعّالة وعُيِّنَ محتوى الفينولات TPC والفلافونويدات TFC في المستخلصات المحضرة، وُدُرست القدرة المضادة للتأكسد وفق اختباري DPPH وFRAB، إضافةً إلى ذلك عُيِّنَ محتوى الحموض الدسمة في الزيوت المستخلصة باستعمال جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المرتبط بمكشاف طيف الكتلة GC-MS. وأخيراً دُرست كفاءة زيت البذور المستخلص بطريقة سوكسلييه في حماية زيت دوار الشمس من الأكسدة من خلال إضافته بتركيزات (200ppm، 400ppm، 600ppm) أثناء التسخين لفترات زمنية مختلفة (15، 30، 45، 60، 120، 180، 240، 300 دقيقة) عند الدرجة 185°C. بينت نتائج الدراسة غنى مستخلصات البذور بالمركبات الفعّالة حيويّاً، وجدَّ أعلى محتوى من الفينولات والفلافونويدات في المستخلص الإيثانولي 70%، بقيم بلغت 194.48 ± 8.21 mg GAE/g و 59.37 ± 0.05 mgQE/g على التوالي. في حين أظهرت مستخلصات الإيثانول 70% والميثانول المطلق قدرة متقاربة في تثبيط الجذر DPPH، حيثُ بلغت قيم IC₅₀ لكل منهما 0.39mg/ml، 0.55mg/ml على التوالي، كما أظهر المستخلص الإيثانولي 70% كفاءة أفضل في إرجاع أيونات الحديد الثلاثي بقيمة EC₅₀ = 0.32 ± 0.08 mg/ml. بيّن تحليل الـ GC-MS لزيوت البذور احتواءها على نسبة مرتفعة من الحموض الدسمة غير المشبعة حيثُ بلغت القيمة حوالي 84%. أكدت نتائج هذه الدراسة أن إضافة زيت بذور *C. spinosa* إلى زيت دوار الشمس يساهم في تأخير أكسدة زيت دوار الشمس خلال التسخين عند الدرجة 185°C.

الكلمات المفتاحية

Key words

القَبَّار الشُّوكِي *Capparis spinosa*، بذور القبار الشوكي، متعددات الفينول، الفلافونويدات الكلية،

الفعالية المضادة للتأكسد، التركيب الكيميائي للبذور، الخصائص الفيزيائية والكيميائية.

المقدمة

أُستخدِمت مضادات التأكسد الصناعية مثل بوتيل هيدروكسي أنيسول BHA، وبوتيل هيدروكسي التولوين BHT وثلاثي بوتيل هيدروكينون TBHQ كمضافات غذائية لفترة طويلة، في الأطعمة المعلبة والمواد الغذائية الأخرى للمحافظة على زيادة فترة صلاحيتها ومنع تدهور الدهون [1]. في السنوات الأخيرة، كانت هناك شكوك حول سلامة هذه المضادات والتي تسبب السرطان والالتهابات واضطرابات القلب والأوعية الدموية لدى البشر [2]. في الدراسات الحالية، يحاول الباحثون استكشاف مضادات التأكسد الطبيعية [3].

تُعد النباتات مصدراً غنياً للمركبات الطبيعية ذات الخصائص المضادة للتأكسد، والتي تلعب دوراً حيوياً في دعم صحة الإنسان والوقاية من الأمراض [4]، تحتوي الأنسجة النباتية على مجموعة متنوعة من المركبات الحيوية مثل الفيتامينات A و C و E والمركبات الفينولية كالفلافونويدات والتانينات، والتي تساعد في تثبيط الجذور الحرة الناتجة عن العمليات الأيضية [5, 6]. يتم عادةً استخلاص المركبات المضادة للتأكسد من خلال تقنيات استخلاص مختلفة، تعتمد عملية استخلاص مضادات التأكسد كالفينولات والفلافونويدات على مجموعة متنوعة من العوامل المرتبطة بالطبيعة الكيميائية لهذه المركبات وتوزعها في النبات، وتشمل هذه العوامل: نوع المذيب، قطبيته، تركيزه، درجة الحرارة، زمن الاستخلاص. أفادت العديد من الدراسات أن انتقائية المذيب المستخدم تؤدي دور مهم في كفاءة استخلاص المواد المستهدفة والتي بدورها تؤثر في الفعالية المضادة للتأكسد. استخرج Kasote et al., 2011 كميات منخفضة من الفينولات عند استخدام البوتانول كمذيب للاستخلاص [7]. أفاد Anwar عن أعلى محتوى فينولي ونشاط مضاد للتأكسد DPPH في المستخلص الإيثانولي 80% [8]. وجد الباحث Arrar et al., 2013 أن المستخلص المائي لبذور *C. spinosa* أكثر قدرة في استخراج الفينولات من المستخلص الميثانولي 85%، إلا أن المستخلص الميثانولي 85% كان الأفضل في النشاط المضاد للتأكسد وفقاً لاختبار الـ DPPH [9].

يُعدُّ نباتُ القَبَّارِ الشُّوكي المنتشر في البيئة السورية من أهم النباتات الطَبِّية المعروفة بدعمها لمختلف الأنشطة الحيوية ذات خصائص المضادة للتأكسد ومضادة للتشنج ونمو الجراثيم والفطريات، يمكن استخدامُ البذور لتخفيف آلام الأسنان. كما يُستعمل زيت القبار في علاج آلام المفاصل والعضلات والظهر، وعلاج مشاكل الجلد كما يقوي بصيلات الشعر ويقلل التساقط [10]. حظي نبات القَبَّارِ الشُّوكي باهتمام متزايد في السنوات الأخيرة نظراً لقيمه الغذائية الكبيرة وتأثيراته الهضمية المفيدة [5]. تتمتع البذور بقيمة غذائية عالية، ويمكنُ استهلاكُ بذور النبات كمخلل أو بهار ولها تطبيقات مهمة في الصناعات الغذائية والدوائية والتجميلية [11]. بيّنت الدراسات الكيميائية السابقة على *C. spinosa* عن غناه بمضادات الأكسدة الطبيعية كالفينولات والتوكوفيرولات، يمكن لمضادات التأكسد هذه حماية الدهون والزيوت في الطعام من التحلل التأكسدي عند إضافتها للطعام، حيثُ تتحكم في تطور التزنخ، وتؤخرُ تكوين منتجات الأكسدة السامة، وتحافظُ على الجودة الغذائية، وتطيل العمر الافتراضي للمنتجات [12]. يُعدُّ التحكم في أكسدة الحموض الدهنية في زيوت الطعام أمر بالغ الأهمية للحفاظ على جودتها وضمان سلامة المستهلك. تُحفّز الأكسدة الحرارية للحموض الدهنية غير المشبعة PUFAs سلسلة من التحولات الكيميائية، ولا سيما تلك الغنية بالأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة، والتي تُعد أكثر عرضة لتكوين نواتج أكسدة الدهون السامة LOPs ولاسيما عند التسخين عند درجات حرارة مرتفعة [13]. تتمتع العديد من الزيوت النباتية الخام بتركيبية معقدة من المركبات المفيدة الذاتية، بما في ذلك التوكوفيرول (فيتامين هـ) والكاروتينات (الأصباغ) والمركبات الفينولية، ومع ذلك تُضاف مضادات الأكسدة على نطاق واسع لتحسين الاستقرار التأكسدي للزيوت خلال التسخين المطول [14, 15].

يهدفُ هذا البحثُ استكمال الدراسات الداخلية على بذور القَبَّارِ الشُّوكي وإمكانية الاستفادة من بذوره كمضادات تأكسد طبيعية في الأغذية.

مشكلة البحث

Research Problem

تساهم الدهون وخاصة الحموض المتعددة غير المشبعة بالعديد من الصفات المرغوبة في الأطعمة، بما في ذلك الملمس والبنية والنكهة واللون، ومع ذلك، فهي أيضاً من أكثر المكونات الغذائية غير المستقرة كيميائياً، وتخضع بسهولة لسلسلة تفاعلات الجذور الحرة التي تؤدي إلى تدهور الدهون، وبسبب عدم استقرار الدهون أستخدمت مضادات التأكسد الصناعية كمادة حافظة للمساعدة في منع أكسدة الدهون، ومع ذلك فإن استخدام مثل هذه المضافات يسبب السرطانات والالتهابات وأمراض القلب.

تساؤلات البحث

Questions of Research

يوضح البحث الإجابة عن التساؤلات الآتية:

1. هل تحتوي مستخلصات بذور القبار الشوكي *C. spinosa* على مركبات فعالة حيوياً؟
2. ما كمية متعددات الفينول والفلافونويدات في مستخلصات البذور؟
3. هل تمتلك المستخلصات المحضرة من بذور *C. spinosa* فعالية مضادة للتأكسد؟
4. هل يمكن تطبيق مستخلصات البذور كمضاد تأكسد طبيعي في زيت دوار الشمس دون التأثير في صفاته الحسية؟
5. هل يمتلك زيت البذور قدرة على تثبيط الجذور الحرة؟
6. هل يمكن استعمال زيت بذور القبار كمضاد تأكسد طبيعي في الزيوت النباتية؟
7. أيهما أفضل للاستعمال زيت بذور القبار أم مستخلصاته الأخرى؟

فرضيات البحث

Hypothesis of Research

تمتلك مستخلصات نبات القبار الشوكي فعالية مضادة للتأكسد، وتختلف هذه الفعالية باختلاف المستخلص المحضر وشروط وطريقة الاستخلاص المتبعة (المحل، درجة الحرارة، زمن الاستخلاص).

مسلمات البحث

Research axioms

تم التعرف على العديد من أنواع *Capparis* وخاصة *Capparis Spinosa* بسبب قيمته الغذائية والدوائية العالية المرتبطة بوجود المركبات الفعالة حيويًا المضادة للتأكسد (البولي فينول والفلافونويدات) والسكريات والقلويدات والفيتامينات وما إلى ذلك.

أهداف البحث

Objective of Research

1. دراسة تأثير كفاءة مذيبيات الاستخلاص (الماء المقطر، الإيثانول 70%، الميثانول 70%،

الإيثانول المطلق، الميثانول المطلق، خلاص الإيثانول) على:

✓ إجمالي الفينولات الكلية والفلافونويدات الكلية

✓ إجمالي القدرة على تثبيط الجذور الحرة وفق اختبار الـ DPPH

✓ القدرة الإرجاعية وفق اختبار الـ FRAB

2. دراسة الخصائص الفيزيائية والتركيب الكيميائي لبذور القبار الشوكي *C. spinosa* من خلال:

✓ تعيين الخصائص الفيزيائية للبذور (الطول والعرض والسماكة).

✓ تعيين محتوى كل من الرطوبة والرماد والبروتينات الكلية والزيت والألياف الخام

والكربوهيدرات المنحلة.

3. تعيين محتوى زيت بذور *C. spinosa* من الحموض الدسمة من خلال إجراء تحليل للزيت باستعمال تقانة GC-MS.

4. دراسة الفعالية المضادة للتأكسد للزيت المستخلص من بذور *C. spinosa* وزيت دوار الشمس (*Helianthus annuus* L.) من خلال:

- ✓ قياس القدرة على تثبيط الجذور الحرة وفق اختبار الـ DPPH
- ✓ دراسة أثر إضافة زيت بذور *C. spinosa* في تأخير تأكسد زيت دوار الشمس خلال عملية التسخين.

أهمية البحث

Importance of Research

البحث عن مصادر جديدة لمضادات التأكسد وإمكانية الاستفادة من بذور نبات القبار الشوكي *C. spinosa* المنتشر في سوريا في الصناعات الغذائية.

مسوغات البحث

Justifications of Research

نظراً لقلّة الدراسات الحالية المنجزة على نبات القبار الشوكي رغم انتشاره الواسع في البيئة السورية، كان لا بدّ من إجراء دراسة للتعرف على التركيب الكيميائي واستثمار بذور هذا النبات لكونه من المخلفات الزراعية في الحصول على مركبات ذات فعالية حيوية.

محدوديات البحث

Limitations of Research

- تعيين محتوى الكاروتينات التوكوفيرولات في زيوت البذور المستخلصة وعدم القدرة على فصل المكونات الفعّالة وتعيين كميتها بسبب تعذر الحصول على الأجهزة اللازمة والمحاليل المعيارية.

الدراسات المرجعية

Literature Reviews

❖ أجرى الباحث Tlili et al., 2015 الاستخلاص من بذور نبات القبار الشوكي *C. spinosa*

المحصودة في تونس من 5 مواقع مختلفة، وباستخدام الميثانول كمذيب للاستخلاص عن طريق

نقع البذور ليلة كاملة، تراوحت كمية الفينولات بين 1.31 – 8.14 mg GAE/g، والفلافونيدات

الكلية بين 4.71 – 72.79 mg QE/g، حُدثت قدرة المستخلصات على تثبيط الجذور الحرة

DPPH فكانت أفضل قيمة 3.5µg/ml [11].

❖ درس الباحث Bodaghzadeh et al., 2021 وزملائه الفعالية المضادة للتأكسد للمستخلصات

الميثانولية لبذور القبار الشوكي *C. spinosa* من خمس مواقع غرب إيران، حيث أُجري

الاستخلاص بالنقع مع التحريك المغناطيسي لمدة ساعة عند 30°C وباستخدام الميثانول 80%

كمذيب للاستخلاص، تراوحت كمية الفينولات بين 16.3 – 24.2 mg GAE/g، والفلافونيدات

الكلية بين 1.48 – 3.05 mg QE/g، بينما بيّنت نتائج الدراسة أن فعالية مضادات التأكسد

DPPH تراوحت بين 35 إلى 63% [16].

❖ دُرست الفعالية المضادة للتأكسد للمستخلصات الميثانولية 85% والمائية من قبل الباحث Arrar

وزملاؤه في الجزائر لعدة أجزاء من نبات القبار الشوكي (الأوراق، الأزهار، البذور، الثمار،

الجذور)، أُجري الاستخلاص بالميثانول 85% بالنقع عند درجة حرارة الغرفة لمدة أسبوع كامل،

بينما الاستخلاص بالماء المقطر عن طريق الغليان لمدة 15 دقيقة مع التحريك طوال الليل،

بيّنت نتائج الدراسة احتواء المستخلص الميثانولي للبذور على كمية من الفينولات 29.0 mg

GAE/g والفلافونيدات الكلية 3.4 mg QE/g، بينما بلغ نشاط مضادات الأكسدة DPPH

حوالي 0.038 µg/ml، كما بيّنت الدراسة احتواء المستخلص المائي على كمية من الفينولات

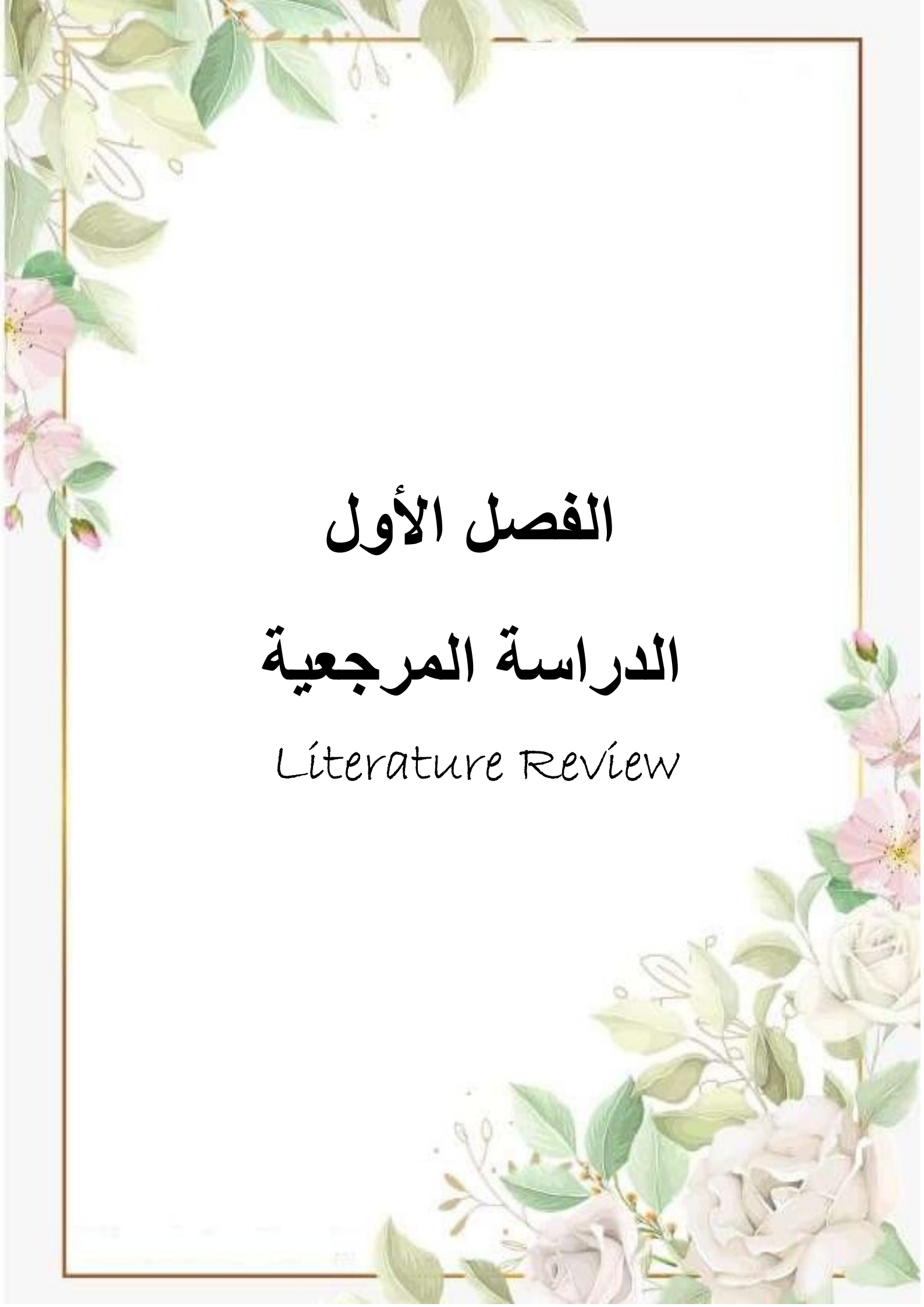
35.85 mg GAE/g والفلافونويدات 0.8 mg QE/g، وبلغت القدرة على تثبيط الجذور الحرة 0.045 µg/ml [9].

❖ في الدراسة التي أجراها (Duman and Ozcan, 2014)، على عدة أصناف من البذور في تركيا، تراوحت كمية المركبات الفينولية بين 1.24-2.68 mg GAE/g، بينما تراوحت النسبة المئوية لتثبيط جذر الـ DPPH بين 80.21 و 85.49% [17].

❖ درس الباحث (El-Waseif and Badr, 2018) في مصر، الفعالية المضادة للتأكسد لبذور *C. spinosa* المجففة لمدة 10-12 ساعة، ولم يتم استخدام مذيب عضوي لاستخلاص المركبات، بل تم استخدام المسحوق الناعم كمكون غذائي مباشرة، بلغت كمية الفينولات 621.82 mg GAE/100g، والفلافونويدات 170.65 mg RE/100g، نسبة التثبيط لاختبار الـ DPPH عالية حوالي 95.46% مما يدل على فعالية قوية في تثبيط الجذور الحرة [18].

❖ أجرى الباحث Tlili et al., 2011 استخلاص الزيت عن طريق استخراج سوكسيليه وباستخدام الإيثير البترولي كمذيب للاستخلاص من بذور *C. spinosa* المحصودة من 15 موقع في تونس، تراوح محتوى الزيت بين 27.64% إلى 37.93% وبمتوسط 30.38% لبذور *C. spinosa*، بلغت نسبة الأحماض الدسمة المشبعة وغير المشبعة 91.25% و 11.14% على التوالي [19].

❖ أجرى الباحث Gull في باكستان 2017 تقييم إمكانات الاستقرار التأكسدي للمستخلصات المضادة للأكسدة لأجزاء مختلفة من نبات القبار الشوكي (لحاء الساق، البراعم، الأزهار، البذور، والفاكهة، والجذور)، حيث بينت النتائج أن المستخلصات الميتانولية، يمكن استخدامها بنجاح كمثبتات فعالة للزيت في صناعة الأغذية [20].



الفصل الأول

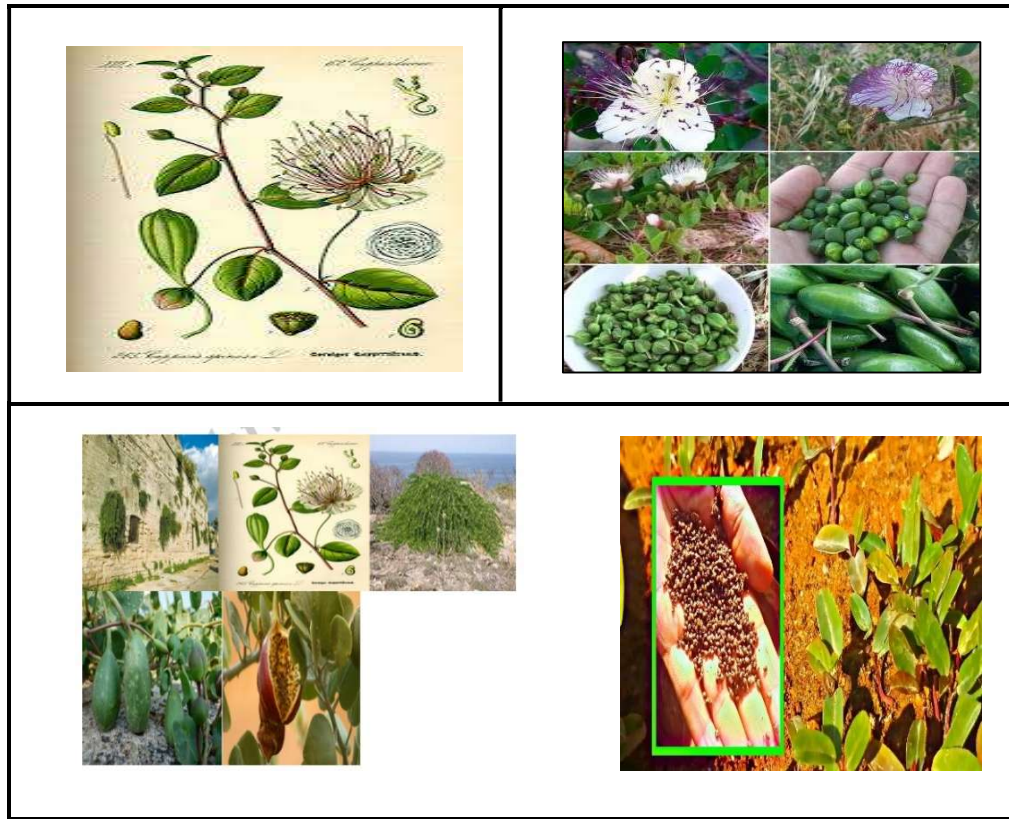
الدراسة المرجعية

Literature Review

1. القَبَار الشَّوكِي *Capparis spinosa*

1.1. توصيف وتصنيف نبات القَبَار

شُجيرة شوكية معمرة تنمو بشكل طبيعي وتُزهر بشكل كامل خلال فصل الصيف، تنتمي الى الفصيلة القبارية Capparaceae (الجدول (1))، وتعدُّ هذه الفصيلة أحد أهم الفصائل النباتية بسبب الأهمية الطبية للأنواع المصنفة ضمنه، وهي شديدة القرابة بالفصيلة الملفوفية والتي من حيث كون رائحتها تابلَةً وتكتسب الطعم الحامض عند تحليلها ويكون مذاقها قابضاً لازعاً بشكل خفيف، تضمُّ حوالي 250 - 350 نوع [5, 21]. الشجيرة (الشكل (1)) معمرة شائكة، خضراء رمادية ذات أفرع عديدة، خشبية زاحفة متسلقة يصل طولها الى 70 cm وتغطي مساحة 15 متر مربع، الأوراق خضراء شاحبة، لحمية مدورة، متبادلة بطول 2-5 cm بيضاوية أو إهليلجية ذات قاعدة مستديرة وقمة مخاطية أو منفرجة أو هاشمية، الأزهار وردية بيضاء كبيرة تتميز بوجود عدد كبير من الأسدية ذات اللون البنفسجي الفاتح، طولها 5-7cm إبضية أو انفرادية مع سبلات كأسية أرجوانية وبتلات بيضاء، البراعم بيضاوية الشكل ذات لون أخضر داكن وهو الجزء الصالح للأكل، عادةً ما تكون صغيرة بحجم حبة البازلاء تقريباً، ناعمة ومقرمشة عندما تكون طازجة، تختلف أشكالها وأحجامها باختلاف الأصناف والظروف البيئية وتتميز بنكهتها اللاذعة ورائحتها المميزة التي تُضفي نكهة مميزة على العديد من الأطعمة، الثمار كثرية يتراوح طولها بين 2.5-5 cm ذات لون أخضر داكن بيضاوية الشكل ذات غلاف رقيق تتشطر عند النضج كاشفة عن لب أحمر قرمزي شاحب بداخله عدد كبير من البذور بحجم 3-4mm، كلوية الشكل، ولونها رمادي بني ذات غلاف شديد، بيضوية قليلاً، مسطحة من الجانبين، صغيرة الحجم يتراوح قطرها من 1-2mm، الجذور سميكة عميقة يمكن أن يصل طولها الى 6-10m [22, 23].



الشكل (1): أجزاء نبات القبار الشوكي *C. spinosa* [5]

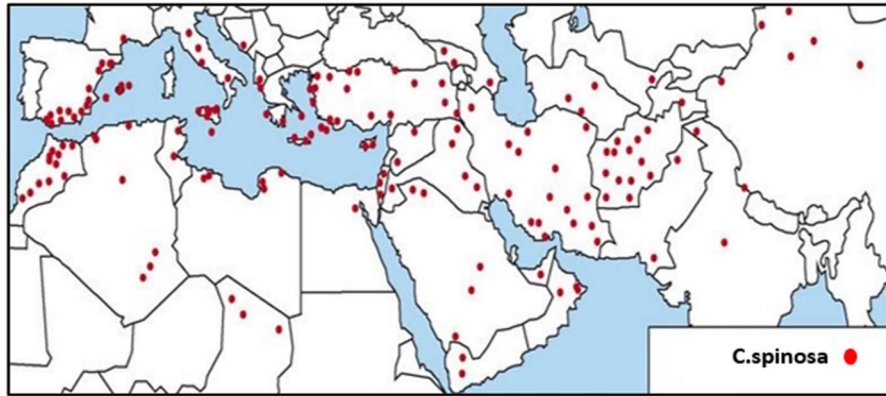
الجدول (1) يوضح تصنيف نبات القبار الشوكي:

الجدول (1): التصنيف العلمي لنبات القبار الشوكي *C. spinosa* [23]

Kingdom: plantae	المملكة: النباتية
Subkingdom: Tracheobionta	تحت المملكة: النباتية الوعائية
Superdivision: Spermatophyta	فوق القسم: النباتات البذرية
Division: Anqiosperms	الشعبة: مغلفات البذور
Class: Eudicots	الصف: ثنائيات الفلقة الحقيقية
Order: Brassicales	الرتبة: الملفوفيات
Family: Capparaceae	الفصيلة: القبارية
Genus: Capparis	الجنس: القبار
<i>Capparis spinosa</i>	النوع

2.1. التوزيع الجغرافي لنبات القبار الشوكي

ينمو نبات القبار الشوكي في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية، يحتوي على توزيع طبيعي كبير (الشكل (2))، ينتشر على نطاق واسع من المغرب إلى شبه جزيرة القرم وأرمينيا وإيران وشمال غرب الهند جنوب أوروبا وشمال وشرق إفريقيا ومدغشقر وجنوب غرب ووسط آسيا وأوقيانوسيا [24]. أما في سوريا يوجد في جبال الساحل السوري وفي محافظات حمص ودرعا والسويداء وبعض مناطق دمشق وريف دمشق [25]. ينبعث على نطاق واسع في دول البحر الأبيض المتوسط مثل تركيا والمغرب والجزائر وكذلك فرنسا وإسبانيا واليونان وإيطاليا [26].



الشكل (2): التوزيع الجغرافي لنبات القبار الشوكي [22]

3.1. الأهمية الاقتصادية

نظراً لأن المزيد من الناس في الوقت الحاضر يفكرون في استخدام نبات القبار الشوكي كمصدر للغذاء والدواء، أصبحت زراعته مصدراً مهماً لدخل للمزارعين. يسمح لهم بتأمين لقمة العيش في المناطق التي توفر فيها الحبوب والمحاصيل الأخرى غلات منخفضة بسبب الجفاف. يعدّ جمع البراعم الزهرية لنبات القبار من الأمور الشائعة جداً في الكثير من المناطق السورية خاصة في منطقة المخرم (محافظة حمص) فهو عمل اعتيادي يقوم به الكثير من السكان كونها تحولت إلى مصدر دخل للعديد من العائلات في الأرياف السورية [27] (الشكل (3)).



الشكل (3) : جمع القبار الشوكي من أحد الأرياف السورية [22]

يلعب إنتاج وزراعة نبات القبار دوراً متزايد الأهمية في الاقتصاد الوطني للعديد من بلدان البحر الأبيض المتوسط مثل الجزائر وتونس وتركيا والمغرب وإسبانيا وإيطاليا والمملكة العربية السعودية وسوريا ولبنان، وقد تبين أن متوسط الإنتاج العالمي يبلغ حوالي 10000 طن [26] (الجدول (2)).

الجدول (2): الإنتاج العالمي للقبار الشوكي [12]

متوسط الإنتاج العالمي من القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>	
تركيا	3500-4500 طن
المغرب	3000 طن
إسبانيا	500-1000 طن
تونس	150 طن
سوريا	2000-2500 طن
بلدان أخرى	1000-2000 طن

4.1. الاستعمالات الطبية

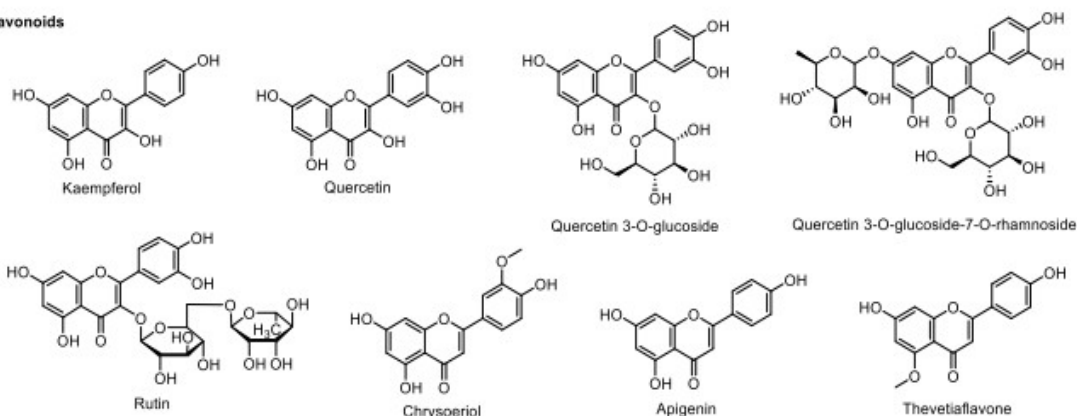
يعد نبات القبار الشوكي من النباتات المهمة والتي أستخدمت لفترة طويلة في الطب التقليدي لعلاج العديد من الأمراض، استخدمت الجذور لعلاج أمراض الكبد والكلية في مصر القديمة والحضارات العربية، استخدم الرومان القدماء براعم القبار لعلاج الشلل والتهابات العين، في العديد من البلدان في حوض البحر الأبيض المتوسط تستخدم الجذور لعلاج التهاب المفاصل الروماتويدي وهشاشة العظام، تجفف ثمار النبات ويتم تناولها مع كوب من الماء

لتقليل ارتفاع ضغط الدم والسيطرة على مرض السكري، العديد من أجزاء النبات أثبتت أهميتها في علاج العديد من الاضطرابات المختلفة مثل البواسير والاضطرابات العقلية، مؤخراً تم استخدام لحاء الجذر كمرخي للقصات الهوائية ولعلاج بعض حالات السعال في مناطق معينة من الهند. كل هذه الاستخدامات تجعل النبات من أكثر النباتات الطبية التقليدية على نطاق واسع للمساعدة في علاج الأمراض والاضطرابات الصحية المختلفة [5].

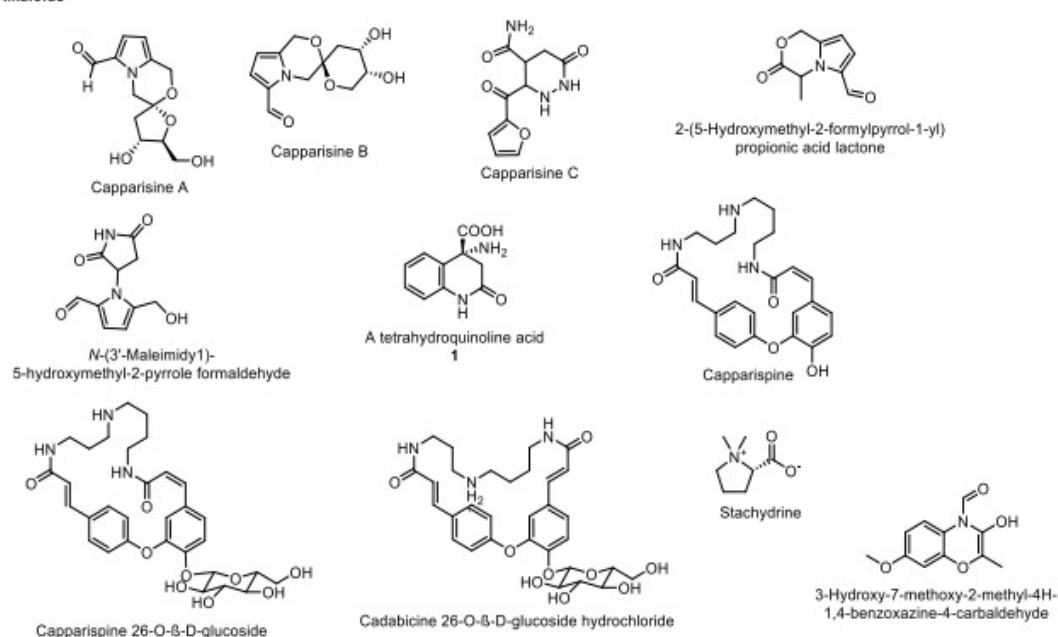
5.1. التركيب الكيميائي لنبات *C. spinosa*

بيّنت الأبحاث السابقة أن نبات *C. spinosa* يُمثل مصدراً غنياً جداً للمغذيات ومجموعة واسعة من المركبات الفعالة حيويًا مثل مركبات الفلافونويدات والقلويدات والتربينويدات الغليكوسينولات [27] (الشكل 4)، من بين المركبات ذات الفوائد الصحية المهمة التي تم عزلها الروتين (Rutin)، الكامفيرول (Kaempferol)، الستيجماستيرول (Stigmasterol)، التوكوفيرولات (Tocopherols)، الكاروتينويدات (Carotenoids). بالإضافة أظهرت عدة أجزاء من المستخلص المائي للثمار والبراعم أنواع أخرى من مركبات غليكوزيدات الفلافونويد مثل الأبيجينين، الفيتيافلافون، أيضاً تم عزل العديد من القلويدات القطبية قابلة للذوبان في الماء من الجذور والثمار، مثل الكابباريسين A، الكابباريسين B، كما تم العثور على العديد من الغليكوسينولات الشائعة، مثل الغلوكوكابارين، الغلوكوبراسيسين، و 4_ هيدروكسي غلوكوبراسيسين، بالإضافة إلى الغلوكوزينات الغنية بالكبريت، والعديد من التربينويدات، بالإضافة إلى التوكوفيرولات مثل α _ توكوفيرول و γ _ توكوفيرول، والكاروتينات مثل اللوتين، البيتاكاروتين، النيوكسانثين، الفيولاكسانثين في الأوراق والبراعم، بالإضافة إلى مستوى ملحوظ من فيتامين C، ومركبات أخرى مثل الفلازين والغوانوزين وحمض الفانيليك وحمض السيناميك وغيرها من المركبات الفعالة حيويًا، والتي تمتلك خصائص بيولوجية مهمة، مما يجعل نبات *C. spinosa* ذا قيمة طبية كبيرة [28].

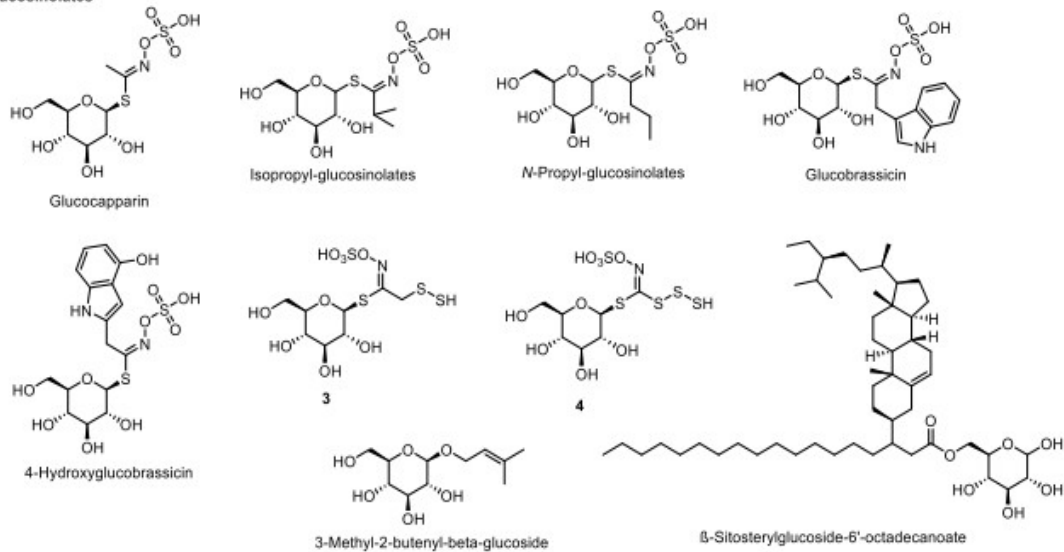
Flavonoids

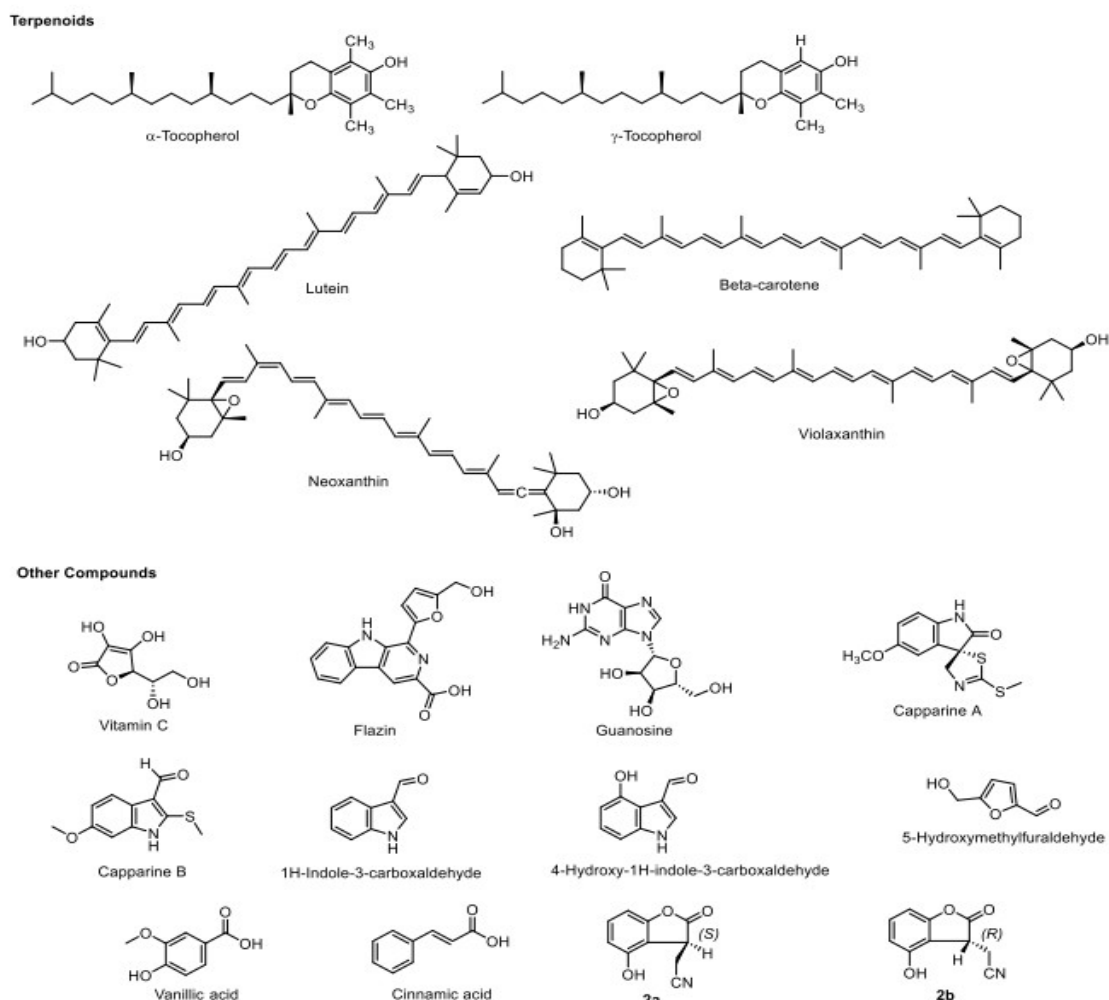


Alkaloids



Glucosinolates





الشكل (4): المركبات المعزولة من عدة أجزاء من نبات القبار الشوكي *C. spinosa* [27]

بيّن التحليل الكيميائي HPLC لمستخلص بذور *C. spinosa* أنها تحوي على كميات وفيرة من المركبات الفينولية والفلافونويدية مثل حمض الغاليك وحمض الفيروليك والنارينجين والمورين والجينيستين والهيسبيريتين وحمض الأسكوربيك وبروبيل غالات والكومارين والشالكون، حيث تُظهر هذه المركبات قدرة على تفكيك الجذور الحرة ويمكن أن تتشكل مجمعات تحتوي على أيونات معدنية محفزة تجعلها غير نشطة [11]. بيّنت الأبحاث التي أجراها El-Waseif and AL-Badr أن البذور تعدّ مصادرٌ ممتازةً لمضادات التأكسد مع محتواها العالي من المركبات الفينولية [18]. من جهة أخرى، أفاد الباحث Gull وزملائه في دراسة أجراها عن تأثير المستخلص الميثانولي للبذور في تحسين استقرار الزيت أثناء التخزين. أن المستخلص فعّال بفضل محتواه الفينولي في تقليل الأكسدة وتحسين جودة الزيت مقارنة مع مضادات التأكسد الصناعية [20]. علاوةً على ذلك، تحوي البذور على 26%

ألياف، 19-22% من البروتين، وهي بمثابة مصدر مهم للزيت إذ تحوي على زيت أصفر فاتح اللون تتراوح نسبته بين 34-36% [29].

أجرى الباحث Tlili وزملاؤه استخلاص الزيت عن طريق استخراج سوksيلييه وباستخدام الإيثر البترولي كمذيب للاستخلاص من بذور *C. spinosa* المحصودة من 15 موقع في تونس، تراوح محتوى الزيت بين 27.64% إلى 37.93% وبمتوسط 30.38%، بلغت نسبة الحموض الدسمة غير المشبعة 91.25%، كما وجد محتوى بروتيني في البذور 26% [19]. في إيران تراوحت نسبة الزيت بين 16-27% في الدراسة التي كشف عنها الباحث Bodaghzadeh et al., 2021 وزملائه، وذلك عن طريق استخراج سوksيلييه لمدة 5 ساعات باستعمال الهكسان، ووجد نسبة من الحموض الدهنية غير المشبعة 83.55%، والمشبعة 11.37% على التوالي [16]، بينت الأبحاث السابقة أن زيت البذور بمحتواه العالي من الحموض الدهنية غير المشبعة حوالي 77% يمكن أن يكون بديل لزيت الطعام، بالإضافة على احتوائه على نسبة عالية من حمض الأوليك 45%، والذي يعد من الأحماض الدهنية المفيدة للصحة، خاصة تلك التي تدعم صحة القلب وتقلل الالتهابات. كشفت الدراسات أن زيت البذور غني بالتوكوفيرول بكميات 545 – 859 mg/100 g، بالإضافة إلى تراكيز عالية من الكاروتينات، والتي تتراوح من 160.1 – 1770 mg/100 g. أشارت الدراسات أن الأطعمة الغنية بالكاروتينات يمكن أن تمنع 2 مليون حالة وفاة سنوياً بين الأطفال المصابين بنقص فيتامين A، من الملاحظ أن المستويات العالية من محتوى بيتا كاروتين واللوتين الموجود في بذور *C. spinosa* تجعله مصدراً طبيعياً للكاروتينات مقارنة مع الأنواع الأخرى مثل القمح 82-114 mg/100 g [30].

2. مضادات التأكسد

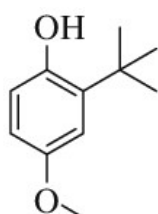
تُعرف مضادات التأكسد على أنها كل مادة أو مركب له فعالية ضد الأضرار التأكسدية، حيث تعمل على منع تلف الخلايا، إما بالتنشيط المباشر لإنتاج أنواع الأوكسجين التفاعلية أو منع انتشارها، كما توجد بصورة طبيعية في الخضروات والفواكه والحبوب ومعظم النباتات الطبية. زاد الاهتمام بها في السنوات الأخيرة بسبب قدرتها على حماية الجسم من الأمراض، حيث تغطي معظم حاجات جسم الإنسان من الوقاية والشفاء وترميم أنسجته وخلاياه.

يتم إضافة مضادات التأكسد إلى المنتجات الغذائية، وخاصة المواد الدسمة، لكي تزيد مدى صلاحيتها وذلك عن طريق تأخير تشكل الهيدروبيروكسيدات والتي تعدُّ أحد الأسباب الرئيسية لتلف المنتجات الغذائية في أثناء المعالجة والتخزين. يمكن أن تكون مضادات التأكسد صناعية أو طبيعية [31].

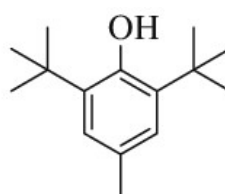
1.2. مضادات التأكسد الصناعية

مركبات كيميائية تستخدم على نطاق واسع، تُضاف إلى بعض المنتجات الغذائية والمستحضرات الصيدلانية للحفاظ عليها من أكسدة مكوناتها، وهناك أربع أنواع من مضادات التأكسد الصناعية تستخدم على نطاق واسع في الأطعمة وهي:

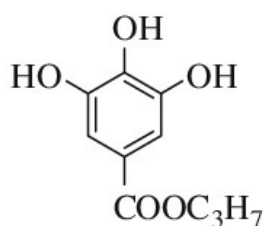
ثلاثي بوتيل هيدروكسي الأنيسول BHA وبوتيل هيدروكسي التولوين BHT وثلاثي بوتيل هيدروكينون TBHQ وبروبيل غالات PG [31] (الشكل (5)).



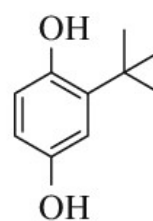
Butylated Hydroxy Anisole (BHA)



Butylated Hydroxy Toluene (BHT)



Propyl Gallate (PG)



Tertiary Butyl Hydroquinone (TBHQ)

الشكل (5): الصيغ الكيميائية لبعض مضادات التأكسد الصناعية [31]

تعمل مضادات التأكسد الصناعية على إزالة أو تثبيط الجذور الحرة المتشكلة في أثناء بدء تفاعل الأكسدة أو انتشاره. هناك القليل من مضادات التأكسد الصناعية المسموح تطبيقها في الأغذية ولكن بيّنت الأبحاث الحديثة أنها تسبب تأثيرات جانبية وخاصة في حال لم تُراع الكمية المضافة منها، بيّنت الإدارة الأمريكية للصحة والخدمات الإنسانية

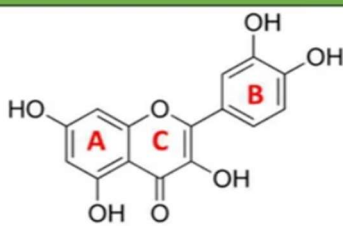
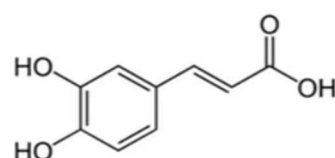
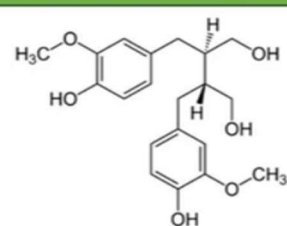
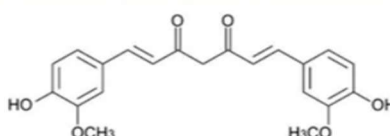
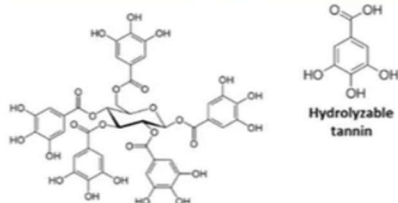
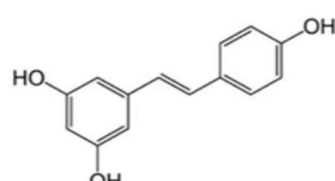
في تقرير لها بأن تراكُم مضادات التأكسد الصناعية في جسم الإنسان قد يسببُ السرطان، ونظراً للمخاوف المتعلقة بالسلامة، كان لا بد من البحث عن مصادر بديلة أكثر أماناً منها، فتوجهتُ الأنظار نحو استخدام المستخلصات النباتية كمضادات تأكسد طبيعية في الأغذية ومستحضرات التجميل [32].

2.2. مضادات التأكسد الطبيعية

تُعدّ الأغذية والنباتات الطبية كالفواكه والخضراوات والحبوب والأعشاب التقليدية المصدر الأمثل لمضادات التأكسد الطبيعية. ومن بين هذه المواد، متعددة الفينول، وهي من أكثر المستقلبات الثانوية وفرةً الموزعة في جميع النباتات الوعائية. وتُعدّ الفلافونويدات فئة رئيسية من متعددة الفينول، والتي لها دور مهم في حماية الخلية من الإجهاد التأكسدي والتلف الناتج عن الجذور الحرة. بالإضافة إلى ذلك، توجد مضادات أكسدة طبيعية أخرى في فيتامينات متنوعة، مثل فيتامين C، وبعض المركبات المحبة للدهون، بما في ذلك التوكوفيرول والكاروتينات [33].

1.2.2. متعددة الفينول

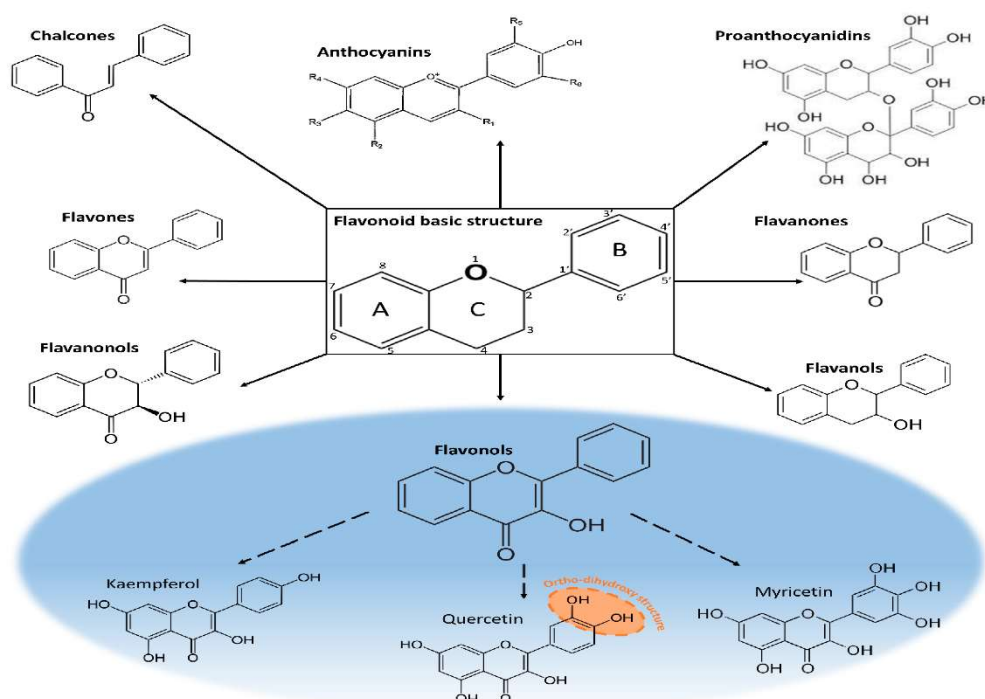
متعددة الفينول، فئة من المركبات الكيميائية تتكوّن من حلقة واحدة أو أكثر من الحلقات العطرية (أروماتية) المرتبطة بعدة زمر هيدروكسيلية أو قد تكون مرتبطة بزمر أخرى مثل الكربوكسيل والإيتر أو الأستر، مما يؤثر على ذوبانها ونشاطها الحيوي، والاختلاف في عدد الحلقات وعدد الزمر المرتبطة يجعلها تقسمُ إلى عدة أقسام منها الأحماض الفينولية والفلافونويدات والليغنانات الكومارينات [34] (الشكل 6)، تُشكّل مجموعة من العائلات يصعب تفكيكها إلى مركبات بسيطة، وتؤدي دوراً هاماً في الطعم واللون والخصائص الغذائية للأطعمة النباتية، نظراً لوفرتها في النظام الغذائي البشري، تم إجراء تحقيقات ضخمة من قبل علماء التغذية لدراسة التأثيرات الصحية للبوليفينولات الغذائية، حيث تُشير الأدلة المتزايدة إلى أن البوليفينولات لها العديد من الفوائد على البشر مثل خصائصها القوية كمضادات للتأكسد، والوقاية من الأمراض التي يسببها الإجهاد التأكسدي، ولاسيما الأمراض القلبية الوعائية، والأمراض التنكسية العصبية، والسرطانات، تعتمدُ التأثيرات الصحية للبوليفينولات على نوع البوليفينولات، والكمية المستهلكة، وتوافرها الحيوي [35].

Polyphenols		
 Quercetin	 Caffeic acid	 Secoisolariciresinol
Flavonoids	Phenolic acids	Lignans
 Curcumin	 Ellagitannins	 Resveratrol
Curcuminoids	Hydrolyzable tannins	Estilbenzenes

الشكل (6): البنى الكيميائية لمتعددات الفينول [34]

2.2.2. الفلافونويدات

كلمة الفلافونويدات مشتقة من اللفظ اللاتيني Flavous التي تعني اللون الأصفر وتتمركز بصفة خاصة في الجزء الهوائي من النبات على شكل مركبات ذات أساس سكري (وجود السكر في الجزيئة يكسبها القدرة على الإذابة في الماء أو على شكل مركبات حرة في الفجوات والسيتوبلازما والأغشية الليفية). تنتمي إلى فئة متعددة الفينول وتم استخراج أكثر من 4000 فلافونويد طبيعي، تؤدي أدواراً متعددة في النباتات فهي تقوم بحمايتها من التأثير الضار للأشعة فوق البنفسجية والطفيليات، وهي مركبات ملونة وتوجد في جميع أجزاء النبات وخاصة في الأوراق والأزهار إذ تسببُ تلونها بفضل مركبات الأنثوسيان [36]. والفلافونويدات تتميزُ بهيكل أساسي يحتوي على 15 ذرة كربون موزعة على حلقتين A و B مرتبطتين بحلقة C غير متجانسة تحتوي على ذرة الأوكسجين من الصيغة C6-C3-C6.



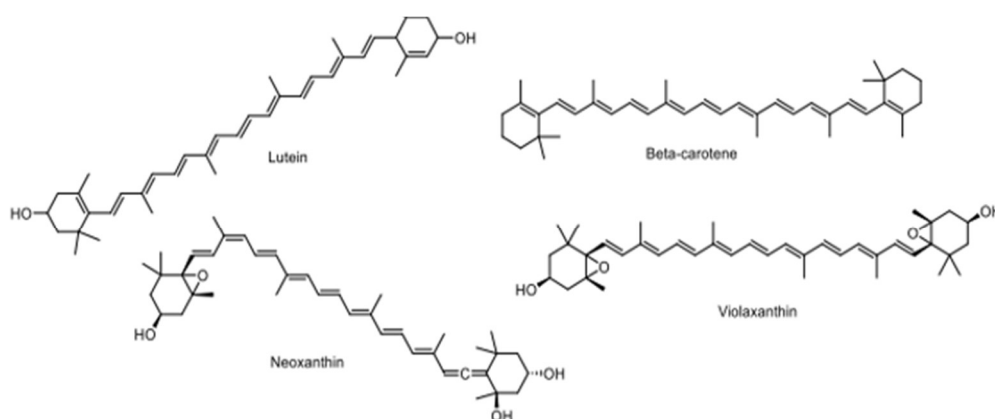
الشكل (7): البنى الكيميائية للفلافونويدات

تُقسَّم إلى كثير من المجموعات، وهذا اعتماداً على عدد وطبيعة المستبدلات (زمر الهيدروكسيل، الميثيل والجليكوزيل) على الحلقتين A و B والحلقة المركزية C من أهمها: الفلافونول، الفلافون، الفلافانول، الفلافانون، إيزو الفلافون، الأنثوسيانينات [33] (الشكل (7)). تمتلك خصائص علاجية متنوعة للكائنات الحية عامة والإنسان خاصة، تحمي الأوعية الدموية ومضادة للالتهابات ومضادة للبكتيريا والحساسية والسرطان، مضادة للفيروسات والأورام، إضافة إلى قدرتها المضادة للتأكسد، فهي تعدُّ مثبطات للجذور الحرة تمنح الهيدروجين لتوقف عملية انتشار الجذور الحرة [37].

3.2.2. الكاروتينات

مركبات عضوية ذات سلاسل طويلة غير مشبعة محبة للدهن تنتمي إلى فئة التربينويدات. وتتميز ببنية كيميائية تتكون من 40 ذرة كربون مرتبة في سلسلة من وحدات الإيزوبرين هذه البنية تمنحها خصائص فريدة، مثل اللون الزاهي والقدرة على امتصاص الضوء مما يجعلها ضرورية في عمليات التمثيل الضوئي، تعمل كأصباغ طبيعية، وتوجد في النباتات، الطحالب، وبعض البكتيريا والفطريات. هذه المركبات مسؤولة عن الألوان الزاهية مثل الأحمر،

الأصفر، والبرتقالي في العديد من الفواكه والخضروات مثل الجزر والطماطم. يرجع اللون البرتقالي المصفر إلى بيتا كاروتين أحد أنواع الكاروتينات الأكثر شيوعاً (الشكل (8))، كما يوجد أنواع أخرى منها β -كريبتوكزانثين، اللوتين، وزياكسانثين وأستازانثين وكانثازانثين [38]. تعمل الكاروتينات كمضادات تأكسد قوية تساعد في حماية الخلايا من التلف الناتج عن الجذور الحرة، مما يقلل من خطر الإصابة بالأمراض المزمنة مثل أمراض القلب والسرطان. كما أنها تلعب دوراً رئيسياً في صحة العين، حيث يساعد اللوتين والزياكسانثين في الوقاية من التنكس البقعي المرتبط بالعمر [39].

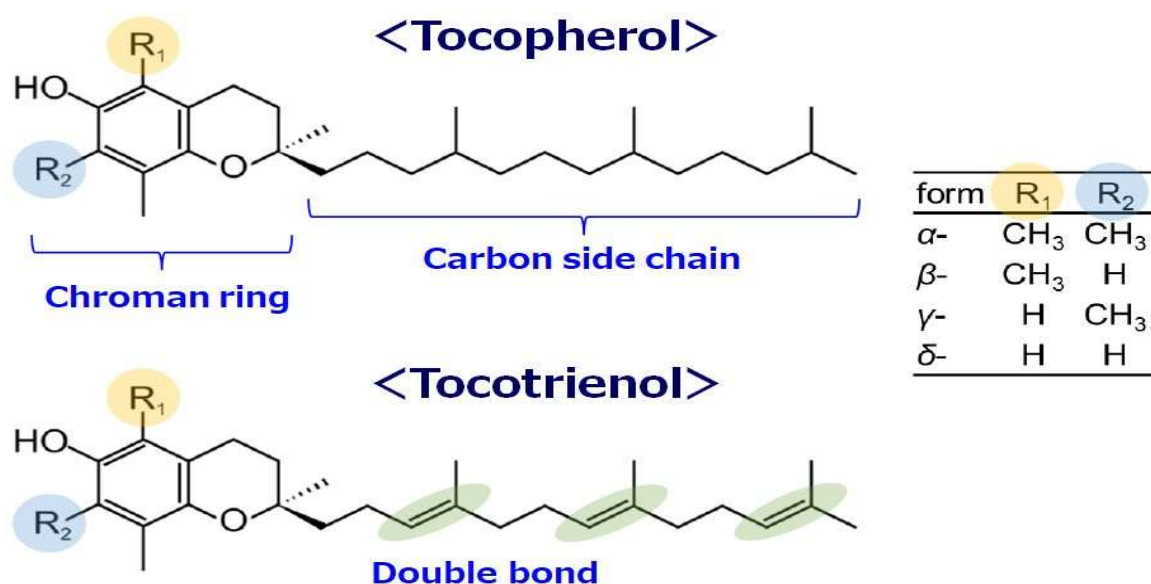


الشكل (8): البنى الكيميائية لبعض الكاروتينات الشائعة [38]

4.2.2. التوكفيرولات

التوكفيرولات جزيئات قابلة للذوبان في الدهون، تنتمي إلى مجموعة فيتامين E، تمتلك دوراً أساسياً في تغذية الإنسان وصحته، تم تقديم مصطلح فيتامين E لأول مرة من قبل (Evans and Bishop 1922) لوصف عامل غذائي مهم لتكاثر الحيوانات، البنية الكيميائية للتوكفيرولات تتكون من مجموعة كرومانول (chromanol) التي تحتوي على حلقة عطرية، بالإضافة إلى سلسلة جانبية برينيلية (prenyl side chain) التي تكون مشبعة في التوكفيرولات وغير مشبعة في التوكوترينولات (الشكل (9)). هذه البنية تجعل التوكفيرولات مركبات قابلة للذوبان في الدهون، مما يسمح لها بالاندماج في الأغشية الخلوية والعمل كمضادات تأكسد قوية، تُصنف إلى أربعة

أشكال وهي α و β و γ و δ وذلك حسب المستبدلات R_1 و R_2 على الحلقة العطرية، بالإضافة إلى ثلاث روابط مزدوجة في التوكوترينولات مقارنة مع التوكوفيرولات [40].



الشكل (9): البنى الكيميائية للتوكوفيرولات والتوكوترينولات [40]

تم تسويق التوكوفيرولات كمكملات غذائية لخصائصها المضادة للتأكسد في حماية الأغشية الخلوية من التأكسد، تكثر في الخضروات الورقية الداكنة مثل السبانخ والكرنب والبروكلي، في الفواكه مثل الأفوكادو والكيوي، في أنسجة بعض النباتات وخاصة في البذور مثل بذور عباد الشمس أما بذور الكتان والسمسم تحتوي على كميات معتدلة، وفي المكسرات مثل اللوز والجوز، كما توجد في المصادر الغنية بالدهن مثل زيوت الطبخ (زيت الزيتون، وزيت عباد الشمس) [41].

3. الزيوت النباتية

تعد الزيوت النباتية المصدر الأكثر أهمية في النظام الغذائي البشري، حيث تشكل جزءاً أساسياً من غذاء الإنسان كمصدر للطاقة. لوحظ مؤخراً ازدياد الاستهلاك العالمي للزيوت النباتية وخاصة زيت دوار الشمس، والذي يُستخرج من بذوره بعملية الضغط البارد، وهو زيت ثلاثي الغليسريد يبقى سائلاً عند درجة حرارة الغرفة [42]، نقطة تدخينه للنوع المكرر تصل إلى 227°C مما يجعله مناسب للقلي، يتميز بلونه الأصفر الفاتح ونكهته الخفيفة،

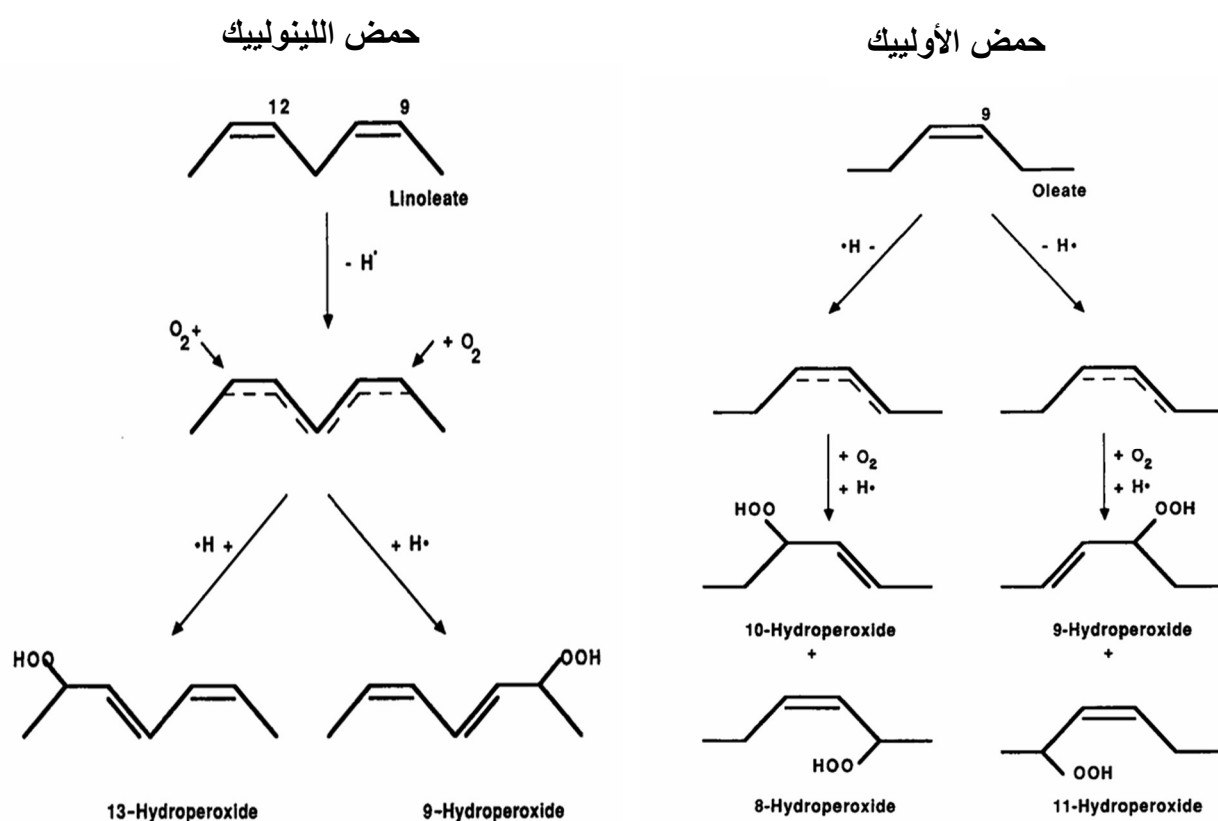
ويُستخدم بشكل واسع في الطهي وتحضير الأطباق المختلفة. تبلغ كثافته 917 Kg/m^3 ، اللزوجة 0.04914 Kg/(M*S) ، قرينة الانكسار 1.473 ، قرينة اليود $118-141 \text{ g I}_2/100\text{g oil}$ ، التصبن $188-194 \text{ mg KOH/g oil}$ ، قرينة الحموضة $3.12 \text{ mg KOH/g oil}$ ، قرينة البيروكسيد $0.74 \text{ meq O}_2/\text{Kg oil}$. يحتوي على نسبة عالية من الدهون غير المشبعة 90% (اللينوليك 67.05% ، الأوليك 19.04%) مما يجعله خياراً صحياً مقارنة مع الدهون المشبعة حوالي $10\%-13\%$ (البالميتيك 7.22% ، الستياريك 4.93%)، كما يحوي على كميات صغيرة نسبياً من فيتامين K حوالي $6.9 \mu\text{g}$ ، يحتوي على $1-3\%$ من الفيتوستيرونات مثل بيتا سيتوستيرون، والفوسفوليبيدات كالليسيثين، وبعض الصبغات مثل الكاروتينات والكلوروفيل والتي تزال أثناء التكرير [43]. يعدّ من الزيوت النباتية الغنية بـ فيتامين E المفيد للتقليل من خطر جفاف البشرة وأمراض واضطرابات الجلد المختلفة، كما يؤدي دوراً مهماً في الصحة العامة، مثل تحسين صحة القلب والمساعدة على خفض مستويات الكوليسترول الضار، ودعم صحة الدماغ، والوقاية من الأمراض الناتجة عن الإجهاد التأكسدي [44]. تجدر الإشارة إلى أن فوائد الزيوت النباتية كزيت دوار الشمس يمكن أن تنعكس في حالة التسخين المستمر، والذي يؤدي إلى تأكسد الدهون مع تكوين منتجات ثانوية ضارة مثل الأحماض الكربوكسيلية والتي تسبب التزنخ، وبالتالي فقدان القيمة الغذائية ويصبح غير صالح للاستهلاك، وخاصة بعد المعالجات الحرارية الشديدة (القلي) [43].

1.3. تأكسد الزيوت

يُعدّ تأكسد الزيوت النباتية واحدة من الاهتمامات الرئيسية في تكنولوجيا الغذاء، خاصة تلك التي تحتوي على نسبة كبيرة من الحموض الدسمة غير المشبعة. تتفاعل الدهون غير المشبعة RH مع الأوكسجين لتكوين هيدروبيروكسيدات الدهون وهي تفاعل تسلسلي جذري يتضمن ثلاث خطوات أساسية مرحلة البدء: تؤثر عوامل مثل الضوء والحرارة وأيونات المعادن على الحمض الدهني فيتم نزع ذرة هيدروجين من المواقع الأليلية كونها الأكثر تفاعلية واستعداد للتخلي عن الهيدروجين (يُفضل نزع الهيدروجين الأليلي على هيدروجين الميثيلين الآخر بسبب انخفاض طاقة الرابطة 86 مقابل 96 كيلو كالوري واستقرار الجذر بالرينين) ويتم تشكيل جذر حر دهني $R\cdot$ ، على سبيل المثال حمض الأوليك يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة وذرة الهيدروجين المرتبطة بالرابطة المزدوجة

(الكربون الأليلي) تكون ضعيفة نسبياً، ومع ذلك هي أقل ضعفاً من تلك الموجودة في حمض اللينولييك 18:2 والذي يملك رابطتين مزدوجتين بينهما مجموعة ميثلين CH_2 مما يخلق ذرات هيدروجين سهلة الانتزاع، في خطوة الانتشار يؤدي تفاعل $R^\bullet$ مع الأوكسجين إلى ظهور جذور البيروكسي $ROO^\bullet$ والذي يكون شديد التفاعل ويهاجم جزيء دهني آخر ليتحول إلى الهيدروبيروكسيدات $ROOH$ وجذر دهني آخر يؤدي إلى نشر التفاعل، وتشير التقديرات إلى أن تسلسل التفاعل يمر عبر 8 إلى 14 دورة انتشار قبل الانتهاء. تتم مرحلة الإنهاء وتشكيل المنتجات المستقرة من خلال تفاعل جذران حران $R^\bullet$ أو $R^\bullet$ مع $ROO^\bullet$ أو من خلال مضادات الأكسدة الموجودة في الزيت التي تلتقط الجذور الحرة وتعمل على كسر سلسلة التفاعل [37].

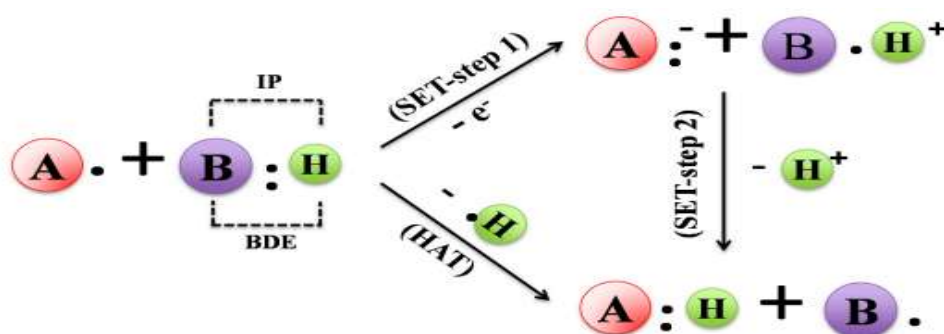
يوضح الشكل ((10)): آلية الأكسدة التلقائية لحمض الأوليك 18:1 وحمض اللينولييك 18:2.



الشكل (10): آلية الأكسدة الذاتية لحمض الأوليك وحمض اللينولييك [37]

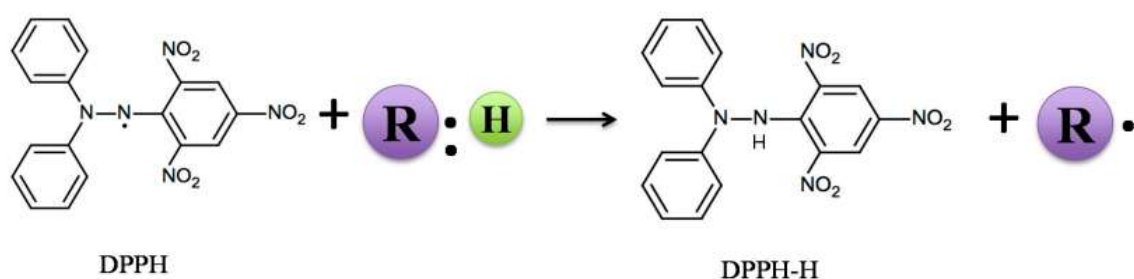
4. طرائق تعيين الفعالية المضادة للتأكسد Antioxidant Activity

تُشيرُ الفَعَالِيَّةُ المضادة للتأكسد إلى قدرة بعض المركبات المضادة للتأكسد على مقاومة تأثير الجذور الحرة، تتفاعل مضادات التأكسد مع الجذور الحرة من خلال آليتين رئيسيتين. تتضمن الآلية الأولى انتقال ذرة الهيدروجين (Hydrogen Atom Transfer)، والذي يتأثر بالطاقة اللازمة لكسر الروابط الهيدروجينية، حيث يتم منح ذرة هيدروجين إلى الجذر الحر، مما يؤدي إلى استقراره. وهي شائعة في مركبات مثل الفينولات. أما الآلية الثانية فتتضمن نقل إلكترون (Single Electron Transfer)، والذي يعتمد على كمون التأين لمضادات التأكسد. يتم نقل الإلكترون إلى الجذر الحر، وبالتالي تقليل نشاطه الكيميائي، وهي شائعة في المركبات مثل الفلافونويدات وبعض المعادن مثل السيلينيوم، الفرق الأساسي بين الآليتين يكمن في طبيعة التفاعل: الأولى تعتمد على التفاعل المباشر بين الجزيئات، بينما الثانية تعتمد على فرق الجهد الكهربائي بين المركبات المتفاعلة. كلتا الآليتين لها دوراً مهماً في حماية الخلايا من التلف الناتج عن الأكسدة [58]. تحدث هاتان العمليتان في آن واحد (الشكل (11)).



الشكل (11): آليتا تفاعل مضادات التأكسد مع الجذور الحرة [58]

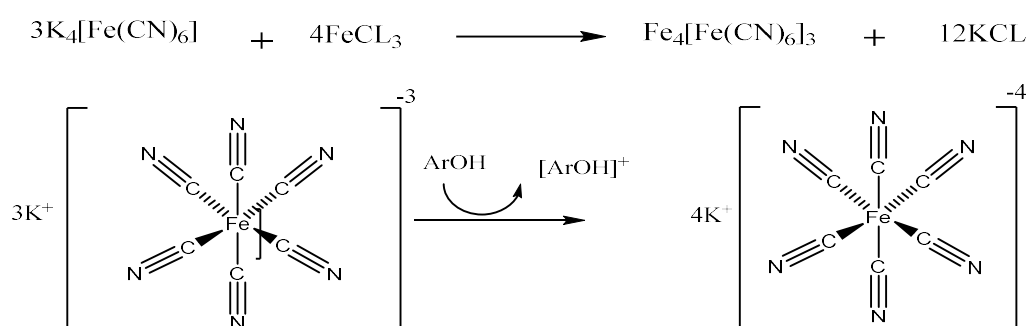
من الاختبارات الشائعة لتقييم نشاط مضادات الأكسدة في النباتات اختبار DPPH واختبار FRAB حيث تعتمد قدرة المستخلصات النباتية في تثبيط الجذور الحرة على محتواها من المركبات الفينولية والفلافونويدات وغيرها من مضادات التأكسد الطبيعية. يعد اختبار DPPH من أكثر الطرق شيوعاً لقياس القدرة المضادة للتأكسد، عند إضافة الـ DPPH إلى مادة تحتوي مضادات التأكسد تتفاعل معه مما يؤدي إلى تقليل جذر الـ DPPH، ويؤدي ذلك إلى تغير لونه من البنفسجي إلى الأصفر (الشكل (12))، ويُقاس هذا التغير عند طول موجة 515 nm.



الشكل (12): آلية تفاعل اختبار الـ DPPH لتعيين القدرة على تثبيط الجذور الحرة [58]

بينما يعتمد اختبارُ القدرة الإرجاعية FRAB على قدرة مضادات التأكسد أو غيرها من المركبات المرجعة للعينة (المستخلص النباتي) على إرجاع الحديد الثلاثي (Fe^{III}) في معقد فري سيانيد البوتاسيوم إلى الحديد الثنائي (Fe^{II})، ويرافقُ ذلك تحولُ اللون من الأصفر إلى لون أزرق بروسيا Prussian وبوجود وسط حمضي [60]. يتم ذلك وفق

التفاعل التالي (الشكل (13)).



الشكل (13): تفاعل قدرة إرجاع متعددات الفينول لأيون الحديد الثلاثي في اختبار الـ FRAB



الفصل الثاني

المواد والطرائق

1. المواد الكيميائية

أدرجت المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث في (الجدول (3)).

الجدول (3): المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة

المادة	الصيغة	الوزن الجزيئي	النقاوة	المصدر
ميثانول	CH ₃ OH	32.04	99.7%	Sham Lab
إيثانول	CH ₃ CH ₂ OH	46.07	99.5%	Panreac
أسيتون	CH ₃ COCH ₃	58.08	99%	SCP
خلات الإيثيل	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.10	99%	Panreac
نظامي الهكسان	C ₆ H ₁₂	84.16	-	EMPLURA
حمض الغاليك	C ₇ H ₆ O ₅	170.12	102.5-97.5%	Sigma-Aldrich
كاشف فولين سياكالتو	-	-	-	Sigma-Aldrich
الكيرسيتين	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	302.24	≥98% (HPLC)	Sigma-Aldrich
حمض الأسكوربيك	C ₆ H ₈ O ₆	176.13	99.7%	Riedel-de Haen
حمض الحماض	H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	126.03	≥99.0%	Sigma-Aldrich
فرو سيانيد البوتاسيوم	K ₄ [Fe ^{II} (CN) ₆].3H ₂ O	368.34	99.0%	Riedel-de Haen
كاشف الـ DPPH	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆	394.32	نقاوة تحليلية	Sigma-Aldrich
يود البوتاسيوم	KI	166	99.0%	Merck
كربونات الصوديوم اللامائية	Na ₂ CO ₃	105.99	99.5%	Qualikems
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40	97%	Tekkim
كلوريد الألمنيوم	AlCl ₃ .6H ₂ O	241.34	99.0%	Riedel-de Haen
ثيوسلفات الصوديوم	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	248.10	≥99.99%	EMSURE
نترات الصوديوم	NaNO ₂	68.99	99.0-100.5%	Merck
بيروسلفات الصوديوم	Na ₂ S ₂ O ₈ .H ₂ O	238.03	Reagent grade	Riedel-de Haen
الكلوروفورم	CHCl ₃	119.38	99.0%	Panreac

Panreac	99.5-100.5%	60.06	CH ₃ COOH	حمض الخل الثلجي
Merck	%98≥	162.21	FeCl ₃	كلوريد الحديد الثلاثي
Sigma-Aldrich	%85≥	39.99	KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم
Merck	99.5%	271.52	HgCl ₂	كلوريد الزئبق
Sigma-Aldrich	-	-	ICL	محلول ويجس
Riedel-de Haen	-	-	-	مشعر الفينول فتالئين
Sdfcl	98%	98.07%	H ₂ SO ₄	حمض الكبريت
Panreac	37%	36.46	HCl	حمض كلور الماء

2. الأجهزة المستعملة

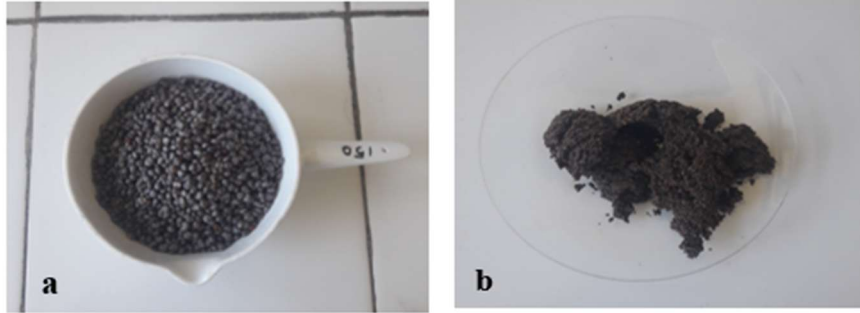
أدرجت الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة في (الجدول (4)).

الجدول (4): الأجهزة المستخدمة في البحث

اسم الجهاز	الشركة المصنعة
جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV- Huma Reader HS (VIS)	Human
جهاز كروماتوغرافيا الغازية المرتبط بمكشاف طيف الكتلة GC-MS	Agilent
مبخّر دوار IKA RV10 مع حمام مائي HB10	Rotavapor
جهاز ميكرومتر رقمي Electronic Digital Caliper بدقة 0.01 ملم / 150-0 ملم	-
ميزان رقمي Ed224S بدقة 0.001g	Sartorius
حمام مائي يعمل بالأصوات فوق الصوتية Transsonic 460/H	Elma
جهاز سوكسيلييه Soxhlet	-
مثقلة	Universal 320 R
فرن كهربائي (مجفف)	JSR
مرممة	-
ماصات ميكرونية	Biosigma
سخانات كهربائية ومحركات مغناطيسية	-

3. الإعتيان

قُطِفَت الثمارُ من شجيرات *C. spinosa* في ريف دمشق (ضاحية قدسيا) وذلك خلال الفترة ما بين آذار وأيلول لعام 2024. عُزِلَت البذورُ عن الثمار، صُنِفَت البذور من قبل الأستاذة الدكتورة جورجيت بابوجيان في قسم علم الحياة النباتية. نُظِفَت يدوياً لإزالة جميع المواد الغريبة والبذور المكسورة وغير الناضجة، ثم جُفِفَت البذور السليمة في الهواء عند درجة حرارة الغرفة 25°C، طُحِنَت بعدها يدوياً باستخدام هاون (الشكل (14))، وحُفِظَت في عبوات عاتمة عند درجة حرارة 4°C للاستخدام لاحقاً [45].



الشكل (14): بذور نبات القبار الشوكي (a)، مسحوق البذور (b)

4. تعيين الخصائص الفيزيائية للبذور

قِيَسَت أبعاد بذور *C. spinosa* (الطول والعرض والسماكة) وذلك باستخدام جهاز الميكرو متر الرقمي، ووُزِنَت 100 بذرة بواسطة الميزان الحساس [17].

5. تعيين التركيب الكيميائي للبذور

1.5. تعيين محتوى الرطوبة

عُيِّنَ محتوى الرطوبة في النباتات بطريقة فرق الوزن القياسية (A.O.A.C., 2010)، وذلك

عند درجة حرارة 100-105°C [46].

طريقة العمل:

وُزِنَتْ عينات من مسحوق البذور في أطباق جافة وموزونة بدقة، ثم وُضِعَتْ في فرن كهربائي (مجفف)

عند درجة حرارة $100 \pm 5^\circ\text{C}$ حتى ثبات الوزن، وحُسِبَتْ نسبة الرطوبة من العلاقة (1):

$$M\% = \frac{W - W_1}{W} \times 100 \quad (1)$$

حيث: M% نسبة الرطوبة، W كتلة البذور قبل التجفيف، W_1 كتلة البذور بعد التجفيف.

2.5. تعيين محتوى الرماد

عُيِّنَ محتوى الرماد في النباتات بطريقة فرق الوزن قبل احتراق العينة وبعدها وذلك عند درجة

حرارة $500-600^\circ\text{C}$ ، يُمَثَّلُ الرماد الجزء المعدني (غير العضوي) من العينة، ويشمل العناصر المعدنية

وأملأها غير العضوية الموجودة فيها [46].

طريقة العمل:

عُيِّنَ محتوى الرماد بوزن 1g من مسحوق بذور *C. spinosa* في بوتقة سبق حرقها وتبريدها ووزنها بدقة،

ثم وُضِعَتْ في فرن الترميد عند درجة حرارة 550°C مدة 6 ساعات حتى تمام الاحتراق والحصول على

لون أبيض أو رمادي فاتح. حُسِبَتْ نسبة الرماد وفق العلاقة (2):

$$A\% = \frac{A - A_1}{A_2} \times 100 \quad (2)$$

حيث: A% نسبة الرماد في البذور، A كتلة مسحوق البذور مع البوتقة بعد الترميد، A_1 كتلة البوتقة

فارغة، A_2 كتلة مسحوق البذور قبل الترميد.

3.5. تعيين الألياف الخام

تم تعيين الألياف الخام باستخدام الإجراء المطبق في مختبرات الأبحاث التابعة للمركز العربي

لدراسات المناطق الجافة والأراضي القاحلة (أكساد) في دمشق [47]. في البداية، جُفِّفَ مسحوق البذور

عند 105°C حتى وصل إلى وزن ثابت. بعدها وُزِنَتْ عينة من هذا المسحوق الجاف بمقدار 1g، وأضيف

إليها 100ml من حمض الكبريت 1.25%، سُخِنَ بعدها الخليط لمدة 30 min. بعد الغليان، رُشِّحَتِ العينة، وغُسِلَ الراسبُ الناتج ثلاث مرات بالماء المقطر الساخن. بعد ذلك، أُضِيفَ 125ml من هيدروكسيد البوتاسيوم 1.25% إلى الراسب، تليها فترة تسخين أخرى لمدة 30 min حتى الغليان. مرة أخرى رُشِّحَتِ العينة بعدها، وخُصِّعَ الراسب لعملية غسل شاملة بالماء المقطر الساخن والأسيتون، تكررت كل عملية غسل ثلاث مرات. أخيراً، جُفِّفَ الراسبُ عند درجة حرارة 105°C حتى ثبات الوزن، ثم رُمِدَ عند الدرجة 550°C.

حُسِبَتِ نسبة الألياف الخام بناءً على العلاقة (3):

$$\% \text{ الألياف الخام} = \frac{(F_1 - F_2) \times 100}{F_0} \quad (3)$$

حيثُ: الألياف الخام %: النسبة المئوية للألياف الخام، F_1 كتلة الراسب بعد التجفيف، F_2 كتلة الراسب بعد الترميد، F_0 كتلة مسحوق البذور.

4.5. تعيين البروتينات الكلية

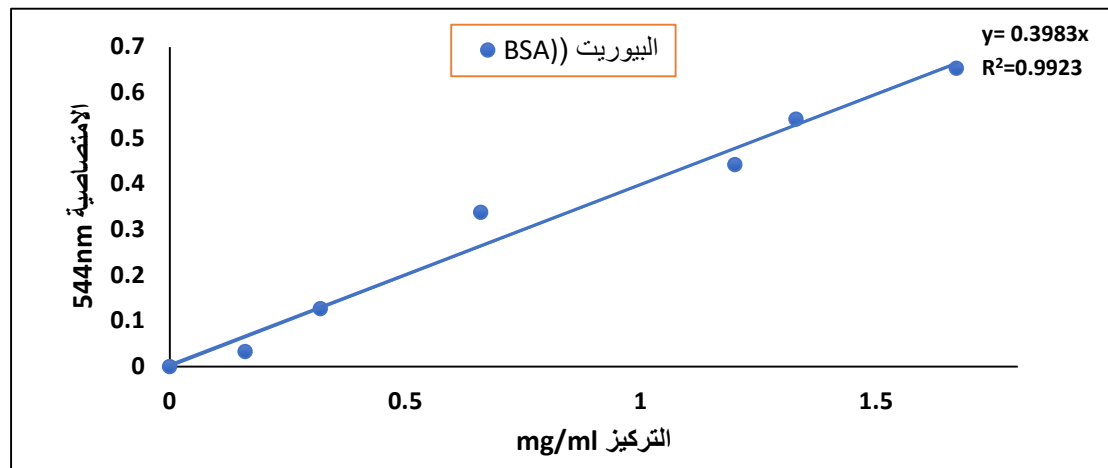
1.4.5. تحضير الخلاصة البروتينية

أُخِذَ 20mg من مسحوق بذور *C. spinosa* الجاف وأُضِيفَ إليها 25ml (0.1 mol/L) من محلول موكي نشادري (pH=10) من أجل استخلاص البروتينات. وحُرِّكَ المزيجُ بواسطة محرك مغناطيسي لمدة ساعة، بعد ذلك رُشِّحَ الناتجُ باستعمال ورق الترشيح Whatman No.1 وحُفِظَتِ الرشاحة البروتينية عند درجة حرارة 4°C. كُرِّرَتِ عَمَلِيَّةُ الاستخلاص مرتين إضافيتين باستخدام 25ml من المحلول الموكي في كل مرة حتى يتم التأكد من استخلاص كامل للبروتينات، جُمِعَتِ الرشاحات البروتينية ونُتِمَ حجمها إلى 100ml بالمحلول الموكي. عُيِّنَ محتوى البروتينات الكلي في مستخلصات بذور *C. spinosa* بالاستقراء من معادلة المنحني المعياري لألبومين المصل البقري $Y=0.3983X$ (الشكل (23))، حُسِبَ محتوى البروتينات الكلية مقدرة بالغرام لكل 100 غرام بذور جافة. وعُبِّرَ عن النتائج على النحو التالي: (متوسط قيمة محتوى البروتينات الكلي $\pm$ الانحراف المعياري).

ملاحظة: حُضِرَ المحلول الموقى النشادري (pH=10) بمزج 50ml من محلول كلوريد الأمونيوم (0.2mol/l) مع 60ml من هيدروكسيد الأمونيوم المركز.

2.4.5. تعيين البروتينات طيفياً وفق طريقة البيوريت

حُضِرَ محلول من ألبومين المصل البقري BSA بتركيز 10mg/ml، أُذيب 1g من BSA في دورق حجمي سعة 100ml وأُتمم الحجم بالماء المقطر. حُضِرَ كاشف البيوريت بوزن 0.148g من ملح كبريتات النحاس المائية $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ووضعها في دورق حجمي سعة 100ml، بعد ذلك أُضيف 0.5g من ملح طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم المذابة في 50ml من الماء المقطر، ثم أُضيف وببطء مع التحريك المستمر 25ml من هيدروكسيد الصوديوم 10%، وأخيراً تُنَمَّ حجم المحلول بالماء المقطر إلى 100ml، يوضح (الشكل (15))، المنحني المعياري لألبومين المصل البقري مع كاشف البيوريت عند طول موجة 544nm، تم قياس كل تركيز عند λ_{max} ، تم تعيين λ_{max} بإجراء مسح طيفي بين (400 – 800 nm) [48].



الشكل (15): السلسلة المعيارية لألبومين المصل البقري مع كاشف البيوريت عند طول موجة 544nm

5.5. تعيين المواد الدسمة والكربوهيدرات الكلية

عُيِّنَ محتوى الزيت في البذور وفق طريقة استخلاص سوكسيلييه والتي تعتمدُ على مبدأ الاستخلاص المستمر حيث يُعاد استخدام نفس المذيب العضوي لإذابة الزيت من البذور، من أجل الاستخلاص وُزِنَ 10g من مسحوق بذور *C. spinosa* الجاف ووُضِعَتْ في ورق الاستخلاص لفصل الزيت باستخدام جهاز سوكسيلييه، أُضِيفَ إليها 180ml من الإيتر البترولي كمذيب للاستخلاص، أُجْرِيتْ عَمَلِيَّةُ الاستخلاص لمدة 8 ساعات عند الدرجة 70°C، بُخِرَ بعد ذلك المذيبُ باستخدام المبخر الدوار IKA RV10 عند درجة حرارة 70°C خلال 15 min. حُفِظَتِ العيناتُ الزيتية الناتجة في عبوات عاتمة عند درجة حرارة 4°C [49].

إضافةً إلى ذلك حُدِّدَ محتوى الكربوهيدرات الكلية بطريقة فرق الوزن وفق العلاقة (4):

$$(4) \quad 100 - (\text{الرماد} + \text{البروتين} + \text{الألياف} + \text{المواد الدسمة}) = \text{محتوى الكربوهيدرات المنحلة}$$

استخلاص زيت البذور بالعصر على البارد

أُجْرِى استخلاص زيت البذور وفق طريقة استخلاص العصر البارد باستخدام آلة عصر صغيرة تتميز بعدة مواصفات تم عرضها في الجدول ((5)). تعتمدُ طريقة استخلاص العصر البارد على تطبيق ضغط ميكانيكي، حيث تُطحن البذور الجافة لتصبح عجينة ثم توضع تحت مكبس هيدروليكي لاستخراج الزيت عن طريق الضغط ويجب أن تبقى درجة الحرارة أقل من 50°C للحفاظ على جودة الزيت المستخلص وبعد ذلك يتم ترشيح الزيت لإزالة الشوائب.

الجدول (5): خصائص استخراج الزيت بطريقة العصر على البارد

طريقة الضغط	العصر البارد
الهيكل	الستانلس ستيل المقاوم للصدأ
الجهد الكهربائي	220 فولت
قوة المحرك	350 - 500 واط
استهلاك الطاقة	380-400 واط/ ساعة
الوزن والأبعاد	وزن خفيف حوالي 12 كغ وأبعاد مدمجة
القدرة الإنتاجية	من 3 إلى 5 كغ بالساعة وتختلف حسب درجة النقاء وكثافة البذور

6. تحضير المستخلصات

استُخلصت المواد الفعالة من المادة المسحوقة المجففة من بذور نبات *C.spinosa* باستخدام عدة مذيبات (الإيثانول 70%، الميثانول 70%، الإيثانول المطلق، الميثانول المطلق، خلاص الإيثانول، الماء المقطر) بمساعدة الأمواج فوق الصوتية Ultrasonic-Assisted، حيثُ أُضيفَ 1g من المسحوق الجاف لبذور *C.spinosa* إلى 15ml من كل مذيب بشكل منفصل ووُضعت في حمام مائي يعمل بالأمواج فوق الصوتية عند درجة حرارة 37°C مدة ساعة، بعد ذلك رُشَّح الناتج باستعمال ورق الترشيح نوع Whatman NO.1 وحُفظَ الجزء الطافي عند درجة حرارة 4°C، في حين أُضيفَ للمسحوق النباتي الباقي 15ml من المذيب الموافق لإتمام عملية الاستخلاص مرة ثانية وذلك بوضعها في حمام مائي يعمل بالأمواج فوق الصوتية عند درجة 37°C مدة ساعة، جُمعت الرشاقتين معاً واحتُفظَ بهما عند درجة 4°C لحين الاستخدام

[11].

تحضير مستخلصات زيت البذور (سوكسيلييه، العصر البارد)

تم استخلاص زيوت بذور *C. spinosa* (سوكسيلييه، العصر البارد) وفق الطريقة المذكورة في المرجع [50] مع بعض التعديلات ، أُضيفَ إلى 2ml من زيت البذور 1ml من نظامي الهكسان، و 6ml من الميثانول المائي بنسبة 80%، ثم رُجَّ الخليط جيداً باستخدام فورتكس مدة 5 دقائق لضمان تجانس العينات، تلاه طرد مركزي بسرعة 6000 دورة / دقيقة، بعد ذلك جُمع الطور الميثانولي الحاوي على الفينولات، وأُعيدت عملية الاستخلاص مرتين، بعد ذلك جُمعت المستخلصات الميثانولية الناتجة عن كل عملية استخلاص، ثم رُشحت عبر مرشح غشائي $0.25\mu\text{m}$

1.6. تعيين مردود المستخلصات الجافة

عُيِّن مردود المستخلصات المحضرة من بذور نبات القَبَّار الشَّوكي *C. spinosa*، بأخذ 5ml من كل مستخلص على حدي وتجفيفها بالمجفف الكهربائي عند الدرجة ($40-60^\circ\text{C}$) حتى ثبات الوزن [51]، حُسِبَ المردود من العلاقة (5)، كنسبة مئوية:

$$Y\% = \frac{W_1 \times 100}{W_2} \quad (5)$$

حيث: Y%: مردود المستخلص الجاف، W_1 : كتلة المستخلص الجاف بعد تبخير المذيب (g)، W_2 :

كتلة عينة مسحوق بذور الـ *C. spinosa* الجافة المأخوذة للاستخلاص (g).

كُرِّرَت التجربة ثلاث مرات، وسُجِّلَ مردودُ الاستخلاص على النحو التالي: متوسط قيمة مردود كل مستخلص $\pm$ الانحراف المعياري.

2.6. الكشف الكيفي عن بعض المركبات الفعالة حيويًا في المستخلصات المحضرة

أُجْرِيَ الكشف الكيفي عن المواد الكيميائية النباتية في مستخلصات بذور *C. spinosa* للتأكد

من وجود المركبات الفعالة حيويًا وذلك على أساس الفحص البصري والذي يعتمدُ إما على التغير اللوني

أو تكوين راسب نتيجة إضافة كواشف محددة [52, 53].

1.2.6. الكشف عن المركبات الفينولية

1.1.2.6. اختبار الفولين سياكالتو

وُضِعَ 150µl من المستخلص في أنبوب اختبار وأُضيفَ لها 100µl من كاشف الفولين سياكالتو، لوحظَ ظهور اللون الأخضر، بعد ذلك أُضيفَ 200µl كربونات الصوديوم اللامائية 2% وحُرِّكَ الخليط بشكل جيد وتُرِكَ مدة 20min، لوحظَ ظهور اللون الأخضر المزرق دلالة على وجود المركبات الفينولية.

2.1.2.6. اختبار كلوريد الحديد

عُولِجَ 1ml من المستخلص مع 0.2ml كلوريد الحديد الثلاثي 5%، يدلُّ ظهور اللون الأخضر الداكن على وجود الفينولات.

2.2.6. الكشف عن الفلافونويدات

1.2.2.6. اختبار الكاشف القلوي

وُضِعَ 200µl من المستخلص في أنبوب اختبار وأُضيفَ له 200µl من هيدروكسيد الصوديوم 2%، يُلاحَظُ ظهور اللون الأصفر ثم تُظهرُ إضافة حمض الكبريت المركز 98% اختفاء هذا اللون، دلالة على وجود الفلافونويدات.

2.2.2.6. اختبار خلات الرصاص

وُضِعَ 100µl من المستخلص في أنبوب اختبار وأُضيفَ له بضع قطرات من خلات الرصاص 2%، يُلاحَظُ ظهور راسب أصفر اللون دليل على وجود الفلافونويدات.

3.2.6. الكشف عن الصابونينات

رُجَّ 2ml من المستخلص بقوة في أنبوب اختبار مدة دقيقتين لم يُلاحَظَ أي شيء، أُجْرِيَ اختبارُ الرغوة (المستحلب) من خلال 3ml من المستخلص مع بضع قطرات من زيت الزيتون ثم الرَجَّ بقوة، يُشير تكوين المستحلب المستقر إلى وجود الصابونين.

4.2.6. الكشف عن التانينات

1.4.2.6. تم غلي 0.5g من مسحوق البذور مع 10ml من الماء المقطر مدة 15min، ثم تبريدها

وترشيح المستخلص وتركه حتى يبرد، وقُسم إلى قسمين:

أُضيفَ إلى القسم الأول محلول خلات الرصاص 1% فلوحةً ظهور راسب أبيض يدل على وجود التانين،

وأُضيفَ إلى القسم الثاني محلول كلوريد الحديد الثلاثي 1%، يُشيرُ ظهور اللون الأخضر المزرق إلى

وجود التانين.

2.4.2.6. اختبار الفولين سياكالتو

وُضع 200μl من المستخلص في أنبوب اختبار وأُضيفَ له 50μl من كاشف الفولين سياكالتو، يُلاحظُ

ظهور اللون الأخضر دليل على وجود التانين.

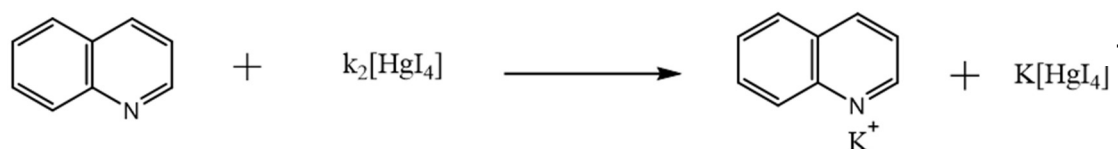
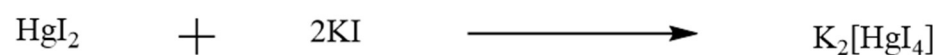
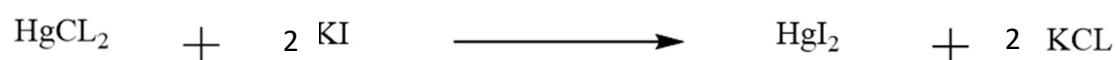
5.2.6. الكشف عن القلويدات

وُضع 100μl من المستخلص في أنبوب اختبار، وأُضيفَ له قطرات من كاشف إيميل مايير (الشكل

(16))، يُلاحظُ ظهور اللون الأبيض المصفر (الكريمي) دليل على وجود القلويدات.

حُضِرَ كاشف مايير بإذابة 5g من يود البوتاسيوم مع 1.36 g من كلوريد الزئبق في 100ml من الماء

المقطر.



الشكل (16): تفاعل القلويدات مع كاشف مايير [75]

6.2.6. الكشف عن الستيرويدات

200µl من المستخلص يُضاف لها بضع قطرات من حمض الكبريت المركز 98%، يدلّ ظهور اللون الأحمر على وجود الستيرويدات.

7.2.6. الكشف عن التربينات

وُضِعَ 100µl من المستخلص في أنبوب اختبار، وأُضيفَ لها 300µl من الكلورفورم ورُجَّتْ بشكل جيد، ثم أُضيفَ بضع قطرات من حمض الكبريت المركز 98% على شكل إسالة على جدار الأنبوب، يُلاحظُ ظهورُ حلقة بلون بني محمر على السطح الفاصل بين الطبقتين دلالة على وجود التربينات.

8.2.6. الكشف عن الغليكوزيدات

1.8.2.6. اختبار ليبيرمان

أُضيفَ إلى 150µl من المستخلص قطرتين من الكلورفورم 99.0%، بعد ذلك أُضيفَ 150µl من حمض الخل الثلجي 99%، مُزِجَ الخليط بشكل جيد، ثم أُضيفَ قطرات من حمض الكبريت المركز 98% على شكل إسالة على جدار الأنبوب، لُوحِظَ تغيُّرُ اللون من البنفسجي إلى الأزرق ومن ثم إلى الأخضر دلالة على وجود الغليكوزيدات.

2.8.2.6. اختبار كيلر كيلاني

مُزِجَ 200µl من المستخلص مع 200µl من حمض الخل الثلجي 99%، بعد ذلك أُضيفَت قطرة من محلول كلوريد الحديد الثلاثي 5%، ثم أُضيفَ بضع قطرات من حمض الكبريت المركز 98%، ظهورُ اللون البني أو البنفسجي دليل على وجود الغليكوزيدات.

9.2.6. الكشف عن الأنتراكينونات

وُضِعَ 0.5g من مسحوق البذور الجاف في أنبوب اختبار وأُضيفَ لها 20ml من حمض كلور الماء 10%، سُخِّنَ الخليط بلطف مدة 30min، بعد ذلك رُسِّحَ المستخلص وبردَ الراشح، ثم أُضيفَ 8ml من الإيثير البترولي وقطرتين من محلول الأمونيا 10%، يُلاحظُ ظهور اللون الأحمر الوردي دليل على وجود

الأنتراكينونات [54].

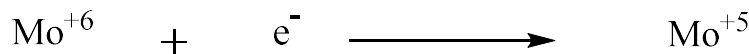
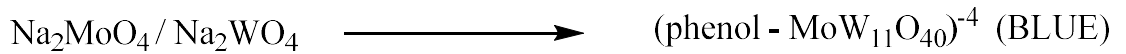
10.2.6. الكشف عن الكومارينات

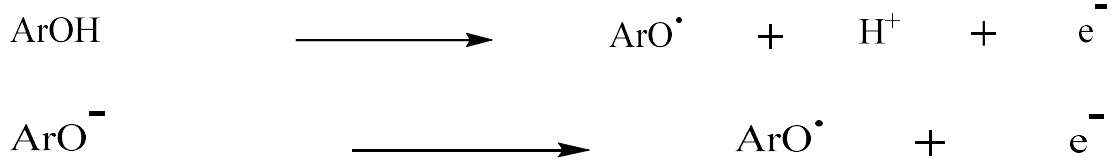
وُزِنَ 0.5g من مسحوق البذور الجاف، ووُضِعَتْ في أنبوب اختبار وأُضِفَ لها 10ml من الماء المقطر، سُخِنَ الخليط بلطف، بعد ذلك رُشَّحَ المستخلص الناتج وُبُرِدَ الراشح، أُخِذَ 500µl منه وأُضِفَ له 100µl من هيدروكسيد الصوديوم 10%، ثم الانتظار مدة 2-5 min، وبعد ذلك أُضِفَ للمكونات بضع قطرات من حمض الكبريت المركز 98%، يُلاحَظُ ظهور اللون الوردي المحمر دليل على وجود الكومارينات [54].

3.6. تعيين الفينولات الكلية في المستخلصات

عُيِّنَ محتوى متعددات الفينول الكلي طيفياً بالاعتماد على طريقة الفولين، وهي طريقة لونية سهلة الأداء وسريعة، تعتمد الطريقة على استعمال كاشف فولين - سيالكالتو (Folin - Ciocalteu) في وسط قلوي من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 فينتج عن التفاعل مع الفينولات محلول أزرق اللون. يتكوّن كاشف الفولين من تنغسات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) وموليبيدات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) في مزيج لحمض كلور الماء المركز وحمض الفوسفور المركز مضافاً إليه كبريتات الليثيوم لزيادة حساسية الكاشف لتفاعل الإرجاع ومنع ترسيب الأملاح المعقدة للصوديوم، تعتمد هذه الطريقة على إرجاع كيميائي لحمض فوسفو موليبيدنيوم وحمض فوسفو تنغستين من قبل متعددات الفينول، وإن نواتج عملية الإرجاع تملك لون أزرق (أزرق الموليبيدنيوم وأزرق التنغستين) معطياً قمة امتصاص أعظمي عند ال 760nm [55].

وفق التفاعلات الآتية (الشكل (17)).

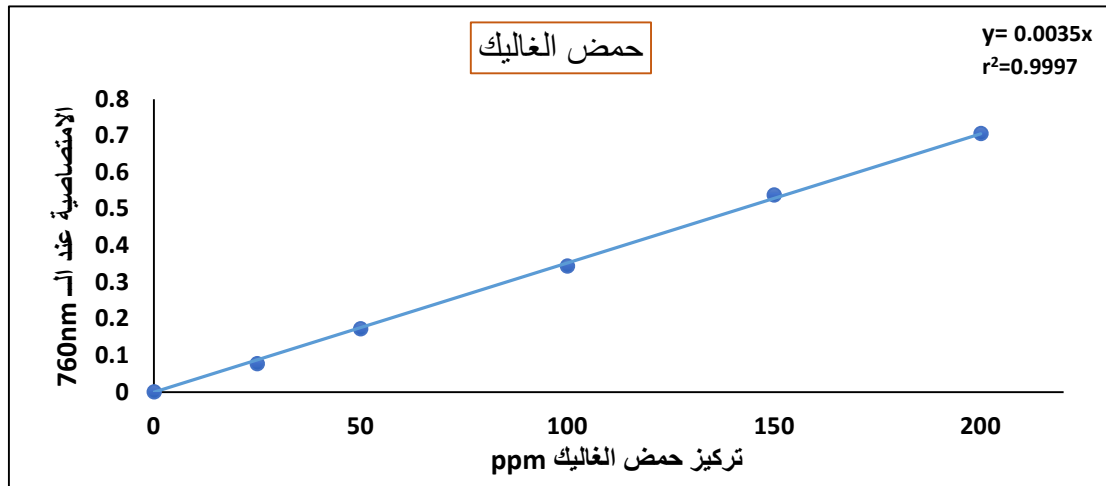




الشكل (17): تفاعل كاشف الفولين مع الفينولات [55]

طريقة العمل:

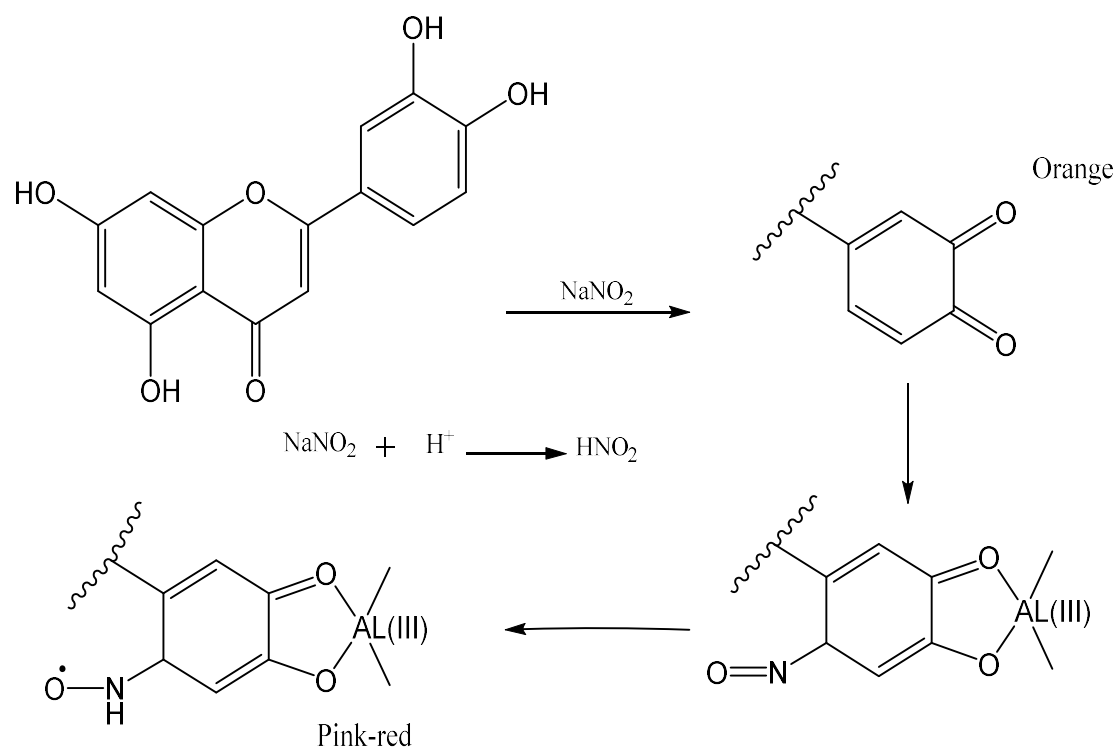
حُضِرَ خليطُ التفاعل عن طريق إضافة 2.65ml من الماء المقطر الى 0.25ml من الخلاصة النباتية (بتكرار أربع مرات كل عينة)، بعد ذلك أُضيفَ 100µl من كاشف الفولين، مُزِجَتِ المحتوياتُ بشكل جيد، بعد ذلك تُركتُ العيناتُ مدة 10min عند درجة حرارة الغرفة، ثم أُضيفَ لها 2ml من محلول كربونات الصوديوم اللامائية 20%، مُزِجَتِ الإضافاتُ جيداً وحُفِظَتُ في مكان مظلم عند درجة حرارة الغرفة مدة 60min. قِيسَتِ امتصاصيةُ اللون الأزرق المتشكل عند 760nm [56]. كُرِّرَ الإجراء السابق على سلسلة معيارية من حمض الغاليك بتركيز ضمن المجال [0-200 mg/l] والمحضرة انطلاقاً من محلول معياري من حمض الغاليك تركيزه 1000 mg/l. عُيِنَتِ الفينولات في المستخلصات الزيتية من خلال إضافة 1ml من كاشف الفولين إلى المستخلص وخلط مدة 5min تلاه إضافة 10ml من كربونات الصوديوم 7.5% ، بعد خلط العينات في أنابيب الاختبار أُضيفَ 20ml من الماء المقطر وحُضِنَتِ العينات في الظلام مدة ساعة قبل قياس الامتصاصية عند 760nm. عُنِيََ المحتوى الكلي للفينولات في مستخلصات بذور *C. spinosa* بالاستقراء من معادلة المنحني المعياري لحمض الغاليك ($Y = 0.035x$, $r = 0.9997$) (الشكل (18))، وعُبِّرَ عن تراكيز الفينولات بعدد الملي غرامات المكافئة لحمض الغاليك (GAE) Gallic acid Equivalents لكل غرام من وزن مسحوق النبات الجاف.



الشكل (18): المنحني المعياري من حمض الغاليك لتحديد محتوى متعددات الفينول بطريقة الفولين

4.6. تعيين المحتوى الكلي للفلافونويدات

يمكن تحديد الفلافونويدات باستخدام تقنية القياس الطيفي الضوئي، حيث تُشكل معقدات مع أيونات الألومنيوم في وسط قلوي. تبدأ هذه العملية بأكسدة جزيئات الفلافونويد باستخدام نترات الصوديوم، مما ينتج عنه محلول برتقالي اللون. في الوقت نفسه يتحول نترات الصوديوم إلى حمض الآزوتي الذي يتفاعل مع نواتج أكسدة الفلافونويدات في وجود أيونات الألومنيوم معطياً معقدات أحمر اللون في الوسط القلوي [57]. تُقاس امتصاصيته عند طول موجي 510nm وفق التفاعلات الموضحة في (الشكل (19)).

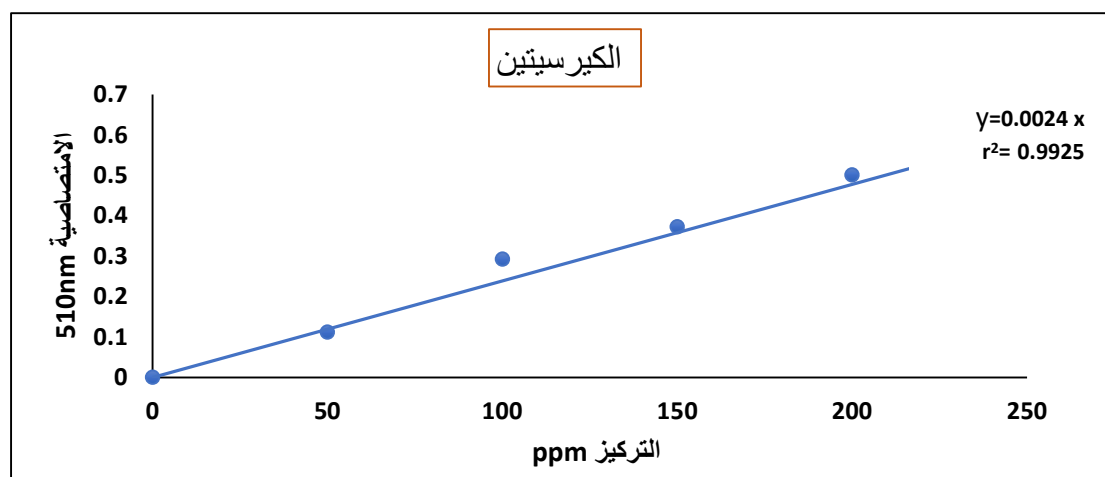


الشكل (19): معادلات التفاعل اللوني للفلافونويدات مع أيون الألمنيوم في وسط قلوي [57]

طريقة العمل:

تم تحديد محتوى الفلافونويدات الكلية في مستخلصات بذور *C. spinosa* وفق الطريقة المستخدمة من قبل الباحث (Chang et al., 2002) مع بعض التعديلات [57]. استعمل الكيرسيتين كمادة معيارية. أُخذَ 150 μl من كل مستخلص من بذور *C. spinosa* (بتكرار أربع مرات كل عينة) وأضيفَ إلى كل منها 150 μl من نترت الصوديوم 5%، تُركت العينات في الظلام بعد المزج مدة 5min، بعد ذلك أُضيفَ 150 μl من كلوريد الألمنيوم 10%، وحُضِنَت العينات مدة 7min عند درجة حرارة الغرفة، ثم أُضيفَ 1ml من هيدروكسيد الصوديوم 1M، 300 μl من الماء المقطر، مُزِجَت الإضافات جيداً، وحُفِظَت في مكان مظلم عند درجة حرارة الغرفة مدة 15min، قُيِسَت امتصاصية اللون الأصفر المتشكل عند 510nm. كُرِّرَ الإجراء السابق على سلسلة معيارية من الكيرسيتين بتركيز ضمن المجال [0-250 mg/l] والمحضرة انطلاقاً من محلول معياري تركيزه 1000 mg/l في الإيتانول المطلق (الشكل (16)). من أجل تحديد الفلافونويدات في مستخلصات الزيت (سوكسيلييه، العصر البارد) تم خلط 1ml من المستخلص مع

0.3ml من نترتيت الصوديوم 5% و 0.3ml من كلوريد الألمنيوم 10% و 2ml من هيدروكسيد الصوديوم، بعد مزج العينات حُفظت في الظلام مدة 30min، ثم قيسَت الامتصاصية عند 510nm. عُيِّنَ المحتوى الكلي من الفلافونويدات في مستخلصات بذور *C. spinosa* بالاستقراء من معادلة المنحني المعياري للكيرسيتين ($Y = 0.0024X$, $r = 0.9925$) الشكل ((20))، وعُيِّنَ عن تراكيز الفلافونويدات بعدد الملي غرامات المكافئة للكيرسيتين (QE (Quercetin Equivalents) لكل غرام من مسحوق النبات الجاف. وحُسِبَ المحتوى الكلي للفلافونويدات في مستخلصات بذور *C. spinosa* على النحو التالي: (متوسط قيمة المحتوى الكلي للفلافونويدات $\pm$ الانحراف المعياري).



الشكل (20): السلسلة المعيارية من الكيرسيتين لتعيين الفلافونويدات الكلية

5.6. القدرة على تثبيط الجذور الحرة DPPH·

1.5.6. نشاط تثبيط الجذور الحرة DPPH· لمستخلصات بذور نبات *C. spinosa*

حُدِدت القدرة على تثبيط جذور DPPH· وفق الطريقة التي ذكرتها الباحثة (ثناء حرامي، أمينة إبراهيم، 2021) مع بعض التعديلات [54].

أُخِذَ 50µl من تراكيز مختلفة لكل مستخلص على حدا ضمن المجال [0 - 6.67 mg/ml] وأُضِفَ لها 3ml من محلول الـ DPPH المحضر بالإيثانول المطلق بتركيز 45µg/ml، مُزِجَت الإضافات بشكل جيد، ثم حُفِظَت في مكان مظلم مدة 30 min عند درجة حرارة الغرفة. قِيسَت امتصاصية الـ DPPH

المتبقي عند 517nm باستعمال مطياف الضوء المرئي وبالمقارنة مع عينة شاهدة من الإيتانول المطلق.

حُسِبَتْ قدرة المستخلصات على تثبيط جذر الـ DPPH[•] من العلاقة (6):

$$I\% = \frac{(A_0 - A_1) \times 100}{A_0} \quad (6)$$

حيث: DPPH% نسبة التثبيط المئوية، A_0 امتصاصية العينة الشاهدة، A_1 امتصاصية العينة المدروسة.

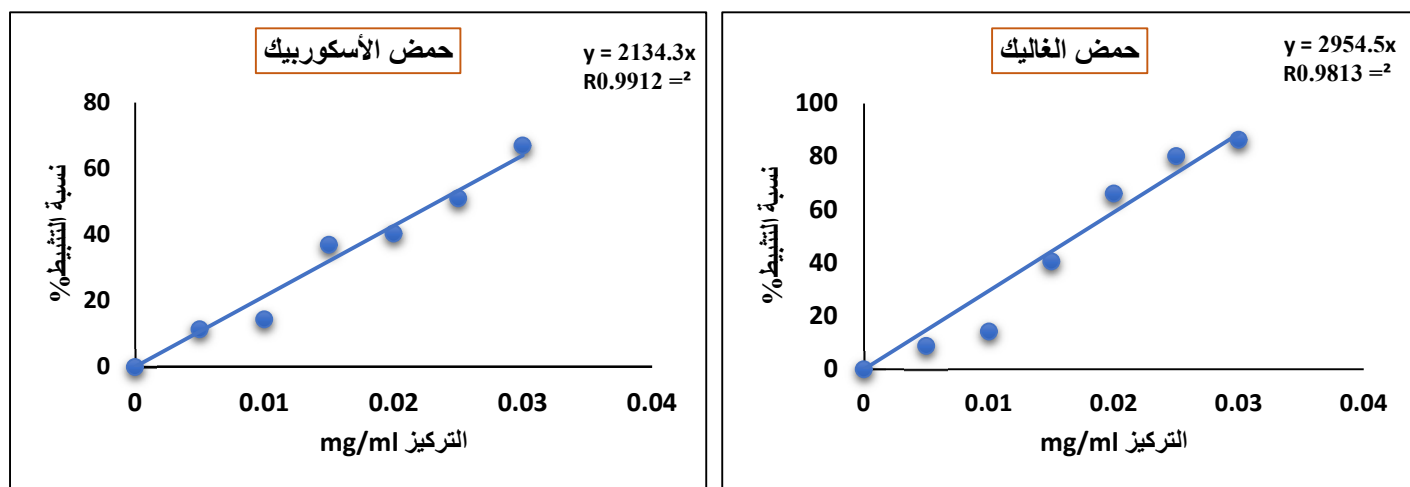
حُصِرَتْ سلاسل معيارية من حمض الغاليك وحمض الأسكوربيك (الشكل (21))، كمركبات مرجعية لمقارنة

قدرة المستخلصات على تثبيط جذر الـ DPPH[•] مع نسبة التثبيط للمركبات المعيارية. تم التعبير عن

النتائج بقيمة IC_{50} والتي تُعرف بأنها تركيز مضاد التأكسد (المستخلص) اللازم لتثبيط 50% من الجذور

الحرّة (جذور DPPH) والتي تحسب اعتماداً على منحنيات تغير نسبة التثبيط 1% بدلالة تراكيز المثبط

(المستخلصات). حُسِبَتْ النتائج على النحو التالي (متوسط قيمة $IC_{50} \pm$ الانحراف المعياري).



الشكل (21): السلاسل المعيارية لحمض الغاليك والأسكوربيك في اختبار DPPH

2.5.6. تعيين القدرة على تثبيط الجذور الحرة DPPH للمستخلصات الزيتية

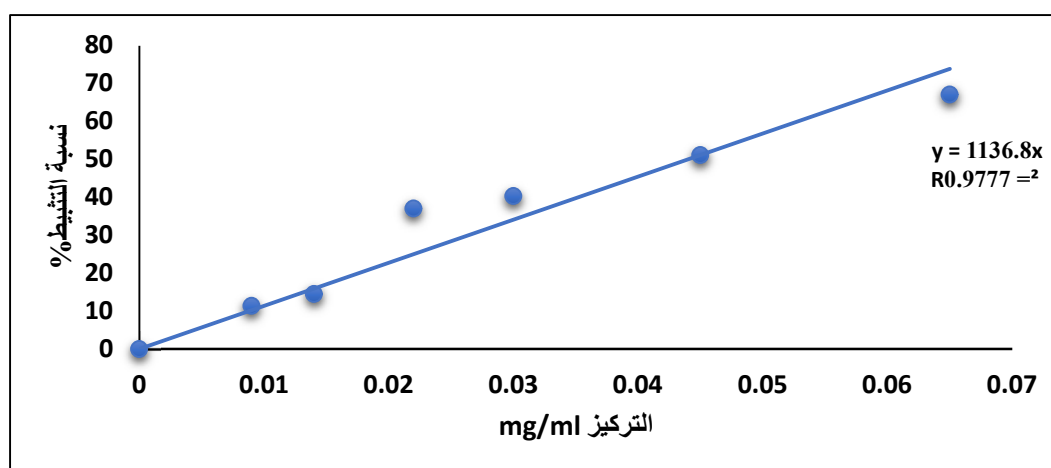
عُيِّنَتْ قُدْرَةُ زَيْتِ بَذْرِ نَبَات *C. spinosa* (سوكسيليه والعصر على البارد) وزيت دوار الشمس

على تثبيط الجذور الحرة وفق اختبار الـ DPPH وذلك من خلال الطريقة الموصوفة بالمرجع [50].

حُصِرَتِ العَيْنَاتُ المدروسة بإذابة 100mg من كل مستخلص زيتي في 1000µl من الأسيتون. وُضِعَ في أنابيب ميكرونية 200µl من كل عينة بعد تمديدتها بالإيثانول المطلق بتركيز مختلفة ضمن المجال [10 – 50 mg/ml]، ثم أُضِيفَ إلى كل منها 1000µl من محلول الـ DPPH والمحضر بإذابة 0.0045g من مادة الـ DPPH في 100ml من الإيثانول المطلق. مُزِجَتِ الإضافات جيداً حتى التجانس، وَتُرِكَتِ الأنابيبُ في مكان مظلم مدة 30min عند درجة حرارة الغرفة. قِيسَتِ امتصاصية الـ DPPH المتبقي عند 517nm باستعمال جهاز مطياف الضوء المرئي وبالمقارنة مع عينة شاهدة من الإيثانول المطلق. حُسِبَتِ قُدْرَةُ المستخلصات الزيتية على تثبيط الجذور الحرة من العلاقة (7):

$$\text{DPPH}\% = \left[\frac{A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}}}{A_{\text{blank}}} \right] \times 100 \quad (7)$$

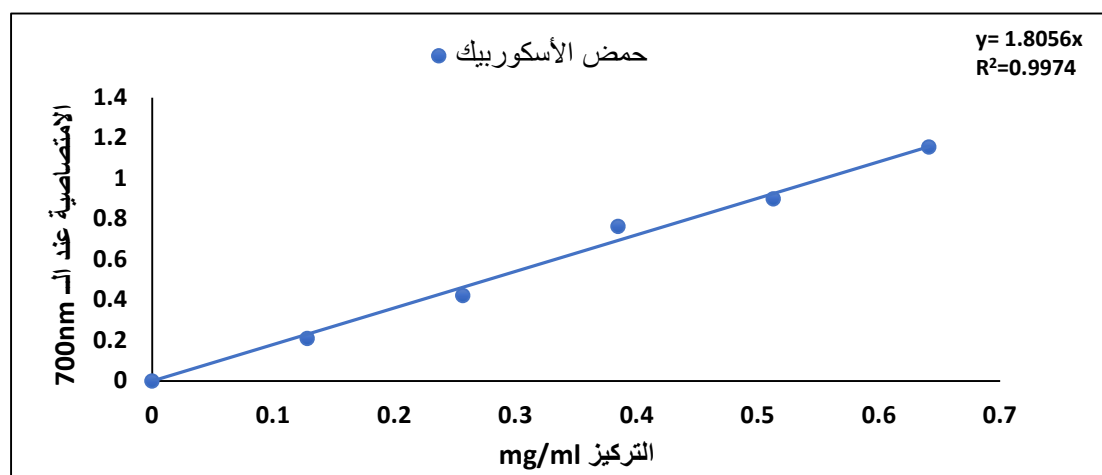
حيثُ: DPPH% نسبة التثبيط، A_{blank} امتصاصية العينة الشاهدة، A_{sample} امتصاصية العينة المدروسة. حُضِرَتِ سلسلة معيارية من α -توكوفيرول كمركب مرجعي من أجل مقارنة قدرته على تثبيط جذر DPPH مع نسبة التثبيط للمستخلصات الزيتية ((22)) وعُبر عن النتائج من خلال قيم IC_{50} .



الشكل (22): السلسلة المعيارية لـ α -توكوفيرول في اختبار DPPH

6.6. تعيين القدرة الإرجاعية _ (القدرة على إرجاع أيونات الحديد).

حُدِّتِ القدرة الإرجاعية لمستخلصات بذور *C. spinosa* وفق الطريقة التي ذكرها [60] الباحث Dissanayaka. (2018) [61]، مع بعض التعديلات، وُضِعَ في أنابيب ميكروئية $200\mu\text{l}$ من كل مستخلص بتركيز مختلفة، وأُضِفَ إلى كل منها $500\mu\text{l}$ من محلول موقفي فوسفاتي ($\text{pH}=6.6$, 0.2M)، و $500\mu\text{l}$ من محلول فري سيانيد البوتاسيوم 1%، حُضِنَتِ الأنابيب عند الدرجة 50°C مدة 20 min، ثم أُضِفَ إلى كل أنبوب $500\mu\text{l}$ من محلول ثلاثي كلور حمض الخل (v/v) 10%، مُزِجَتِ العينات جيداً حتى التجانس، بعد ذلك أُخِذَ $500\mu\text{l}$ من كل عينة وأُضِفَ إليها $100\mu\text{l}$ من كلور الحديد 0.1% و $800\mu\text{l}$ من الماء المقطر، تُرِكَتِ العينات في الظلام مدة 15min. قِيسَتِ امتصاصية اللون الأزرق المتشكل عند طول موجة 700nm. استُخدِمَ حمضُ الأسكوربيك للمقارنة، حيثُ حُضِرَتِ سلسلة معيارية من محلول أولي تركيزه 200mg/l بالطريقة السابقة نفسها وبتراكيز ضمن المجال $[0 - 0.64 \text{ mg/ml}]$ (الشكل (23)). تم التعبير عن قدرة المستخلصات على إرجاع أيونات الحديد الثلاثي بقيمة EC_{50} ، والتي تعرف بأنها تركيز العينة التي توافَق الامتصاصية 0.5، وتحسب من معادلة الانحدار الخطي للمنحني البياني للامتصاصية مقابل التركيز. حُسِبَتِ النتائج على النحو التالي (متوسط قيمة $\text{EC}_{50} \pm$ الانحراف المعياري).



الشكل (23): السلسلة المعيارية لحمض الأسكوربيك في اختبار الـ FRAB

7. تطبيق مستخلصات بذور نبات *C. spinosa* على زيت دوار الشمس الخالي من الإضافات وتحديد فاعليتها في تأخير الأكسدة الذاتية أثناء التخزين

تمت إضافة مستخلصات (الإيتانول 70٪، الميتانول المطلق، الإيتانول المطلق) بشكل منفصل بتركيز (200ppm, 800ppm) إلى زيت دوار الشمس المكرر غير المضاف له مضادات أكسدة، وفورينث مع مضاد التأكسد الصناعي BHT بتركيز 200ppm، حيث قيسَت قيم كل من (قيمة الحموضة، قيمة البيروكسيد، قيمة اليود) في أثناء تخزين الزيت كل شهر لمدة ستة أشهر عند درجة حرارة 25°C مع ترك عينة شاهدة دون إضافات.

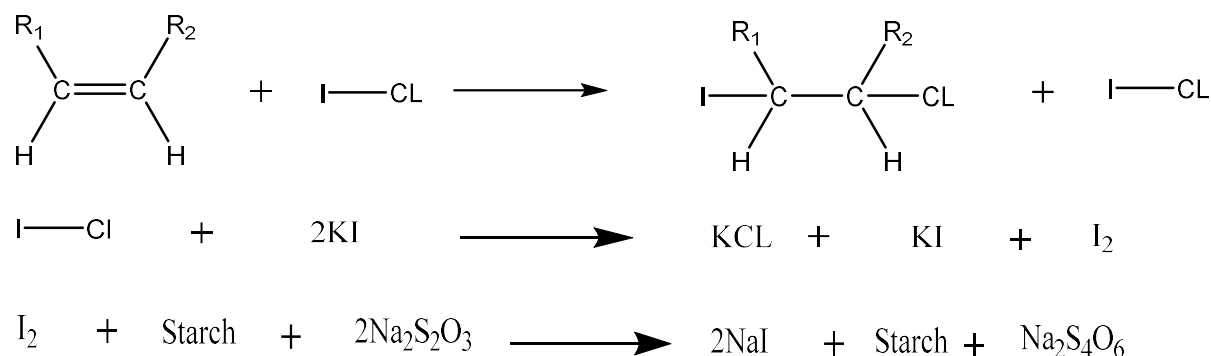
1.7. قرينة اليود Iodin Value

قيمة اليود هي مقياس يُشير إلى عدد غرامات الهالوجينات، المُعبّر عنها باليود، والتي تتفاعل مع 100g من الدهون. تعكس هذه القيمة مستوى عدم التشبع في الأحماض الدهنية الموجودة في الزيوت والدهون. ينتج عدم التشبع عن وجود روابط ثنائية (C=C) في الحموض الدهنية، والتي تتفاعل بسهولة مع الهالوجينات [62].

استُعملت في هذا البحث طريقة ويجس لتعيين مؤشر اليود، تتضمن الطريقة إضافة محلول ويجس ICl إلى محلول من حمض الخل الثلجي بكمية فائضة، حيث يتفاعل ICl مع الروابط المضاعفة C=C

الموجودة في الحموض الدسمة تفاعل ضم الهالوجين، بعد ذلك يتفاعلُ الفائض من ICl مع محلول يود البوتاسيوم KI معطياً I₂، ثم يتم معايرة اليود الناتج بواسطة محلول ثيوسلفات الصوديوم Na₂S₂O₃ بوجود مشعر مطبوخ النشا [62, 63]. قُورِنَتِ النتائج مع عينة شاهدة.

توضُّحُ المعادلات التالية التفاعلات الحاصلة (الشكل (24)).



الشكل (24): التفاعلات الحاصلة لتحديد قرينة اليود وفق طريقة ويجس [63]

وُزِنَ 0.01g من العينة الزيتية المراد اختبارها، وأُضِفَ لها 1ml من الكلورفورم، ثم إضافة 0.5ml من محلول ويجس (Wij · S)، تم إغلاق الأريونة باستعمال سدادة مطاطية، ثم وُضِعَ في الظلام عند درجة حرارة الغرفة لمدة 30min، مع التحريك المستمر، يُضَافُ بعد ذلك 1ml من محلول يود البوتاسيوم 10%، و 10ml من الماء المقطر، تُمَزَّجُ العينات جيداً وتُعاير بثيوسلفات الصوديوم 0.1N، باستعمال مشعر مطبوخ النشا حتى زوال اللون، أُجْرِيَ اختبارُ تجربة شاهدة بالشروط السابقة نفسها، عُبِّرَ عن قرينة اليود بعدد غرامات اليود الجزيئي لكل 100g مادة دسمة، تُحسب قرينة اليود من العلاقة (8):

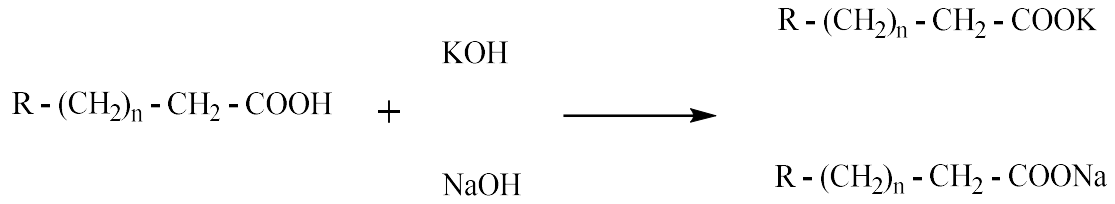
$$I_V = \frac{(V_2 - V_1) \times 1.269}{W} \quad (8)$$

حيثُ: V₁ الحجم المستهلك من ثيوسلفات الصوديوم 0.1N اللازم لمعايرة العينة، V₂ الحجم المستهلك من ثيوسلفات الصوديوم 0.1N اللازم لمعايرة العينة الشاهدة، W وزن العينة المدروسة مقدرة بالغرام.

2.7. قرينة الحموضة Acid Value

تُعرف قرينة الحموضة لزيت ما بأنها عدد ميلي غرامات KOH اللازمة لتعديل الحموض الدسمة الحرة الموجودة في غرام واحد من الزيت، تُعطي فكرة عن نسبة الحموض الدسمة الموجودة في الزيت والتي تتزايد نتيجة التخزين الطويل للزيت [64].

تتضمنُ الطريقة تحديد الحموض الدسمة الحرة الموجودة في الزيت عن طريق تعديلها بوساطة محلول قلوي، يُعدُّ هيدروكسيد البوتاسيوم الخيار الأمثل مقارنةً مع هيدروكسيد الصوديوم، وذلك لأن KOH يعطي بالتفاعل مع الحموض الدسمة صابوناً بوتاسياً أكثر قابلية للانحلال في شروط التجربة بينما يعطي هيدروكسيد الصوديوم صابوناً قاسياً (الشكل (25)).



الشكل (25): التفاعلات الحاصلة لـ KOH و NaOH مع الحموض الدسمة عند تعيين قرينة الحموضة

طريقة العمل: [65]

وُزنَ 0.5 g من العينة الزيتية المراد اختبارها، أُضيفَ لها 5ml من الايتانول 98%، يُصَافُ للمزيج قطرة من مشعر فينول فتالئين 0.5%، يُعاير المزيج الناتج بهيدروكسيد البوتاسيوم الغولي 0.05N المقيس بحمض الحمض 0.05N حتى الوصول الى نقطة التعادل، أُجْري اختبارُ تجربة شاهدة بالشروط السابقة نفسها، عُبِّرَ عن قرينة الحموضة بعدد ميلي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم لكل 1g مادة دسمة، حُسِبَتْ قرينة الحموضة من العلاقة (9):

$$A_v = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 56.1}{W} \quad (9)$$

حيث: V_1 الحجم المستهلك من هيدروكسيد البوتاسيوم لمعايرة العينة، V_2 الحجم المستهلك من هيدروكسيد البوتاسيوم لمعايرة الشاهد، N نظامية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم، 56.1 الوزن المولي لـ KOH، W وزن العينة المدروسة مقدراً بالغرام.

3.7. قرينة البيروكسيد Peroxide Value

تُعرفُ على أنها عدد ميلي مكافئات البيروكسيد في 1Kg زيت، تُعدُّ مقياس لتحديد درجة أكسدة الزيت ومدى تعرضه للترنخ أثناء التخزين [67]. يحدثُ الترنخ بفعل الأكسدة التلقائية للزيوت بواسطة أوكسجين الهواء، فتتشكل مركبات البيروكسيد والتي تؤثر سلباً على القيمة الغذائية، في مراحل لاحقة تتحلل الهيدروبيروكسيدات إلى مركبات ثانوية مثل الألدهيدات والكيونات، مما يزيدُ من الترنخ ويقلل من مدة الصلاحية [66].

تَعتمدُ الطريقة على إضافة كمية زائدة من يود البوتاسيوم الى كمية معلومة من الدهن أو الزيت حيث يتفاعلُ مع البيروكسيدات في العينة، تتم معايرة اليود المتحرر بمحلول عياري من ثيوسلفات الصوديوم بوجود مطبوخ النشا كمشعر، وتُستخدم كمية يوديد البوتاسيوم المحسوبة واللازمة للتفاعل مع البيروكسيدات الموجودة لحساب قيمة البيروكسيد [66].

طريقة العمل:

وُزنَ 0.5g من الزيت ويُضافُ لها 5ml من مزيج (حمض الخل الثلجي والكلورفورم بنسبة 3:2)، ثم يُضاف 800µI من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع الطازج، حُرِكَ المزيجُ لمدة دقيقة بعيداً عن الضوء، ثم أُضيفَ 3ml من الماء المقطر، غُوِيَ المزيج بمحلول ثيوسلفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.0005N باستعمال مشعر مطبوخ النشا حتى اختفاء اللون الأزرق، أُجْرِيَ اختبار تجربة شاهدة بالشروط السابقة نفسها، عُبِّرَ عن قرينة البيروكسيد بأنها عدد ميلي مكافئات البيروكسيد لكل 1Kg من المادة الدسمة، حُسِبَتْ قرينة البيروكسيد من العلاقة (10):

$$P_V = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 1000}{W} \quad (10)$$

حيث: V_1 الحجم المستهلك من ثيوسلفات الصوديوم اللازم لمعايرة العينة، V_2 الحجم المستهلك من ثيوسلفات الصوديوم اللازم لمعايرة التجربة الشاهدة، W وزن العينة المدروسة مقدراً بالغرام.

8. تحليل زيوت البذور (سوكسيليه والعصر البارد) باستعمال تقانة GC-MS

عُيِّنَتِ الحموضُ الدسمة في الزيت المستخلص بطريقتي (سوكسيليه والعصر على البارد) من مسحوق بذور نبات *C. spinosa* بعد تحويل الحموض الدسمة إلى استراتها الميثيلية (FAMEs) قبل تحليلها [68] ، وذلك عن طريق إذابة 0.2g من كل زيت في 3ml من نظامي الهكسان مع 0.4ml من هيدروكسيد البوتاسيوم الميثانولي 2N. تم تحليل استرات ميثيل الحموض الدسمة بحقن 1μl من الطبقة الهكسانية ضمن منظومة GC-MS المؤلفة من جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (7890 A/ Agilent) المرتبط بمكشاف طيف الكتلة (5975 C/Agilent) وفق الشروط التالية:

العمود: HP-5MS (5% phenyl Methyl Silox) (30m× 250μm× 0.25μm thickness).
حرارة الحاقن 260°C، سرعة التدفق لغاز الهيليوم 3ml/min، البرنامج الحراري: درجة الحرارة الابتدائية 85°C ، ثم تزداد بمعدل 15°C/min للوصول إلى 183°C، ثم تزداد بمعدل 1°C/min للوصول إلى 184°C لمدة 2min، ثم تزداد بمعدل 1°C/min للوصول إلى 185°C لمدة 5min، ثم تزداد بمعدل 1°C/min للوصول إلى 186°C لمدة 3.5min، ثم تزداد بمعدل 15°C/min للوصول إلى 190°C ، ثم تزداد بمعدل 20°C/min للوصول إلى 300°C لمدة 1min.

مدة التحليل: 26.8 دقيقة، نسبة التجزئة: 100:1 درجة حرارة منبع الأيونات ذي الطاقة 70 إلكترون فولط 230°C، درجة حرارة المحلل: رباعي الأقطاب 150°C.

9. الخصائص الفيزيائية _ الكيميائية للزيوت المدروسة

دُرِسَت الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيت بذور *C. spinosa* المستخلصة بطريقتي سوكسيلييه والعصر على البارد، وكذلك لزيت دوار الشمس. من الخصائص التي تم تعيينها اللون والكثافة وقرينة الحموضة وقرينة البيروكسيد وقرينة اليود وقرينة التصبن [69].

10. كفاءة زيت بذور *C. spinosa* المستخلص بسوكسيلييه في حماية زيت دوار الشمس من التأكسد خلال التسخين

تمت مقارنة فعالية زيت بذور القبار الشوكي *C. spinosa* (سوكسيلييه) كمضاد تأكسد من خلال إضافته بمستويات مختلفة (200ppm، 400ppm، 600ppm) إلى زيت دوار الشمس الخالي من الإضافات الصناعية والذي تم الحصول عليه من شركة عابدين. سُخِّن المزيج خلال فترات زمنية مختلفة (15، 30، 45، 60، 120، 180، 240، 300 دقيقة) عند الدرجة 185°C. قُيِسَت قرائن الحموضة والبيروكسيد واليود للمزيج كل فترة تسخين لمراقبة تطور عملية الأكسدة وقيست هذه القيم أيضاً لعينة شاهدة من زيت دوار الشمس غير المعالج، إضافةً إلى ذلك أُضيف مضاد الأكسدة الصناعي BHT بتركيز 200ppm إلى زيت دوار الشمس [18].

11. الدراسة الإحصائية

استُخدِمَ لمعالجة النتائج برنامج الحزمة الإحصائية للعلوم الاجتماعية (IBM SPSS Statistics Version 23.0) وهي حزمة برمجية للتحليل الإحصائي وإدارة البيانات. أُجْري اختبار (Two Ways ANOVA) لدراسة تأثير العامل المدروس في القيمة المقاسة. عُنِيَ الاختلاف المعنوي بين القيم وفق اختبار Tukey، كُرِّرَتْ جميع التجارب أربع مرات (n=4) باستثناء تجارب الفعالية المضادة للتأكسد DPPH وFRAB وبمستوى ثقة 95% ($\alpha=0.05$)، وتم التعبير عن النتائج بالشكل $\text{mean} \pm \text{SD}$ (حيث: mean المتوسط الحسابي وSD الانحراف المعياري).



الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1. تعيين الخصائص الفيزيائية لبذور نبات القبار الشوكي *C. spinosa*

يعدّ تعيين الخصائص الفيزيائية للبذور من الأمور المهمة في الزراعة والحصاد والمعالجة كالتجفيف والتجميد [96]. يوضّح (الجدول 6)) نتائج الخصائص الفيزيائية للبذور (الطول، العرض، السماكة، وزن 100 بذرة)، مقارنةً بدراسة Tlili et al., 2011 و Erman and Ozcan. 2014، أظهرت النتائج أبعاد بذور *C. spinosa* والتي بلغت للطول والعرض والسّمك (mm) 3.66 و 2.96 و 2.08 على الترتيب، توافقت نتائج أبعاد بذور *C. spinosa* مع النتائج التي أفاد عنها Tlili et al., 2010، حيث بلغ متوسط الطول والعرض (mm) 3.63 و 3.01 على التوالي [19]. إضافةً إلى ذلك، كانت أبعاد البذور في الدراسة الحالية مشابهةً بعض الشيء للنتائج التي قدمها Erman and Ozcan. 2013، حيث بلغ متوسط الطول (mm) 2.82 و 3.04، ومتوسط العرض 2.39 mm من موقعين مختلفين في تركيا، في المقابل، بلغ متوسط وزن 1000 بذرة 10.6g، وهو أقل من القيمة 11.51g التي وجدها Tlili et al., 2010، وأعلى من القيمتين 5.92 و 8.09 (g)، تُعزى هذه الفروقات نتيجة تباين الأصناف وتفاوت الظروف البيئية في مواقع النمو [17].

الجدول (6): الخصائص الفيزيائية لبذور *C. spinosa*

الخصائص الفيزيائية	الدراسة الحالية	Tlili et al., 2011	Erman and Ozcan.2014
الطول (mm)	$3.66^a \pm 0.10$	$3.63^a \pm 0.30$	2.82, 3.04
العرض (mm)	$2.96^b \pm 0.05$	$3.01^b \pm 0.27$	2.39
السماكة (mm)	$2.08^c \pm 0.20$	-	-
وزن البذور (g)	$1.06^d \pm 0.07$	$11.51^c \pm 2.46$	5.92, 8.09

تشير الحروف a,b,c، إلى وجود فروق معنوية في الخصائص الفيزيائية ضمن العمود الواحد حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P>0.05$. عبر عن النتائج $\text{Mean} \pm \text{SD}$ عدد المكررات $n=10$.

2. تعيين التركيب الكيميائي لبذور نبات القبار الشوكي *C. spinosa*

تُشير معظم الدراسات إلى أن الرطوبة يجب أن تكون أقل من 10%، لأن البذور منخفضة الرطوبة تحتفظ بمعظم خصائصها الكيميائية والغذائية خلال مرحلة التخزين [97]. تم عرض نتائج التركيب الكيميائي لبذور *C. spinosa* في (الجدول (7))، بلغ متوسط محتوى الرطوبة لبذور *C. spinosa* في الدراسة الحالية 3.97%، وهي أقل مقارنةً بالقيم التي توصل لها كل من Duman and Ozcan (2014)، و Haciseferogullari et al., 2011، و Akgul and Ozcan (1999)، والتي بلغت 6.72% و 6.41% و 6.48% على الترتيب [17]. في هذه الدراسة بلغت نسبة الرماد 2.01%، وهي نسبة مماثلة للنتيجة التي حصل عليها Haciseferogullari وزملاؤه [98]، اللذين وجدوا قيمة 2.1% من الرماد في بذور *C. spinosa*، بالمقابل كانت أعلى من النتيجة 1.76% التي ذكرها Akgul and Ozcan (1999) [99]، وأقل من 2.21% لنتيجة Duman and Ozcan (2014)، قد تكون هذه الاختلافات في محتوى الرماد بين هذه الدراسات مرتبطاً بتغير الظروف البيئية والمناطق المزروعة [17].

الجدول (7): نتائج التركيب الكيميائي لبذور *C. spinosa*

المكونات الكيميائية %	الدراسة الحالية	Duman and Ozcan (2014)	Haciseferogullari et al., 2011	Akgul and Ozcan (1999)
الرطوبة	$3.97^a \pm 0.06$	$6.72^b \pm 0.10$	$6.41^b \pm 0.2$	$6.48^b \pm 0.12$
الرماد	$2.01^a \pm 0.03$	$2.21^a \pm 0.28$	$2.1^a \pm 0.7$	$1.76^b \pm 0.03$
الألياف	$24.01^a \pm 1.19$	-	$24.3^a \pm 0.9$	$27.49^b \pm 0.14$
البروتين	$22.52^a \pm 1.17$	$20.24^b \pm 0.9$	$19.71^c \pm 0.65$	22.7
الزيت	$36.21^a \pm 1.12$	$29.75^b \pm 0.54$	$30.7^c \pm 2.4$	$35.22^d \pm 0.14$

a, b, c, d تمثل اختلافات ذات دلالة إحصائية في الخصائص الفيزيائية ضمن السطر الواحد، وفقاً لتحليل التباين الأحادي (اختبار Tukey، $P < 0.05$)، تم التعبير عن النتائج $\pm$ SD mean (n=3).

من ناحية أخرى، بلغ محتوى الألياف في البذور 24.01%، وهو ما يقارب 24.3% التي حصل عليها Haciseferogullari وآخرون [98]، في المقابل، كانت هذه القيمة أقل من 27.49% والتي وجدها

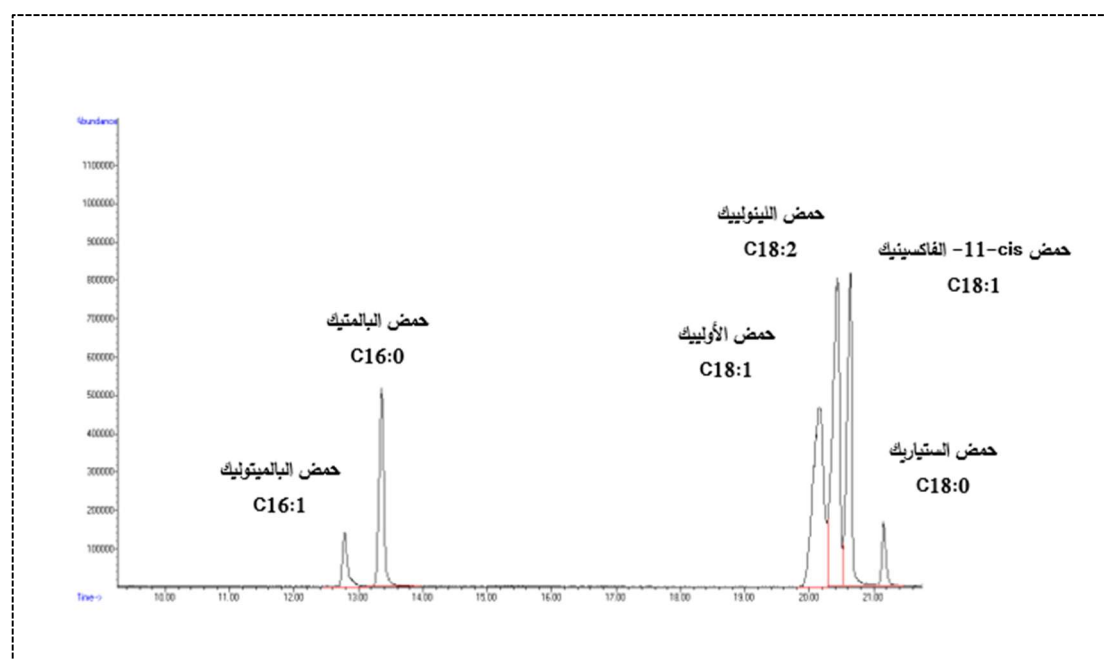
Duman في تركيا، قد تُعزى هذه الاختلافات إلى عوامل بيئية مثل صنف النبات ومراحل نضج البذور [69]. تعدُّ البروتينات مصدراً غذائياً مهماً، ومن الضروري إيجاد مصادر جديدة للبروتين الصالح للأكل، وخاصةً من بذور النباتات. عُيِّنَ محتوى البروتينات الكلي وفق طريقة البيوريت. بيّنت النتائج احتواء بذور *C. spinosa* على قيمة من البروتين بنسبة 22.52% كانت هذه النتائج أعلى من القيم المسجلة 20.23% و 19.71% والتي ذكرها Duman and Ozcan (2103) و Haciseferogullari et al., 2011 على التوالي [17, 98]، بالمقابل تقاربت مع النتيجة 22.7% لبذور *C. spinosa* المدروسة في تركيا، عن طريق (Akgul and Ozcan (1999. ووفقاً لهذه النتائج يمكن اعتبار بذور *C. spinosa* مصدراً رخيصاً للبروتين بنسبة 20%.

تعدُّ الزيوت النباتية من المصادر الغذائية الأساسية، لما تحويه من قيمة غذائية كبيرة، إذ تسهم في تزويد الجسم بالطاقة الضرورية لدعم الوظائف الفسيولوجية [100]. أظهرت بذور *C. spinosa* محتوى من الزيت بنسبة 36.21% (الجدول (7))، بالمقارنة مع الدراسات السابقة، أشار Akgul and Ozcan (1999) إلى أن محتوى الزيت في بذور *C. spinosa* كان 35.22%، بينما حدّدَ Haciseferogullari et al., 2011 محتوى من الزيت بنسبة 30.7%، تجاوزَ محتوى الزيت المسجل في الدراسة الحالية القيم المذكورة في الأبحاث السابقة [82, 101]. ويمكن أن يُعزى هذا الاختلاف إلى الظروف البيئية والجغرافية التي تؤثر على محتوى الزيت في البذور [102].

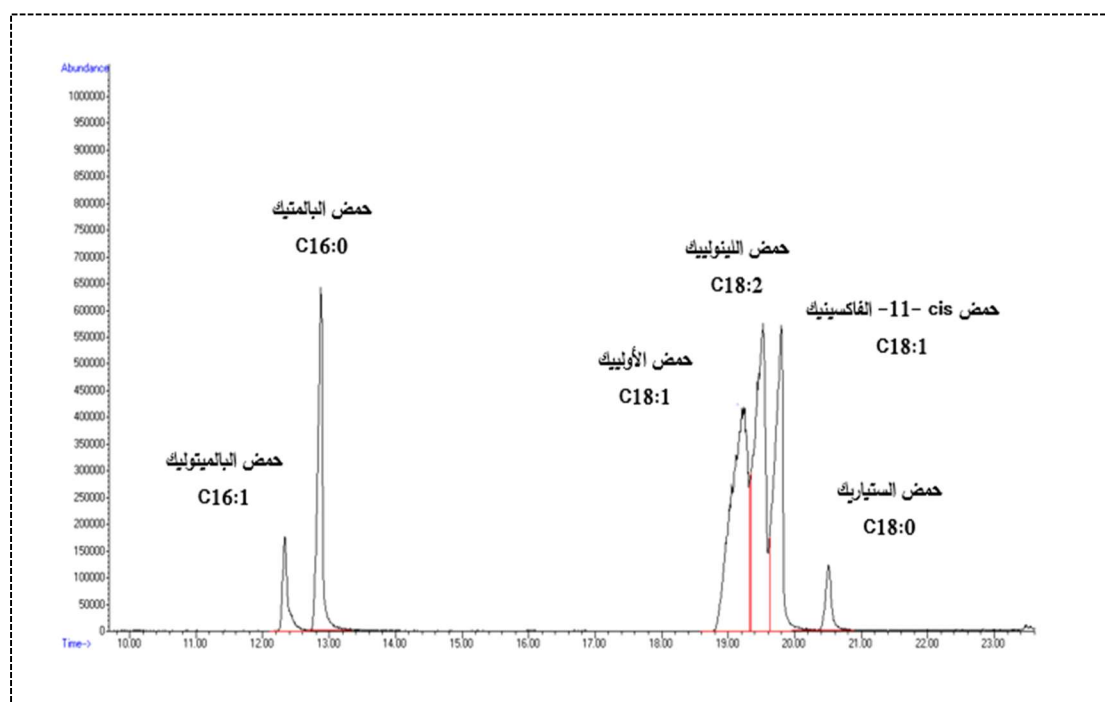
3. تحليل زيت البذور باستعمال تقانة الـ GC-MS

الحموض الدسمة غير المشبعة ضرورية لصحة الإنسان، إذ لا يمكن للجسم إنتاجها ذاتياً، مما يستوجب الحصول عليها من مصادر غذائية خارجية [30]. يوضح (الجدول (8))، النسب المئوية للحموض الدهنية المكونة للزيوت المدروسة زيت بذور *C. spinosa* المستخلص وفق سوكسيليه والعصر على البارد وزيت دوار الشمس. كما توضح الأشكال 26، 27، 28 كروماتوغرام GC-MS الناتج عن

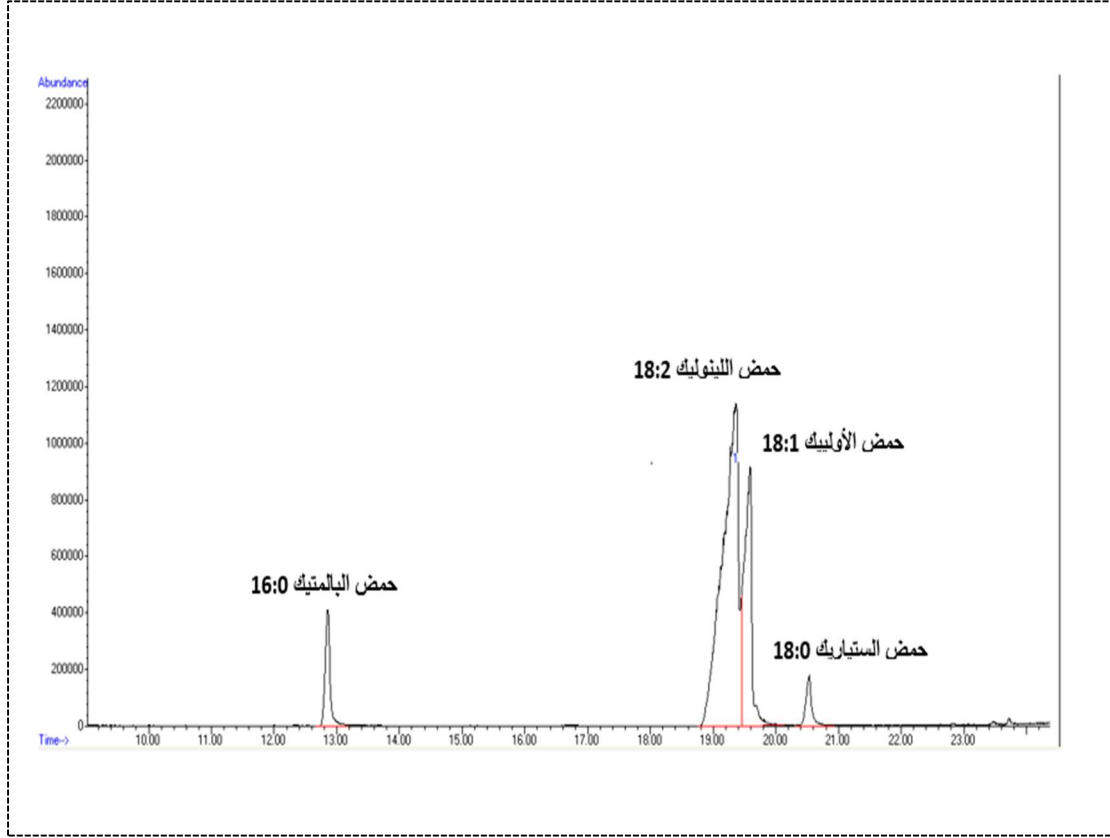
تحليل الزيوت المدروسة، لزيوت بذور *C. spinosa* المستخلصة وفق (سوكسيليه) والعصر على البارد
وزيت دوار الشمس على الترتيب.



الشكل (26): كروماتوغرام الـ GC-MS للمستخلص الزيتي (سوكسيليه) من بذور *C. spinosa*



الشكل (27): كروماتوغرام الـ GC-MS للمستخلص الزيتي (العصر على البارد) من بذور *C. spinosa*



الشكل (28): كروماتوغرام الـ GC-MS لزيت دوار الشمس

أظهرت نتائج التحليل الطيفي الكروماتوغرافي GC-MS لتكوين الحموض الدهنية في زيت البذور المستخلص بطريقتي سوكسيلييه والعصر على البارد، تباين ملحوظ في نسب الحموض الدهنية مقارنة بزيت دوار الشمس، حيث كانت النسبة المئوية لتركيب الحموض الدهنية المشبعة SFA في زيوت بذور *C. spinosa* المستخرج بطريقة سوكسيلييه والعصر البارد متشابهة قليلاً بقيمة 15.56% و 15.20% على التوالي، وأعلى من نسبة الأحماض الدهنية المشبعة البالغة 10% لزيت دوار الشمس، بالمقابل، تم الحصول على حمض البالمتيك بوفرة أعلى في زيوت بذور *C. spinosa* (سوكسيلييه 12.26% و العصر البارد 11.46%)، مقارنةً بزيت دوار الشمس 6.64%، في حين كانت نسب حمض الستياريك متشابهة في الزيوت الثلاث، وهذا ما أكدته نتائج التحليل الإحصائي باستخدام تحليل التباين أحادي الاتجاه عدم وجود فروق معنوية ($P>0.05$)، بالإضافة إلى ذلك، بلغت النسب المئوية للحموض الدهنية غير المشبعة (USFA) في زيت سوكسيلييه 84.39%، وفي زيت العصر البارد 84.77%، والتي كانت متشابهة إلى

حد كبير، ومع ذلك كانت أقل من USFA المسجلة لزيت دوار الشمس 89.99%، وعلى الرغم من أن نسبة USFA كانت أكثر من 80% في جميع الزيوت المدروسة، إلا أن هناك فرقاً كبيراً في تركيب ومحتوى الأحماض الدهنية في زيوت بذور *C. spinosa* وزيت دوار الشمس. بينت النتائج احتواء زيت دوار الشمس على نسبة عالية من حمض اللينولييك 67.32%، وهذا ما يتماشى مع التركيب المعروف لزيت دوار الشمس كمصدر غني بالأحماض الدهنية الأساسية [103]. بالإضافة إلى احتواءه على 22.67% من حمض الأوليك، من جهة أخرى، احتوت زيوت البذور المستخرجة بسوكسيليه والعصر البارد على كميات قليلة من حمض البالميتوليك 4.14% و 4.28% على التوالي، في حين وجدت نسبة أعلى من أحماض الأوليك و اللينولييك في زيوت سوكسيليه والعصر البارد والتي بلغت 27.95%، 25.48%، 30.28%، 32.86% على الترتيب، تشير هذه النتائج إلى أن زيت بذور *C. spinosa* قد تكون مصدر جيد لأحماض الأوليك اللينولييك والمعروفة بدورها الحيوي في خفض الكوليسترول الضار وتحسين صحة القلب [102]. من ناحية أخرى وجد حمض الفاكسينيك C18:1 في زيت سوكسيليه وزيت العصر البارد بنسب مقاربة 22.02% و 22.15%، تشير العديد من الدراسات البحثية إلى الدور المفيد لحمض الفاكسينيك في دعم صحة الإنسان، وخاصة في خفض مستويات الدهون الثلاثية في الدم، وتعزيز وظيفة الخلايا التائية، والمناعة المضادة للأورام [104]. من خلال النتائج السابقة يمكن ملاحظة أن زيت بذور *C. spinosa*، يتمتع بتركيبية غنية ومتنوعة من الأحماض الدسمة وخاصة غير المشبعة حوالي 84%، مما يمنحه خصائص مضادة للأكسدة، ويعزز من قيمته الغذائية.

الجدول (8): الحموض الدهنية % لزيت بذور *C. spinosa* المستخلصة وفق (سوكسيليه والعصر البارد)

الزيوت المدروسة			
الحموض الدهنية	زيت <i>C. spinosa</i> (سوكسيليه)	زيت <i>C. spinosa</i> (العصر على البارد)	زيت دوار الشمس
حمض البالمتيك C16:0	12.26 ^a ± 0.23	11.46 ^b ± 0.46	6.64 ^c ± 0.37
حمض البالمتوليك C16:1n-7	4.14 ^a ± 0.13	4.28 ^a ± 0.08	-
حمض الستياريك C18:0	3.30 ^a ± 0.21	3.74 ^a ± 0.26	3.36 ^a ± 0.31
حمض الأوليك C18:1n-9	27.95 ^a ± 2.25	25.48 ^b ± 0.55	22.67 ^c ± 2.30
حمض الفاكسينيك C18:1n-7	22.02 ^a ± 0.04	22.15 ^a ± 0.92	-
حمض اللينولييك C18:2n-6	30.28 ^a ± 2.21	32.86 ^b ± 0.89	67.32 ^c ± 2.56
USFA	84.39 ^a ± 0.31	84.77 ^a ± 0.72	89.99 ^b ± 0.67
SFA	15.56 ^a ± 0.76	15.20 ^a ± 0.76	10.00 ^b ± 0.52

a, b, c, ... تشير إلى فروق ذات دلالة إحصائية، وفقاً لتحليل التباين أحادي الاتجاه (اختبار Tukey، P<0.05) ضمن السطر الواحد، تم التعبير عن النتائج على الشكل mean ± SD (n=3). SFA: الأحماض الدهنية المشبعة، USFA: الأحماض الدهنية غير المشبعة.

بالمقارنة مع الدراسات السابقة، تُظهر نتائجنا أن تركيب ونسبة SFA وكذلك USFA الموجودة في زيت دوار الشمس متوافقة مع القيم التي أفادَ بها هارون وزملاؤه (2019) [103]، في حين تختلف عن القيم المقدمة من قبل Tlili وآخرون (SFA:21.04%، USFA:78.51%) [102]، أظهرت نتائجنا نسب أعلى من بعض الأحماض الدهنية الفردية، مثل حمض الأوليك C18:1n-9 بنسبة 25.39%، وحمض الفاكسينيك C18:1n-7 بنسبة 17.71%، وحمض اللينولييك C18:2n-6 بنسبة 28.85%، من ناحية

أخرى، تتفق نتائجنا تقريباً مع نطاق نسب USFA من 83.55% إلى 89.28% لزيت بذور *C.spinosa* الإيراني الذي أفاد به الباحث Bodaghzadeh et al., 2021، ولكنها تختلف في تركيب ونسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة الفردية (C18:1n-9، C18:2n-6، C18:3n-3، C18:3n-6، C18:4n-3)، والتي تكونت بشكل أساسي من حمض اللينولييك 45-50% و حمض الأولييك 30-39%، بالإضافة إلى ذلك كانت نسبة SFA أقل من تلك الموجودة في الدراسة الحالية، على الرغم من أنها كشفت عن عدد أكبر من الحموض الدهنية المشبعة الفردية، بما في ذلك C20:0، C18:0، C16:0 [16]، قد تكون هذه الاختلافات في تركيب الأحماض الدهنية للزيت، ناتج عن الظروف البيئية والعوامل الوراثية، واختلافات الأصناف ومراحل النضج [82].

4. استخلاص بعض المركبات الفعالة حيويًا من بذور نبات القبار الشوكي

1.4. تعيين مردود المستخلصات الجافة للبذور

يتأثر استخراج وتنقية المواد الكيميائية النباتية ومضادات التأكسد من النباتات عموماً بعوامل مختلفة، بما في ذلك نوع المذيب وقطبيته وتركيزه (نسبة الماء إلى المذيب) وحجم الجسيمات النباتية والتوتر السطحي، إضافة إلى زمن الاستخلاص ودرجة الحرارة، اعتماداً على الطبيعة الكيميائية، يتم استخراج العديد من المواد الكيميائية النباتية في مذيبات ذات قطبية مختلفة، بينت الدراسات أن نوعية المذيب تؤثر بشكل كبير على كفاءة الاستخلاص ونشاط مضادات التأكسد في المواد النباتية [70, 71].

يوضح (الجدول 9) النسب المئوية لمردود الاستخلاص من بذور نبات *C. spinosa* باستخدام عدة مذيبات (الإيثانول 70%، الميثانول 70%، الماء لمقطر، الإيثانول النقي، الميثانول النقي، خلات الإيثيل)، والمستخلصة بطريقة النقع عند درجة حرارة 37°C مدة ساعة بمساعدة الأمواج فوق الصوتية. أظهر المستخلص الإيثانولي أعلى كفاءة استخلاص 13.08%، يليه المستخلص الإيثانولي 11.6%، في حين كان خلات الإيثيل الأقل 4.10%. يتضح من القيم الناتجة وجود علاقة ارتباط بين قطبية المذيب وكفاءة الاستخلاص، كما أن طبيعة المكونات الكيميائية وانتقائية هذه المكونات للاستخلاص بمذيبات معينة تؤثر

على كفاءة الاستخلاص. بشكل عام، المستخلص الإيثانولي أكثر قدرة على إذابة المركبات القطبية وغير القطبية، كما أنه يملك توتر سطحي أقل، مما يسمح له بالتغلغل بسهولة أكبر واستخلاص المركبات الفعالة بشكل أكبر أثناء عملية الاستخلاص [72]. في حين، أظهر المستخلص الإيثانولي 70% كفاءة أفضل (11.6%) مقارنةً مع مستخلصات الميثانول والماء المقطر، لكونه متوسط القطبية مما يجعله قادراً على إذابة المركبات غير القطبية. من ناحية أخرى، أظهر المستخلص الميثانولي والمائي كفاءة استخلاص أعلى (9.38%، 9.13% على الترتيب) مقارنةً بالمستخلص الميثانولي 70% (7.13%) والذي يتوافق مع دراسة في باكستان [73]. يُعزى الانخفاض في كفاءة الاستخلاص العائدة لخلات الإيثيل، كونه أقل قطبية، وبالتالي أقل فعالية في استخلاص المركبات العالية القطبية أو غير القطبية، بعض المركبات قد تكون أقل ذوبانية في خلات الإيثيل مقارنةً بمذيبات مثل الميثانول أو الإيثانول والتي تكون أكثر كفاءة في استخلاص المركبات الفعالة حيوياً [72]. وهذا يتفق مع الدراسة في مقدونيا على بذور القرع، والتي أظهرت أقل كفاءة استخلاص عند استخدام مذيب خلات الإيثيل [74].

الجدول (9): مردود المستخلصات الجافة لبذور *C. spinosa*

بذور القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>	
مذيب الاستخلاص	مردود الاستخلاص %
الإيثانول %	$13.08^a \pm 1.06$
الإيثانول 70%	$11.6^a \pm 0.41$
الميثانول المطلق	$9.38^b \pm 0.63$
الماء المقطر	$9.13^b \pm 0.22$
الميثانول 70%	$7.13^c \pm 0.10$
خلات الإيثيل	$4.10^d \pm 0.12$

تدل الحروف a و b و c و على وجود فروق معنوية، ضمن العمود الواحد، بين قيم مردود الاستخلاص عند تغيير مذيب الاستخلاص وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج $\text{Mean} \pm \text{SD}$ عدد المكررات $n=3$.

لا يوجد دراسات حول مردود الاستخلاص في بذور *C. spinosa* حتى الآن وذلك بسبب قلة الأبحاث، كما أن الاهتمام ببذور القبار الشوكي حديث العهد. لذلك قورنث نتائجنا الحالية مع دراسات سابقة تم من خلالها دراسة المردود باختلاف قطبية المذيبات المستخدمة ولكن على مختلف أجزاء النبات.

أبدت الدراسة الحالية كفاءة استخلاص أقل من الدراسة التي أُجريت في المغرب من قبل الباحث Tagnaout et al., 2016 على براعم زهور *C. spinosa* عن طريق الاستخلاص بالسوكسيليه، وباستعمال كل من الميثانول 70% والاسيتون 70% حيث بلغ متوسط مردود الاستخلاص 38.23% و18.50% على التوالي، يعود هذا الاختلاف أولاً إلى اختلاف طبيعة المادة النباتية وثانياً إلى طريقة الاستخلاص المتبعة ونوعية المذيب المستخدم. حيث لوحظ في الدراسة أن اختلاف قطبية المذيب تؤثر بشكل كبير على مردود الاستخلاص [10]. في الدراسة التي أُجريت في الهند من قبل الباحث Khant وزملاؤه 2021 على أوراق *C. brevisoina* عن طريق الاستخلاص البارد بالنقع [75]، بلغ مردود الاستخلاص 1.27% و11.1% باستعمال ثنائي إيثيل الإيتر والميثانول كمذيبات استخلاص على التوالي، يُعزى هذا الاختلاف إلى طبيعة المكونات الكيميائية في المادة النباتية وطريقة الاستخلاص المتبعة، بالإضافة إلى نوع المذيب وتركيزه دور مهم في عملية الاستخلاص [76].

2.4. الكشف الكيفي عن بعض المركبات الفعالة حيويًا في مستخلصات بذور *C. spinosa*

تعدّ المستقلبات الثانوية النباتية مصادر غنية بالمركبات الفعالة حيويًا، تحوي الأطعمة النباتية بما في ذلك الخضروات والفواكه والحبوب والبذور وغيرها على مئات المواد الكيميائية المختلفة والتي أثبتت فائدتها بأن لها نشاط بيولوجي لما تملكه من تأثيرات مفيدة لصحة الإنسان مثل مضادات التأكسد وغيرها [77]، من المكونات النشطة بيولوجياً (المواد الفعالة حيويًا) المشتقة من النباتات هي البوليفينول والقلويدات والتربينات والصابونين والستيرويدات وغيرها [78].

أُجريَ الفحص الكيميائي النباتي على مستخلصات بذور *C. spinosa* الناتجة، نُظمت النتائج في (الجدول (10))، حيث تدل إشارة (+) على وجود المادة الفعالة حيويًا في المستخلص وإشارة (-) على خلوها من المستخلص.

أظهرت النتائج غنى مستخلصات البذور بالفينولات والفلافونويدات والقلويدات والصابونين والتربينات والستيروئيدات والصابونينات والأنثراكينونات والكومارينات والتانينات والجليكوزيدات في جميع الاختبارات، بينما لوحظ غياب الصابونينات والأنثراكينونات في مستخلص خلات الإيتيل.

الجدول (10): نتائج الكشف الكيفي عن بعض مجموعات المركبات الفعالة حيويًا في مستخلصات البذور

المستخلص						الكاشف المستخدم	المركبات الفعالة
الخلايا الإيتيل	الميتانول النقي	الإيتانول النقي	الماء المقطر	الميتانول 70%	الإيتانول 70%		
+	+	+	+	+	+	الفولين	الفينولات
+	+	+	+	+	+	C ₄ H ₆ O ₄ Pb	
+	+	+	+	+	+	FeCl ₃	
+	+	+	+	+	+	القلوي	فلافونويدات
+	+	+	+	+	+	C ₄ H ₆ O ₄ Pb	
+	+	+	+	+	+	سالكوفسكي	التربينات
+	+	+	+	+	+	ماير	القلويدات
+	+	+	+	+	+	سالكوفسكي	الستيروئيدات
+	+	+	+	+	+	ليبرمان	الجليكوزيدات
+	+	+	+	+	+	كيلر كيلاني	
+	+	+	+	+	+	الفولين	التانينات
+	+	+	+	+	+	C ₄ H ₆ O ₄ Pb	
-	+	+	+	+	+	الرغوة	الصابونينات
-	+	+	+	+	+	الأنثراكينونات	
+	+	+	+	+	+	الكومارينات	

يُعزى غياب الصابونينات بسبب قلة ذوبانها وارتباطها بالسكريات، كما أن طبيعة الأنثراكينونات شبه القطبية أو وجودها على شكل غليكوزيدات غير قابلة للاستخلاص بخلات الإيتيل، ومن الأفضل استخدام المذيبات القطبية لاستخلاصها، بينما عدم وجود الغليكوزيدات في اختبار كيلر كيلاني، من المحتمل أن يُعزى ذلك لعدم استخلاصها بشكل كافٍ، أو أن العينة لا تحوي غليكوزيدات قابلة للكشف وفق الطريقة

المستخدمة [79].

3.4. التعيين الكمي لبعض المواد الفعالة حيويًا

1.3.4. تعيين المحتوى الكلي لمتعددات الفينول في مستخلصات البذور

تعد المركبات الفينولية من نواتج الأيض الثانوية في النباتات والتي بدورها تمتلك خصائص مضادة للأكسدة، حيث أن بعض هذه المركبات يمتلك قدرة على تثبيط الجذور الحرة وبعضها الآخر يمتلك قدرة إرجاعية للشوارد المعدنية [75].

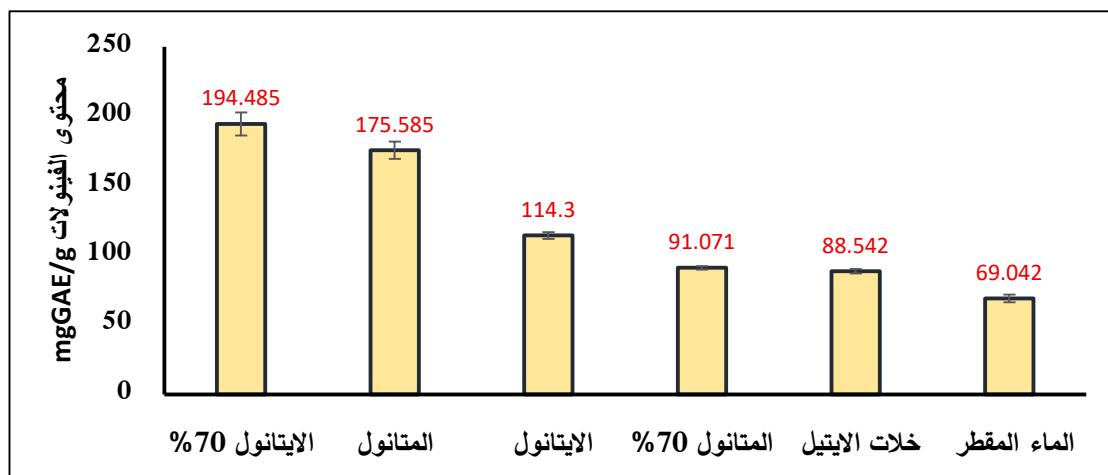
عُيِّنَ محتوى متعددات الفينول لمستخلصات بذور *C. spinosa* المحضرة، وأدرجت النتائج في (الجدول 11)، بيّنت النتائج تفوق واضح للمستخلص الإيتانولي 70% في كمية الفينولات الكلية 194.48 mg GAE/g، يليه المستخلص الميثانولي والإيتانولي 175.58 mg GAE/g، 114.3 mg GAE/g على الترتيب. أشارت العديد من الدراسات [80] أنه لا يمكن الاعتماد على مذيب أحادي المكون لاستخلاص جميع المركبات الكيميائية النباتية بما فيها الفينولات، لذلك اعتمدت العديد منها على استخدام المذيبات ثنائية المكون ذات القطبية المناسبة والتي تملك فعالية أعلى في استخلاص المركبات الفينولية من المذيبات الأقل قطبية أو العالية القطبية، وهذا ما يُفسر ارتفاع قيمة الفينولات الكلية في المستخلص الإيتانولي 70%، بسبب طبيعته القطبية المناسبة، مما يجعله أكثر قدرة في إذابة المركبات القطبية مثل الفينولات. بالمقابل أظهر المستخلص الميثانولي محتوى أعلى من الفينولات مقارنةً بالمستخلص الإيتانولي، يعدّ الميثانول أكثر قطبية من الإيتانول، وأصغر حجماً وبالتالي أكثر قدرة على اختراق جدران الأنسجة النباتية بكفاءة أفضل من الإيتانول، مما يزيد من استخلاص المركبات الفينولية المحتجزة داخل الخلايا النباتية. بالإضافة إلى الذوبانية الأفضل، حيث تميل الفينولات إلى الذوبان بشكل أفضل في الميثانول مقارنةً بالإيتانول، مما يؤدي إلى استخلاص كمية أكبر منها [72].

الجدول (11): محتوى متعددات الفينول في مستخلصات بذور نبات *C. spinosa*

بذور القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>	
مذيب الاستخلاص	كمية الفينولات (mg GAE/g)
الإيثانول 70%	$194.48^a \pm 8.21$
الميتانول المطلق	$175.58^b \pm 6.17$
الإيثانول المطلق	$114.3^c \pm 2.45$
الميتانول 70%	$91.07^d \pm 1.25$
خلات الإيثيل	$88.54^d \pm 1.59$
الماء المقطر	$69.04^e \pm 2.67$

تدل الحروف a و b و c على وجود فروق معنوية، ضمن العمود الواحد، بين قيم كمية الفينولات الكلية عند تغيير مذيب الاستخلاص وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج $\text{Mean} \pm \text{SD}$ عدد المكررات $n=4$.

تقارب محتوى متعددات الفينول لكل من المستخلص الميثانولي 70% ومستخلص خلالات الإيثيل (الشكل (29))، وهذا ما أكدته الدراسة الإحصائية بعدم وجود فروق معنوية بين إجمالي كمية الفينولات ($P > 0.05$)، يُعزى انخفاض قيم الفينولات الكلية في مستخلصات الميتانول 70% وخلات الإيثيل إلى قدرة هذه المذيبات في استخلاص كميات أقل من المركبات الفينولية متوسطة القطبية [7]. من ناحية أخرى، الماء كمذيب لا يخترق جدران الخلايا النباتية بنفس كفاءة المذيبات الأخرى، وبالتالي قادر على استخلاص الفينولات القطبية فقط والتي من الممكن أن تكون كميتها أقل [80].

الشكل (29): مقارنة محتوى الفينولات الكلية في مستخلصات بذور *C. spinosa*

أظهرت نتائجنا تفوق واضح في المحتوى الفينولي مقارنةً بما ورد في دراسة Tlili et al., 2015 لبذور *C. spinosa* في تونس، والتي تراوحت كمية الفينولات بين 8.14-1.31 mg GAE/g. عن طريق الاستخلاص المتتابع بالنقع في الميثانول النقي عند 30°C ليلة كاملة [81]. كما تجاوزت القيم الحالية محتوى الفينولات لبذور *C. spinosa* الإيراني والتي تراوحت بين 16.3-24.2 mg GAE/g والمستخلصة بالنقع مع التحريك المغناطيسي باستخدام الميثانول 80%. من جهة أخرى، أفاد Arrar et al., 2013 عن محتوى فينولي للمستخلص المائي للبذور بقيمة 35.8 mg GAE/g، وذلك عن طريق نقع البذور مع التسخين مدة 15 دقيقة [9]. يُعزى هذا التباين في النتائج بين الدراسات السابقة إلى اختلاف نوع البذور، الظروف البيئية، اختلاف نوع المذيب وتركيزه من جهة وإلى طريقة الاستخلاص المتبعة [82]. في الدراسة الحالية استُخدمت طريقة النقع مع التحريك بمساعدة الأمواج فوق الصوتية، حيثُ تمتاز هذه الطريقة بالقدرة على تحطيم جُدر الخلايا النباتية وتحرير كميات أعلى من المواد الفعالة [83]، بالإضافة إلى تباين قطبية المذيبات المستعملة في الطرائق السابقة الذكر، في القدرة على إذابة المركبات الفينولية وفقاً لتركيبها الكيميائي وطبيعتها القطبية [8].

2.3.4. تعيين المحتوى الكلي للفلافونويدات

تُعدّ الفلافونويدات من المستقلبات الثانوية في النباتات، التي تملك تأثيرات كيميائية حيوية حيث تتميزُ بخصائصها المضادة للتأكسد والتي تعملُ على تثبيط الجذور الحرة لتحويلها إلى جذور غير نشطة وذلك من خلال التفاعلية العالية لمجموعات الهيدروكسيل الموجودة في البنية الكيميائية لمركبات الفلافونويدات [75].

بينت النتائج في (الجدول 12)، تفوق واضح للمستخلص الإيثانولي 70% في محتوى الفلافونويدات الكلية بقيمة 59.37 mg QE/g، يليه المستخلص الميثانولي 52.76 mg QE/g، من ناحية أخرى، أظهر مستخلص خلاص الإيثيل محتوى أعلى من الفلافونويدات 38.52 mg QE/g مقارنةً ببقية المستخلصات، وهذا ما يتفق مع نتائج الدراسات التي أشارت إلى أن الاستخلاص الأمثل للفلافونويدات

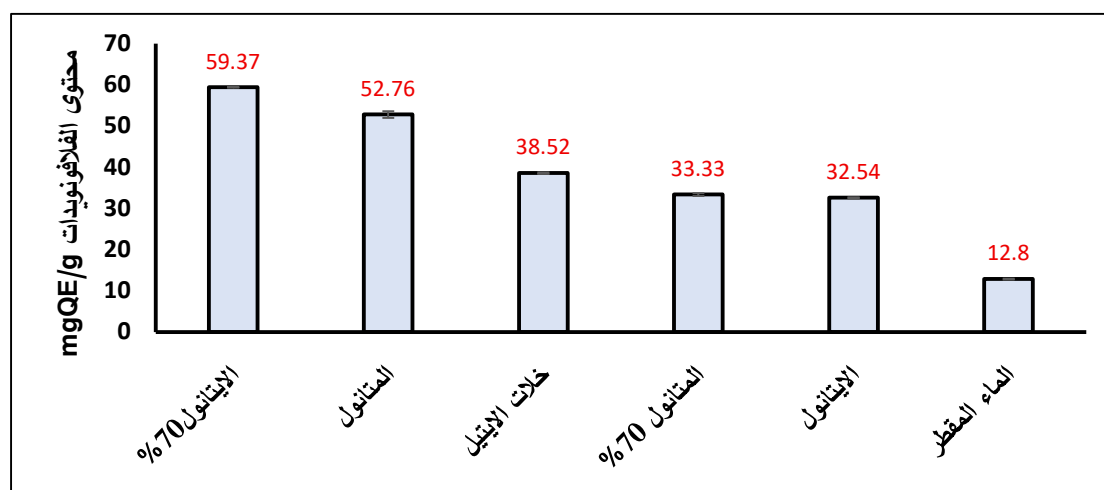
يتم بواسطة مذيبات متوسطة القطبية مثل خلات الإيثيل أو الأسيتون، حيث تتميز بقدرتها على اختراق جدران الخلايا النباتية بسهولة بفضل لزوجتها وكثافتها المنخفضة، مما يسهم في تحرير كميات أكبر من الفلافونويدات [84]. وجدَ تقارب في محتوى الفلافونويدات الكلية لكل من المستخلص الميثانولي 70% والمستخلص الإيثانولي بقيم بلغت (33.33mg QE/g, 32.54 mg QE/g) على التوالي، ولم يُلاحظ وجود فروق معنوية ($P>0.05$)، مما يفسرُ التقارب في القطبية لكل منهما. بينما سُجلَ أقل تركيز للفلافونويدات في الخلاصة المائية 12.8 mg QE/g (الشكل (30)).

الجدول (12): نتائج محتوى الفلافونويدات في مستخلصات بذور *C. spinosa*

بذور نبات القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>	
مذيب الاستخلاص	كمية الفلافونويدات mgQE/g
الإيثانول 70%	$59.37^a \pm 0.05$
الميثانول المطلق	$52.76^b \pm 0.82$
خلات الإيثيل	$38.52^c \pm 0.22$
الميثانول 70%	$33.33^d \pm 0.32$
الإيثانول المطلق	$32.54^d \pm 0.15$
الماء المقطر	$12.8^e \pm 4.23$

تدل الحروف a و b و c ... على وجود فروق معنوية، ضمن العمود الواحد، بين قيم كمية الفلافونويدات الكلية عند تغيير مذيب الاستخلاص وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P<0.05$. عبر عن النتائج Mean±SD. عدد المكررات n=4.

أظهرت النتائج الحالية محتوى أعلى من الفلافونويدات مقارنةً مع الدراسة المقدمة من قبل الباحث Bodaghzadeh et al., 2021 في إيران، والتي تراوحت قيم الفلافونويدات بين 1.48 – 3.05 mgQE/g [16]. وجدَ الباحث Arrar محتوى منخفض من الفلافونويدات الكلية في المستخلصات الميثانولية والمائية لبذور *C. spinosa* الجزائري أقل من 4mg QE/g. بالمقابل، كانت القيم الحالية أقل مقارنةً مع ما ورد في دراسة Tlili وزملائه (2015) لبذور *C. spinosa* التونسي [11]، حيثُ تراوحت قيم الفلافونويدات ما بين 4.71 – 72.79 mgQE/g. من خلال هذه النتائج يمكنُ تفسير غنى البذور بمركبات الفلافونويدات والذي يعتمدُ على منطقة وجود النبات واختلاف الظروف البيئية والمناخية، العوامل الوراثية، والتي تسهم بشكل كبير في إنتاج المركبات الفعالة حيويًا بما فيها الفلافونويدات [85, 86, 87].



الشكل (30): مقارنة محتوى الفلافونويدات في مستخلصات بذور *C. spinosa*

3.3.4. تعيين محتوى الفينولات والفلافونويدات الكلية في مستخلصات زيوت البذور (سوكسيليه والعصر على البارد).

متعددات الفينول هي الفئة الأكثر أهمية من نواتج الأيض الثانوي، وهي ضرورية للزيوت لتكون لها تأثيرات مضادة للأكسدة، إذ تعمل على تثبيط الجذور الحرة وتوقف التدهور التأكسدي، وبالتالي الحفاظ على استقرار الزيت وجودته مع مرور الوقت، كما يمكنها أن تقلل من التزنخ وتطيل فترة صلاحية الزيت [90]. أظهرت النتائج اختلاف في محتوى الفينولات والفلافونويدات اعتماداً على طريقة الاستخلاص (الجدول (13))، ولُوحظ وجود فروق ذات دلالة إحصائية ($P < 0.05$) بين محتوى TPC و TFC لعينات الزيت التي تم الحصول عليها وفق نظامي الاستخلاص (سوكسيليه والعصر البارد)، تم تحديد محتوى الفينولات للزيت المستخرج على أنها 271.18 mg GAE/100g (سوكسيليه)، 191.80 mg GAE/100g (العصر البارد)، بينما بلغ محتوى الفلافونويدات 84.04 mg QE/100g لاستخلاص سوكسيليه، 66.73 mg QE/100g لاستخلاص العصر البارد. أظهر الزيت المستخرج بسوكسيليه محتوى أعلى من TPC، TFC مقارنةً بطريقة استخلاص العصر البارد. حصل الجهمي بطريقة استخلاص سوكسيليه على محتوى من الفينولات 54.13 mg GAE/100g ومحتوى من الفلافونويدات 86.63 mg

QE/100g في زيت بذور *C. spinosa*، كان محتوى الفينولات في دراستنا أعلى من تلك المذكورة لزيت بذور القرطم وثمار الغار النبيل [50].

الجدول (13): محتوى الفينولات والفلافونويدات في زيوت بذور *C. spinosa*

زيت بذور <i>C. spinosa</i>	TPC mg GAE/g	TFC mg QE/g
سوكسيليه	$271.18^a \pm 0.54$	$84.04^a \pm 1.28$
العصر البارد	$191.80^b \pm 1.99$	$66.73^b \pm 2.31$

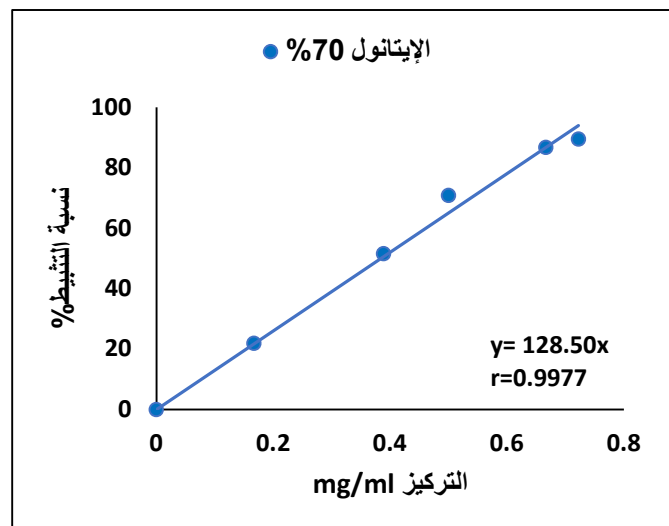
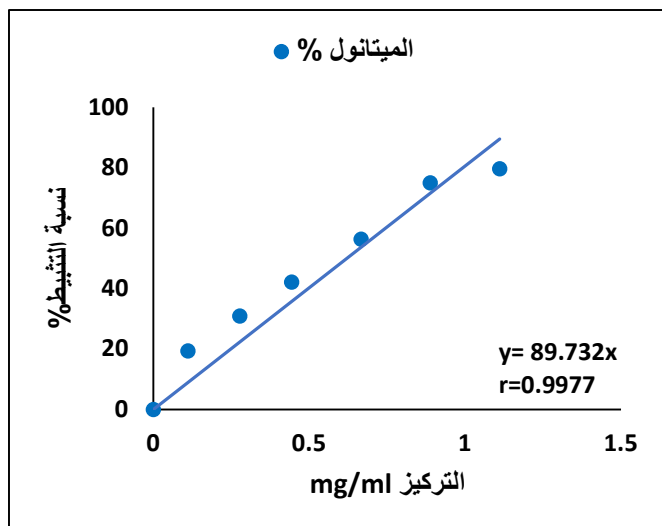
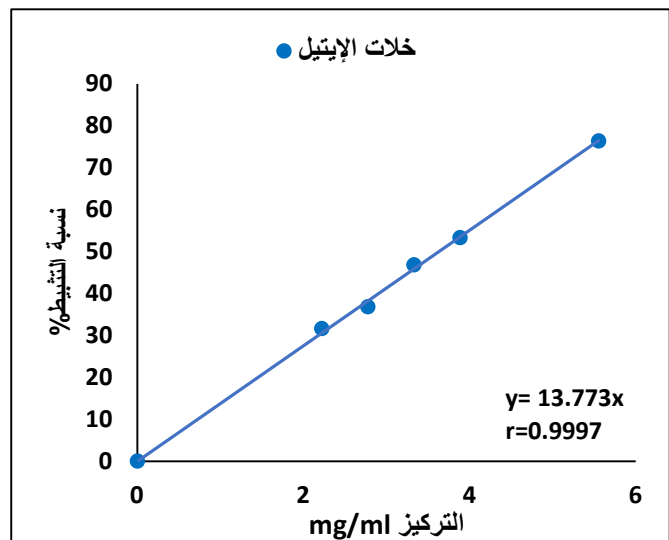
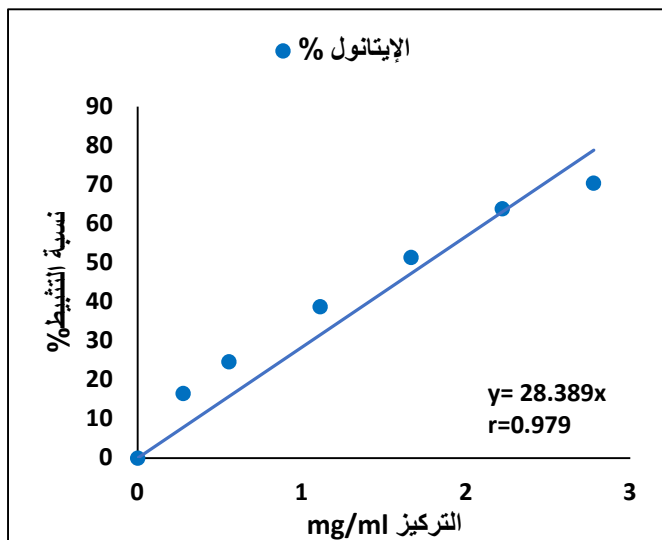
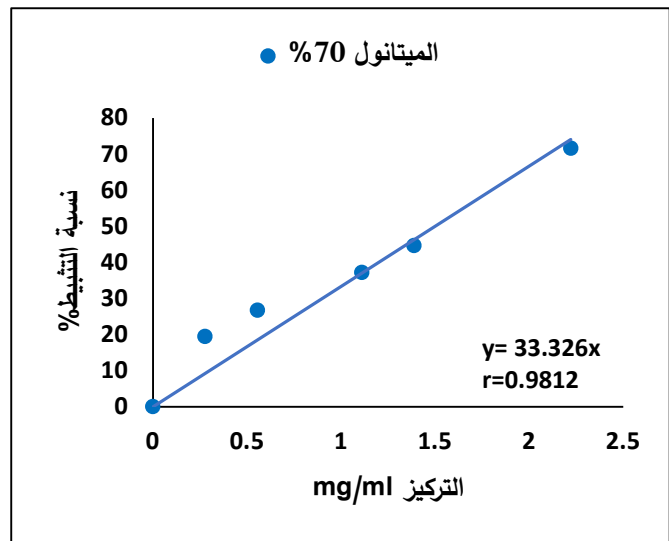
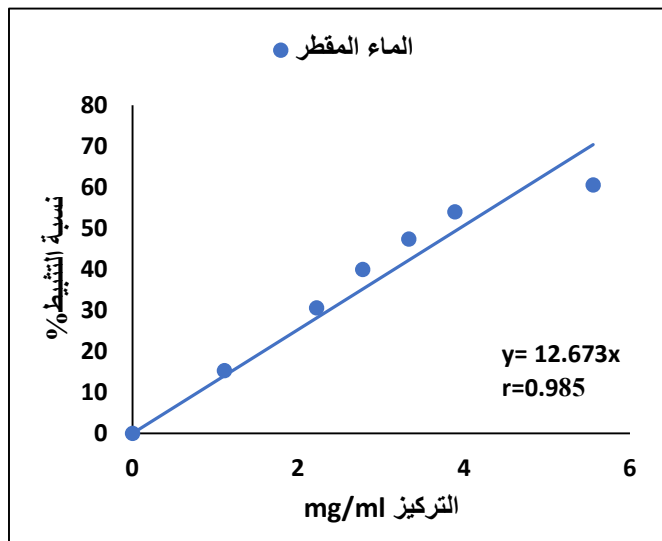
الأحرف a, b تدل على وجود فروق معنوية في محتوى الفينولات والفلافونويدات في زيوت البذور وفق نظامي استخلاص سوكسيليه والعصر البارد ($P < 0.05$).

4.4. تعيين القدرة على تثبيط الجذور الحرة (اختبار الـ DPPH)

يتم استخدام جذر الـ DPPH، وهو جذر حر يحوي على إلكترون غير متزاوج مما يجعله غير مستقر، لمعرفة قدرة مضادات التأكسد للعينات في تقليل الـ DPPH من خلال التبرع بالهيدروجين لجذور DPPH الحرة [88].

1.4.4. نشاط تثبيط الجذور الحرة DPPH لمستخلصات البذور

دُرست قدرة المستخلصات المحضرة من بذور *C. spinosa* على تثبيط الجذور الحرة وفق اختبار الـ DPPH وكذلك لكل من حمض الأسكوربيك وحمض الغاليك كمركبات مرجعية للمقارنة. عُبِّرَ عن النتائج من خلال قيم IC_{50} المحسوبة من معادلة الانحدار الخطي للمنحني البياني الذي تم الحصول عليه عن طريق رسم نسبة التثبيط مقابل التركيز والمعبّر عنها بـ mg/ml (الشكل (31)).



الشكل (31): تغيرات نسبة التثبيط الـDPPH بدلالة تراكيز مستخلصات بذور *C. spinosa*

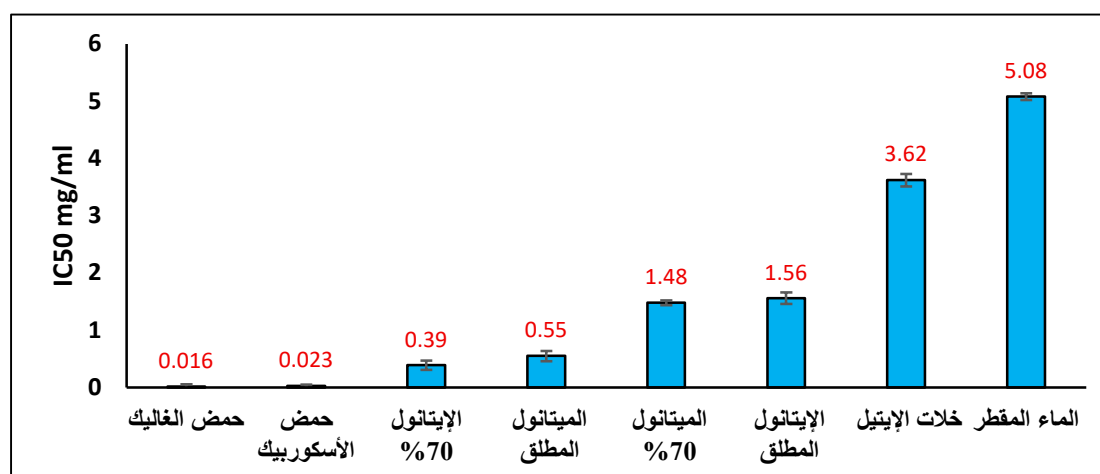
أدرجت فعالية مضادات التأكسد على تثبيط الجذور الحرة DPPH[•] في (الجدول 9))، أبدت المستخلصات الإيتانولية 70%، تليها الميتانولية، قدرة كبيرة على تثبيط الجذور الحرة DPPH[•]، حيث بلغت قيم الـ IC_{50} (0.39mg/ml، 0.55mg/ml) على الترتيب، يمكن تفسير القدرة المضادة للتأكسد على تثبيط الجذور الحرة DPPH[•] وذلك بوجود كميات ملحوظة من الفينولات الكلية مقارنةً مع كمية الفينولات في المستخلصات الأخرى (الجدول 14)). في حين، وُجدَ تقارب في القدرة على تثبيط الجذور الحرة DPPH[•] للمستخلص الميتانولي 70% والمستخلص الإيتانولي، حيث بلغت قيم الـ IC_{50} لكل منهما 1.56mg/ml و 1.48mg/ml على الترتيب، يمكن القول إن المركبات الفينولية ليست العامل الوحيد المؤثر في إجمالي القدرة المضادة للتأكسد، فهناك مركبات أخرى محبة للدهون مثل الكاروتينات التوكوفيرولات، والتي يمكن أن تزيد من نشاط مضادات التأكسد في مستخلصات البذور [89]، بالإضافة إلى المركبات الفعالة الأخرى التي تم الكشف عنها كيميائياً والمتوفرة في النبات مثل التربينات والتانينات وغيرها والتي تؤدي دور مهم في تثبيط الجذور الحرة. بالمقابل، أظهر مستخلص خلاص الإيتانول قدرة أكبر في تثبيط جذر الـ DPPH[•] بقيمة $IC_{50}=3.62$ mg/ml مقارنةً مع المستخلص المائي $IC_{50}=5.08$ mg/ml، يمكن الربط بين نتائج الفعالية المضادة للتأكسد بنوع مذيب الاستخلاص وتركيزه والذي بدوره يؤثر على المحتوى الكلي للفينولات والفلافونويدات والتي تملك فعالية ونشاط لتثبيط الجذور الحرة [11, 16]. على الرغم من أن مستخلص الماء المقطر في هذه الدراسة، أظهر أعلى كفاءة استخلاص إلا أنه أعطى أقل قدرة في تثبيط جذر الـ DPPH[•] وذلك بسبب المحتوى المنخفض من الفينولات والفلافونويدات الكلية وهذا ما يتفق مع نتائج الأبحاث السابقة [90]. لذلك يُعزى ارتفاع القدرة على تثبيط جذر الـ DPPH[•] إلى وفرة الفينولات في المستخلصات المدروسة. من ناحية أخرى، قُورنت قيم الـ IC_{50} للمستخلصات المدروسة مع قيم الـ IC_{50} لحمض الغاليك وحمض الأسكوربيك، حيث بلغت قيم IC_{50} لكل منهما 0.016mg/ml و 0.023mg/ml على الترتيب الشكل ((32)).

الجدول (14): نتائج قدرة المستخلصات لبذور *C. spinosa* على تثبيط الـ DPPH

مذيب الاستخلاص	(mg/ml) IC ₅₀
الإيثانول 70%	0.39 ^a ± 0.08
الميتانول المطلق	0.55 ^a ± 0.06
الميتانول 70%	1.48 ^b ± 0.04
الإيثانول المطلق	1.56 ^b ± 0.34
خلات الإيثانول	3.62 ^c ± 0.27
الماء المقطر	5.08 ^d ± 0.19

تدل الحروف a و b و c على وجود فروق معنوية، ضمن العمود الواحد، بين قيم كمية الـ IC₅₀ عند تغير مذيب الاستخلاص وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج Mean ± SD عدد المكررات n=3.

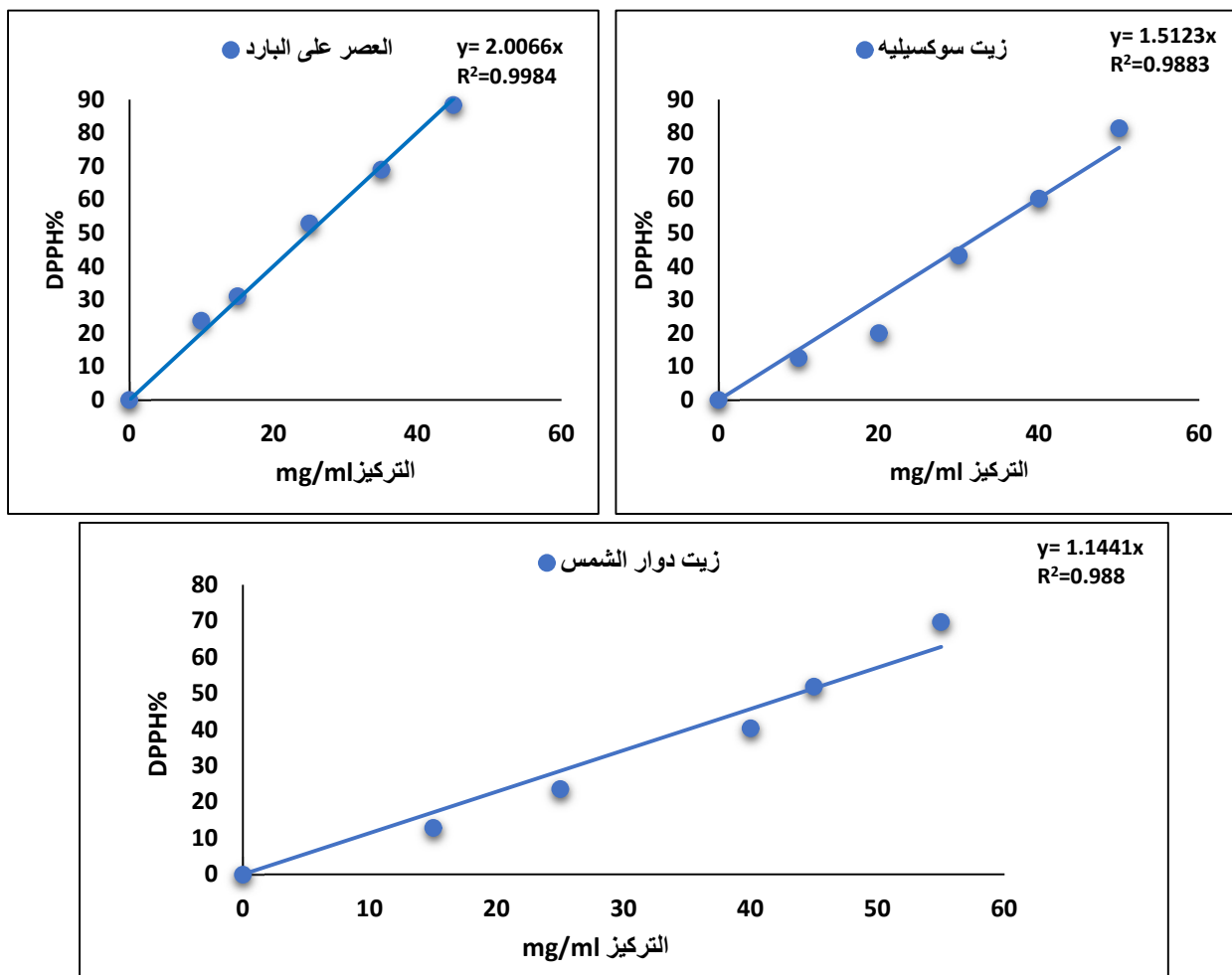
تتفق هذه النتائج مع ما ورد في دراسة Arrar وزملائه (2013)، حيث أظهر المستخلص الميثانولي أعلى قدرة على تثبيط جذر الـ DPPH بنسبة 71.68% [9]. ولوحظ ارتباط قدرة الفعالية المضادة للتأكسد لتثبيط جذر الـ DPPH بالمحتوى الفينولي الكلي، بالإضافة إلى أهمية اختيار المذيب المناسب في عملية الاستخلاص للحصول على أعلى قدرة في تثبيط الجذور الحرة DPPH [91]. بالمقابل، تراوح نشاط مضادات التأكسد DPPH في بذور *C. spinosa* التونسي بين 3.5 و 126.5 ميكرو غرام / مل. حيث لوحظ أن إجمالي النشاط المضاد للتأكسد تأثر بمنشأ البذور والاختلاف في أصناف البذور ومراحل النضج [81].

الشكل (32): مقارنة قيم الـ IC₅₀ للمستخلصات المدروسة والمركبات المعيارية

2.4.4. نشاط تثبيط الجذور الحرة DPPH لمستخلصات زيوت البذور (سوكسيليه والعصر على

البارد).

دُرست قدرةً مستخلصات زيوت البذور (سوكسيليه والعصر على البارد) وزيت دوار الشمس على تثبيط الجذور الحرة DPPH، وحُسبت قيم IC_{50} اعتماداً على منحنى تغيرات نسبة التثبيط % بدلالة تركيز المثبط (المستخلصات الزيتية المدروسة) (الشكل (33)).



الشكل (33): تغيرات نسبة التثبيط الـ DPPH بدلالة تراكيز المستخلصات الزيتية للبذور وزيت دوار الشمس

أظهر زيت بذور *C. spinosa* المستخرج بطريقة سوكسيليه أعلى نشاط مضاد للتأكسد بقيمة IC_{50}

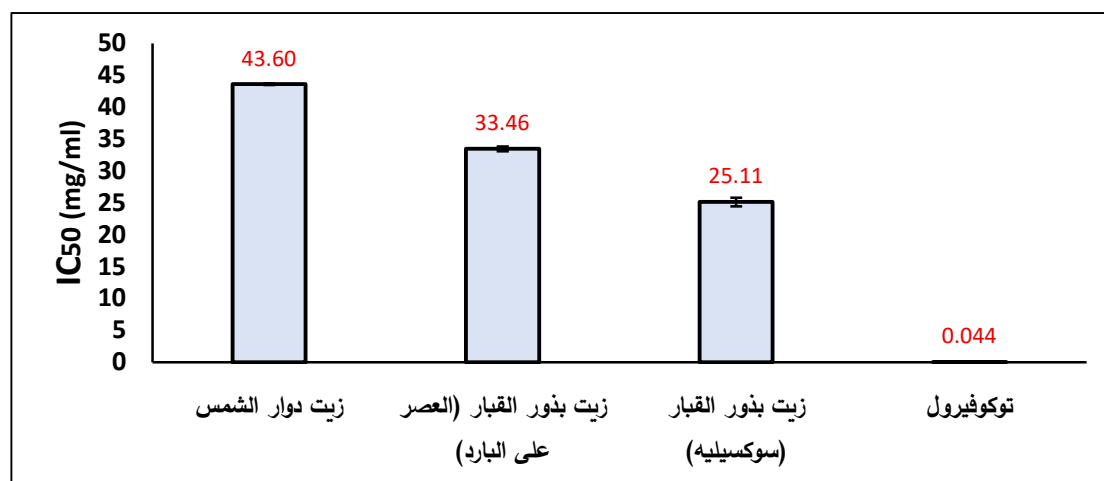
25.11 ± 0.68 mg/ml، يليه زيت العصر البارد وزيت دوار الشمس بقيمة $IC_{50} = 33.46 \pm$

0.38 mg/ml، $IC_{50} = 43.60 \pm 0.13$ mg/ml على التوالي. تُشير هذه النتائج أن قدرة تثبيط الجذور

الحرة DPPH لزيت سوكسيليه كانت أكثر فعالية بنسبة 33.27% و 73.66% من زيت العصر البارد

وزيت دوار الشمس على الترتيب. أظهرت نتائج التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية ($P < 0.05$) بين قيم الـ IC_{50} للزيوت المدروسة (الشكل (34))، مما يدل على اختلاف واضح في الفعالية المضادة للتأكسد تبعاً لطريقة الاستخلاص. من المحتمل أن يُعزى النشاط المضاد للتأكسد المرتفع إلى وجود مركبات مثل التوكوفيرولات والكاروتينات [30]، كما أشارت دراسات سابقة إلى احتوائها في زيوت بذور *C. spinosa*. من ناحية أخرى، أظهر α -توكوفيرول قيمة IC_{50} أقل بكثير ($p > 0.05$) من الزيوت المختبرة. عادةً، تحتوي الزيوت على حموض دهنية وكميات أقل من المركبات المضادة للتأكسد كالتوكوفيرولات والكاروتينات والفينولات، مما يقلل من فعالية مضادات الأكسدة مقارنةً بـ α -توكوفيرول النقي [40].

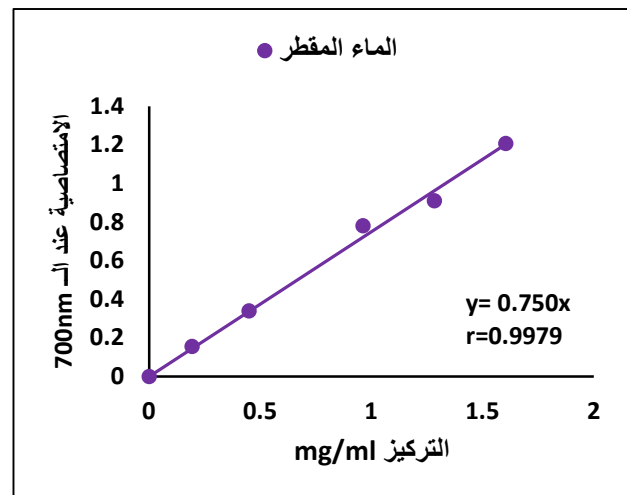
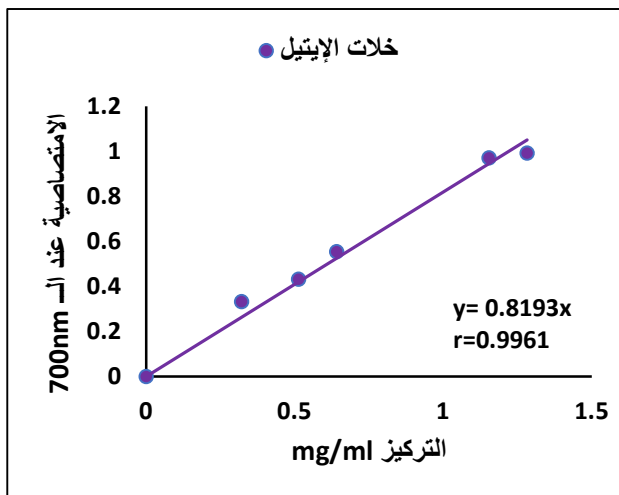
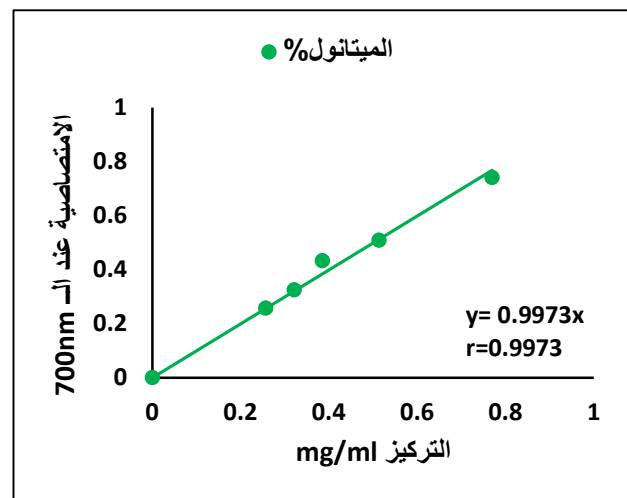
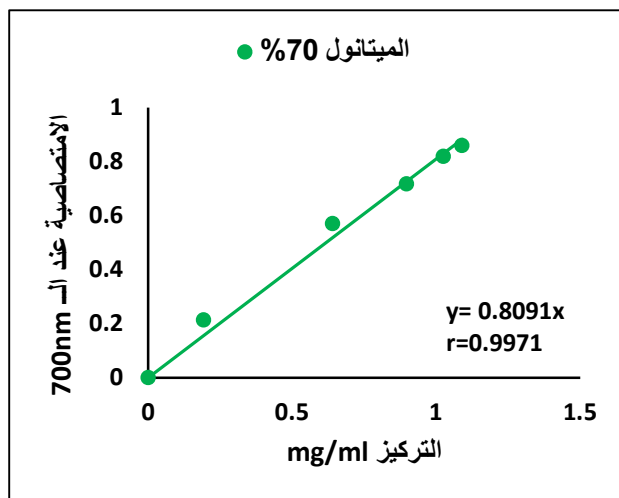
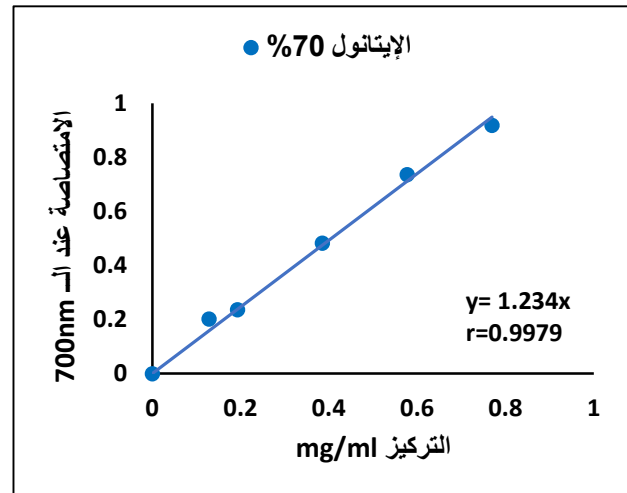
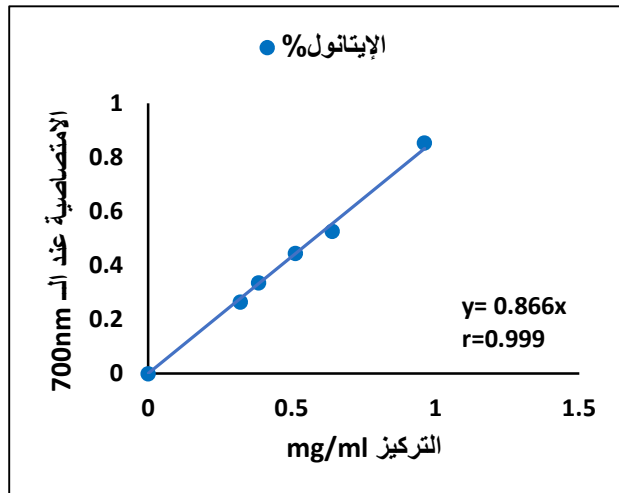
تتفق نتائجنا مع ما ورد في دراسة AL juhaimi et al., 2021، اللذين وجدوا أن زيت بذور *C. spinosa* المستخرج بطريقة سوksيلية أظهر نشاط أكبر في تثبيط الجذور الحرة DPPH (2.42%) مقارنةً بزيت العصر البارد (0.56%) [50]، من خلال النشاط المرتفع في الدراسة الحالية والدراسات السابقة، يمكن استخدام مستخلص سوksيلية من زيت بذور *C. spinosa* كمضاد للأكسدة في الزيوت النباتية [105].



الشكل (34): قيم الـ IC_{50} لزيوت بذور *C. spinosa* سوksيلية والعصر على البارد مقارنةً مع زيت دوار الشمس

3.4.4. تعيين القدرة على إرجاع أيونات الحديد FRAB

أُجري اختبار FRAB لتعيين قدرة المستخلصات المدروسة (الإيتانول 70%، الميتانول 70%، الإيتانول المطلق، الميتانول المطلق، خلاص الإيتيل، الماء المقطر) لبذور *C. spinosa* على إرجاع أيونات الحديد الثلاثي Fe^{+3} إلى أيونات الحديد الثنائي Fe^{+2} ، حيث حُضرت سلاسل معيارية من مستخلصات بذور *C. spinosa* بتركيزات مختلفة وقيست الامتصاصية عند طول موجة 700nm. عُبِّرَ عن القدرة المضادة للتأكسد وفق اختبار FRAB من خلال قيم EC_{50} والمحسوبة من معادلة الانحدار الخطي للمنحني البياني للامتصاصية مقابل التركيز (الشكل (35)).



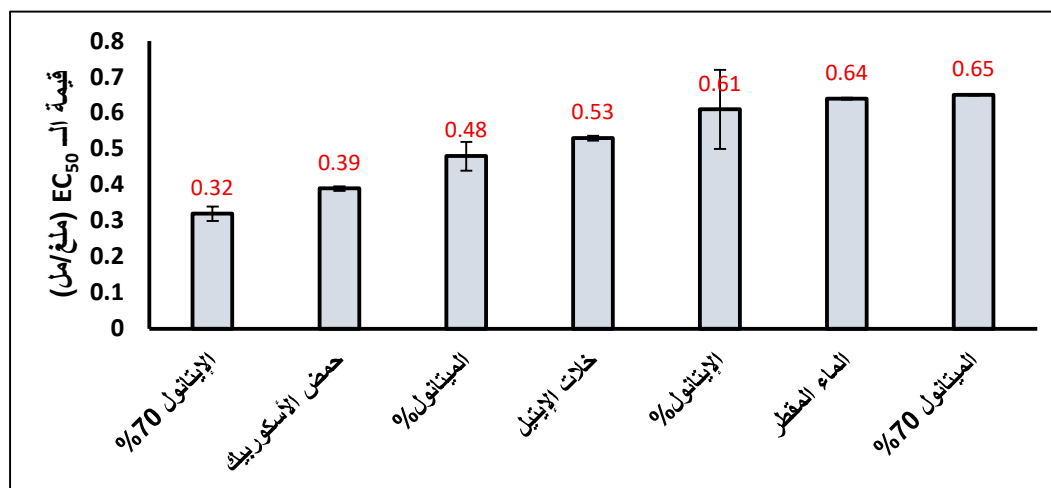
الشكل (35): قدرة مستخلصات بذور *C. spinosa* على إرجاع أيونات الحديد

الجدول (15): نتائج قدرة مستخلصات بذور *C. spinosa* على إرجاع أيونات الحديد

بذور القبار الشوكي <i>C. spinosa</i>	
مذيب الاستخلاص	EC ₅₀ (mg/ml)
الإيتانول 70%	0.32 ^a ± 0.08
الميتانول المطلق	0.48 ^b ± 0.41
خلات الإيتيل	0.53 ^b ± 0.07
الإيتانول المطلق	0.61 ^b ± 0.11
الماء المقطر	0.64 ^c ± 0.03
الميتانول 70%	0.65 ^c ± 0.01

تدل الحروف a و b و c ... على وجود فروق معنوية، ضمن العمود الواحد، بين قيم كمية الـ EC₅₀ عند تغير مذيب الاستخلاص وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج Mean ± SD عدد المكررات n=3.

أظهرت النتائج في (الجدول 15)، كفاءة أكبر للمستخلص الإيتانولي 70% في إرجاع أيونات الحديد الثلاثي، الأمر الذي يشير إلى غناه بالمركبات المضادة للتأكسد. من جهة أخرى، أظهر كل من المستخلص الميتانولي ومستخلص خلّات الإيتيل تقارب في القدرة الإرجاعية، حيث بيّنت نتائج الدراسة الإحصائية عدم وجود فروق معنوية بين قيم الـ EC₅₀ للمستخلصات سابقة الذكر ($P > 0.05$)، وبالتالي يدلّ على فعالية وكفاءة المركبات الموجودة في المستخلصات السابقة على إرجاع أيونات الحديد الثلاثي، على الرغم من أن المستخلص الميتانولي 70% تميّز بتركيز أعلى من الفينولات الكلية إلا أنه أظهر قدرة إرجاعية مكافئة للمستخلص المائي على الرغم من احتوائه على كمية أقل من الفينولات، الأمر الذي يفسر بأن المركبات الفينولية ليست العامل الوحيد المؤثر في إجمالي القدرة الإرجاعية [9]. قُورنت قيم EC₅₀ للمستخلصات المدروسة مع قيمة EC₅₀ لحمض الأسكوربيك 0.39^a ± 0.006 mg/ml. حيث لوحظ أن قدرة المستخلصات المدروسة على الإرجاع أقل من حمض الأسكوربيك، وهذا ما أكدته الدراسة الإحصائية بوجود فروق معنوية بين قيم EC₅₀ لحمض الأسكوربيك مقارنة مع قيم EC₅₀ للمستخلصات المدروسة (الشكل 36)، باستثناء المستخلص الإيتانولي 70% والذي أعطى قدرة إرجاعية أعلى بقليل من حمض الأسكوربيك.



الشكل (36): مقارنة قيم الـ EC_{50} للمستخلصات المدروسة وحمض الأسكوربيك

أُفيد أن المستخلصات المائية والميثانولية لزهور وبذور نبات *C. spinosa* أظهرت قدرة على إرجاع أيونات الحديد الثلاثي، وقد أدت الزيادة في قطبية المذيب إلى زيادة قابلية ذوبان المركبات الفينولية والفلافونويدات ذات الطبيعة القطبية، وزيادة تركيزها في المستخلصات إلى زيادة القدرة الإرجاعية [9].

يُبين المرجع بأن القدرة الإرجاعية للمستخلص الإيثانولي 80% لأوراق نبات عن قدرة إرجاعية لأوراق نبات *C. spinosa* هي 1.65 mg/ml، ولُوحظ وجود علاقة طردية بين إجمالي الفعالية المضادة للتأكسد FRAB والمحتوى الفينولي الكلي [92]، من ناحية أخرى، أفاد (Yahia, 2020) أن المستخلص المائي للأوراق يمتلك قدرة إرجاعية 74.02mg/ml عند استخلاصه بالنقع، 57.65mg/ml بطريقة الارتجاع، 46.29mg/ml للاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية [24]، يمكن تفسير انخفاض الفعالية المضادة للتأكسد FRAB نتيجة اختيار طريقة استخلاص أو مذيب غير مناسب لطبيعة المركبات المضادة للتأكسد، بينت الدراسات السابقة أن نوع المذيب يؤدي دوراً مهماً في تحديد فعالية المستخلص النباتي كمضاد للتأكسد، فهو العامل الأساسي الذي يحدد كمية ونوعية المركبات الفينولية والفلافونويدية التي يمكن استخلاصها [86، 12]، والتي بدورها تؤدي إلى تفاوت ملحوظ في قيم نشاط مضادات التأكسد وتحديد قدرتها في إرجاع الحديد الثلاثي في اختبار FRAB.

5. تطبيق المستخلصات بذور *C. spinosa* على زيت دوار الشمس الخالي من الإضافات وتحديد فاعليتها في تأخير الأكسدة الذاتية في أثناء التخزين عن طريق تعيين قرائن الزيت

تمتلك المستخلصات النباتية خصائص مضادة للتأكسد وقدرة على تثبيط الجذور الحرة وإبطاء تفاعلات الأكسدة، نظراً لاحتوائها على المركبات الفعالة مثل الفينولات والفلافونويدات والتربينات. إن تطبيق هذه المستخلصات على زيت دوار الشمس قد يُحسن استقراره التأكسدي دون الاعتماد على المواد الكيميائية الاصطناعية، مما يتوافق مع اتجاهات الاستهلاك للمنتجات الطبيعية والصحية [22].

طبقت المستخلصات الأعلى كمضادات أكسدة وهي (الإيتانول 70%، الإيتانول المطلق، الميتانول المطلق)، على زيت دوار الشمس المكرر غير المضاف له مضادات تأكسد. قيسَت قيم قرائن الزيت، وأدرجت النتائج في الجداول (16، 17، 18، 19، 20).

الجدول (16): قيمة الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس قبل فترة التخزين

زمن التخزين (شهر)	قرينة الحموضة (mg KOH/g oil)	قرينة البيروكسيد (meq O ₂ /Kg oil)	قرينة اليود (g I ₂ /100g oil)
0	0.079 ± 0.007	0.260 ± 0.026	126.56 ± 1.92

الجدول (17): قيم الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس الخالي من الإضافات وزيت دوار الشمس مضاف له BHT بتركيز 200ppm

زيت دوار الشمس مضاف له BHT بتركيز 200ppm			زيت دوار الشمس الخالي من الإضافات (الشاهد)			زمن التخزين
I _v	P _v	A _v	I _v	P _v	A _v	
126.77 ^a ± 2.13	0.410 ^a ± 0.15	0.118 ^a ± 0.08	128.99 ^a ± 0.57	0.446 ^a ± 0.11	0.132 ^a ± 0.07	1
124.99 ^a ± 1.96	0.456 ^a ± 0.10	0.178 ^a ± 0.01	127.55 ^a ± 0.38	0.573 ^a ± 0.13	0.220 ^a ± 0.09	2
124.50 ^a ± 0.226	0.563 ^b ± 0.09	0.277 ^b ± 0.03	127.65 ^a ± 0.28	0.756 ^a ± 0.21	0.337 ^b ± 0.03	3
124.25 ^b ± 0.325	0.830 ^c ± 0.17	0.464 ^c ± 0.04	126.28 ^b ± 1.03	0.910 ^a ± 0.20	0.543 ^c ± 0.10	4
123.98 ^b ± 0.97	0.874 ^c ± 0.023	0.551 ^c ± 0.033	126.11 ^b ± 0.76	1.043 ^a ± 0.163	0.684 ^d ± 0.043	5
123.88 ^b ± 0.56	0.912 ^c ± 0.014	0.650 ^d ± 0.034	126.08 ^b ± 1.87	2.054 ^b ± 0.71	0.858 ^e ± 0.060	6

تدل الحروف a و b و c ... على وجود فروق معنوية في قرائن الزيت في فترة تخزين ستة أشهر، ضمن العمود الواحد، وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج $\text{Mean} \pm \text{SD}$ عدد المكررات $n=3$.

يلاحظ من الجداول (17، 18، 19، 20) حدوث عمليات تأكسد لعينات الزيت المدروسة وهذا ما أكدته

الارتفاع التدريجي لقيم قرائن الحموضة والبيروكسيد خلال فترة التخزين. أبدت المستخلصات المضافة

جميعها وكذلك مضاد الأكسدة الصناعي قدرة على تأخير الأكسدة. كان المستخلص الإيتانولي 70%

بتركيز 800ppm الأفضل من حيث قدرته في تثبيط تأكسد زيت دوار الشمس أثناء التخزين، والملاحظ

بانخفاض قيم الحموضة والبيروكسيد مقارنةً مع نتائج باقي العينات الزيتية خلال الفترة الزمنية ذاتها

(الأشكال (37، 38))، حيث تراوحت قيم الحموضة ما بين 0.073 لتبدأ بالارتفاع وتصل إلى أعلى قيمة

لها 0.495 mgKOH/g oil بعد ستة أشهر من التخزين، بينما تراوحت قيمة البيروكسيد ما بين 0.188

خلال الشهر الأول من التخزين لتصل إلى 0.789 meq O₂/Kg oil نهاية فترة تخزين الزيت. بينما

حافظت قرينة اليود تقريباً على قيمتها في فترة تخزين الزيت وهي ستة أشهر مع نقصان طفيف في قيمتها

خلال الأشهر الثلاث الأخيرة من التخزين. من ناحية أخرى، سجل المستخلص الإيتانولي 70% بتركيز

200 ppm قيمة للحموضة أقل مقارنةً مع BHT عند نفس التركيز والزيت الخالي من الإضافات، حيث

تراوحت قيم الحموضة من 0.121 إلى 0.672 (mg KOH/g oil)، وقيم البيروكسيد من 0.350 إلى 0.881 (meq O₂/Kg oil). تشير القيم المرتفعة للبيروكسيد إلى زيادة البيروكسيدات وهي مركبات غير مستقرة تتفكك لتعطي منتجات ثانوية مثل الألدهيدات والكيونات والأحماض الكربوكسيلية والتي تؤثر على جودة الزيت من خلال تغير في النكهة والرائحة غير المستحبة (التزنخ) [93, 94].

الجدول (18): قيم الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس المضاف له المستخلص الإيثانولي 70% بتركيز 200ppm و 800ppm

زمن التخزين	زيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الإيثانولي 70% بتركيز 200ppm			زيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الإيثانولي 70% بتركيز 800ppm		
	I _v	P _v	A _v	I _v	P _v	A _v
1	129.29 ^a ± 0.56	0.350 ^a ± 0.36	0.121 ^a ± 0.06	137.02 ^a ± 0.45	0.188 ^a ± 0.009	0.073 ^a ± 0.017
2	129.36 ^a ± 0.52	0.478 ^b ± 0.21	0.178 ^a ± 0.09	137.08 ^a ± 1.14	0.331 ^a ± 0.036	0.128 ^a ± 0.007
3	128.51 ^a ± 0.40	0.542 ^b ± 0.20	0.297 ^b ± 0.37	136.62 ^a ± 0.554	0.448 ^b ± 0.058	0.206 ^b ± 0.01
4	128.19 ^b ± 1.94	0.701 ^c ± 0.079	0.398 ^b ± 0.14	134.44 ^b ± 0.285	0.513 ^b ± 0.083	0.271 ^b ± 0.026
5	127.51 ^b ± 0.64	0.791 ^c ± 0.073	0.506 ^c ± 0.074	134.74 ^b ± 0.12	0.622 ^b ± 0.051	0.332 ^c ± 0.011
6	127.11 ^b ± 0.97	0.881 ^d ± 0.01	0.672 ^d ± 0.060	134.18 ^b ± 0.77	0.789 ^c ± 0.135	0.495 ^d ± 0.085

تدل الحروف a و b و c ... على وجود فروق معنوية في قرائن الزيت في فترة تخزين ستة أشهر، ضمن العمود الواحد، وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج $\text{Mean} \pm \text{SD}$ عدد المكررات $n=3$.

الجدول (19): قيمة الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الميثانولي بتركيز 200ppm و 800ppm

زيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الميثانولي بتركيز 800ppm			زيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الميثانولي بتركيز 200ppm			زمن التخزين (شهر)
I _v	P _v	A _v	I _v	P _v	A _v	
130.24 ^a ± 0.77	0.231 ^{Ba} ± 0.029	0.104 ^{Aa} ± 0.035	131.45 ^a ± 0.71	0.246 ^{Ba} ± 0.040	0.135 ^{Aa} ± 0.028	1
129.58 ^a ± 1.20	0.356 ^{Ga} ± 0.032	0.176 ^{Ea} ± 0.38	130.48 ^a ± 0.261	0.415 ^{Fb} ± 0.22	0.192 ^{Ea} ± 0.025	2
129.06 ^a ± 0.42	0.434 ^{Jb} ± 0.008	0.354 ^{Hb} ± 0.028	130.36 ^a ± 0.23	0.504 ^{Ib} ± 0.19	0.343 ^{Hb} ± 0.13	3
128.69 ^b ± 2.73	0.635 ^{Lc} ± 0.04	0.395 ^{Kc} ± 0.014	129.48 ^b ± 0.90	0.639 ^{Lc} ± 0.039	0.404 ^{Kb} ± 0.067	4
127.36 ^b ± 0.60	0.776 ^{Oc} ± 0.012	0.547 ^{Mc} ± 0.17	129.13 ^b ± 0.83	0.842 Nd ± 0.057	0.521 ^{Mc} ± 0.077	5
126.88 ^b ± 0.84	0.728 ^{Rc} ± 0.092	0.668 ^{Pe} ± 0.01	128.10 ^b ± 2.80	0.951 ^{Qe} ± 0.032	0.699 ^{Pd} ± 0.06	6

تدل الحروف A, B, C على وجود فروق معنوية في قيم الحموضة والبيروكسيد ضمن السطر الواحد، كما تدل الحروف a و b و c على وجود فروق معنوية ضمن العمود الواحد، وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج $\text{Mean} \pm \text{SD}$ عدد المكررات $n=3$.

تقاربت قيم الحموضة (الجدول (19)) لعينات الزيت المعالجة بالمستخلص الميثانولي بتركيز 200,800ppm، بينما لوحظ انخفاض أقل في قيمة البيروكسيد للزيت المعالج بالمستخلص الميثانولي 800ppm مقارنةً مع التركيز المضاف للزيت 200ppm، من ناحية أخرى، سجلت عينات الزيت المعالجة بالمستخلص الإيثانولي 800ppm قيم للحموضة والبيروكسيد أقل مقارنةً مع التركيز المضاف 200ppm الجدول ((20))، وهو ما يُفسر وجود مركبات فعالة حيويًا أخرى والتي قد تساهم في استقرار الزيت. ومع ذلك يُفضل استخدام التراكيز الأقل (200ppm) والتي تحافظ على الخصائص الحسية للزيت (اللون والطعم والرائحة) [20].

الجدول (20): قيمة الحموضة والبيروكسيد واليود لزيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الإيثانولي بتركيز 200ppm, 800 ppm

زيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الإيثانولي 800ppm			زيت دوار الشمس مضاف له المستخلص الإيثانولي بتركيز 200ppm			زمن التخزين (شهر)
I _v	P _v	A _v	I _v	P _v	A _v	
135.65 ^a ± 3.18	0.251 ^{Ba} ± 0.002	0.115 ^{Aa} ± 0.026	134.33 ^a ± 2.37	0.253 ^{Ba} ± 0.042	0.128 ^{Aa} ± 0.021	1
134.10 ^a ± 2.76	0.371 ^{Db} ± 0.008	0.165 ^{Ca} ± 0.034	134.17 ^a ± 0.711	0.405 ^{Db} ± 0.074	0.189 ^{Ca} ± 0.041	2
133.14 ^a ± 2.35	0.488 ^{Ic} ± 0.003	0.259 ^{Fb} ± 0.031	134.80 ^a ± 0.055	0.521 ^{Ic} ± 0.031	0.332 ^{Eb} ± 0.011	3
129.34 ^b ± 0.781	0.691 ^{Ld} ± 0.045	0.372 ^{Jb} ± 0.072	133.59 ^a ± 0.177	0.629 ^{Kc} ± 0.019	0.428 ^{Jc} ± 0.03	4
129.18 ^b ± 1.64	0.799 ^{Od} ± 0.035	0.435 ^{Nc} ± 0.005	132.80 ^a ± 0.86	0.768 ^{Od} ± 0.015	0.529 ^{Md} ± 0.34	5
128.61 ^b ± 0.54	0.719 ^{Qe} ± 0.067	0.602 ^{Pd} ± 0.063	130.35 ^b ± 0.322	0.853 ^{Qd} ± 0.021	0.719 ^{Pe} ± 0.058	6

تدل الحروف A, B, C على وجود فروق معنوية بين قيم الحموضة والبيروكسيد ضمن السطر الواحد، كما تدل الحروف a و b و c على وجود فروق معنوية في قرائن الزيت في فترة تخزين ستة أشهر، ضمن العمود الواحد، وذلك حسب اختبار Tukey في برنامج SPSS وبمستوى ثقة $P < 0.05$. عبر عن النتائج $\text{Mean} \pm \text{SD}$ عدد المكررات $n=3$.

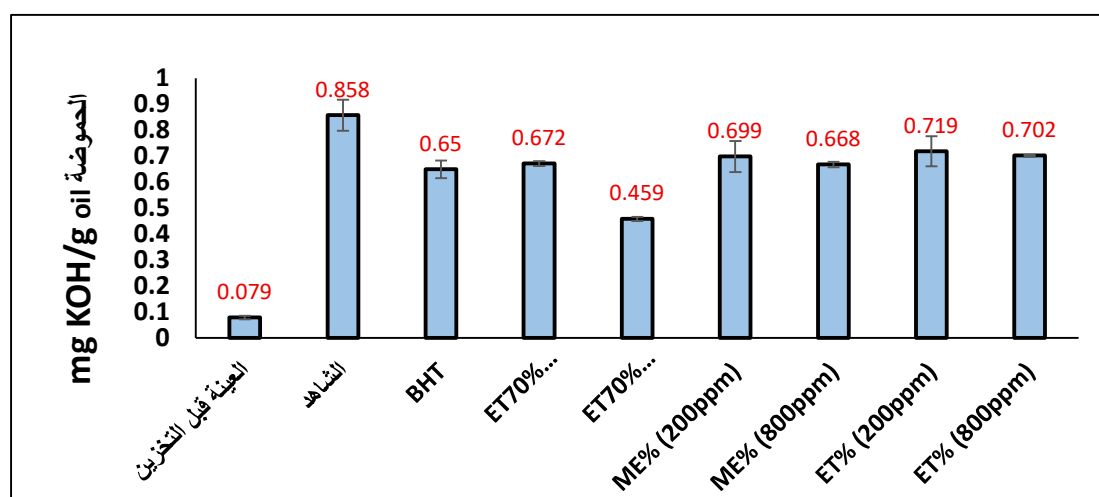
تتوافق النتائج الحالية مع الدراسة في السودان [20]، حيث سُجلت أقل قيم البيروكسيد للزيت المضاف له

مستخلص زهور *C. spinosa* الميثانولية 80% خلال فترة تخزين 6 أشهر والتي تراوحت ما بين 0.53

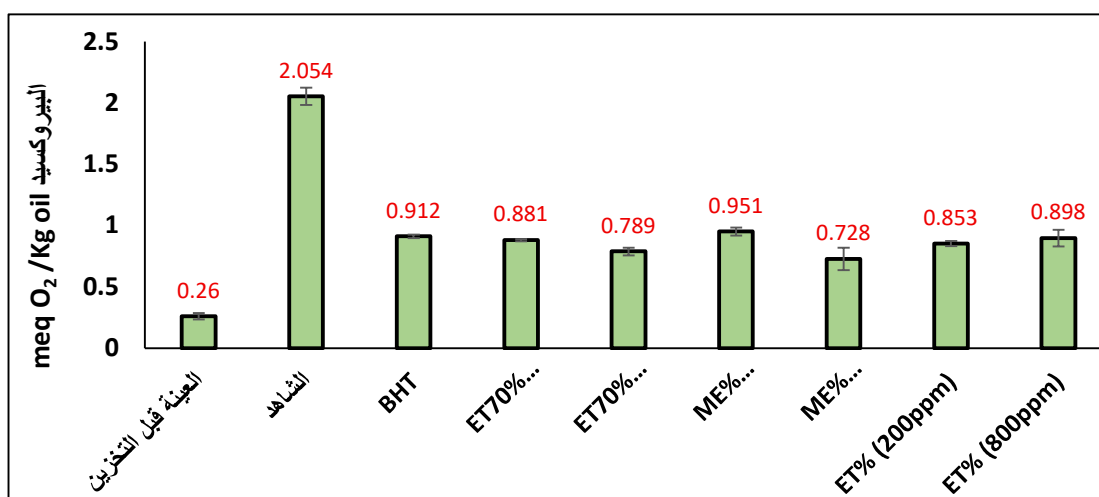
و 5.95 (ميلي مكافئ بيروكسيد لكل كيلو غرام زيت). في دراسة أخرى Anwar et al., 2006، درس

كفاءة المصادر المختلفة للمستخلص النباتي لتأخير تكوين البير وكسيدات في زيت عباد الشمس وبيّن

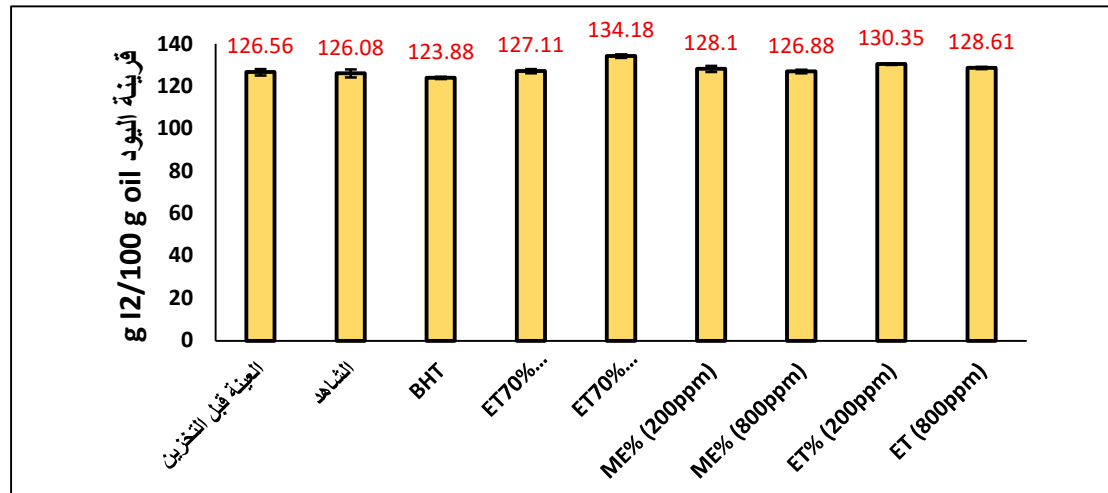
عن انخفاض ملحوظ في تكوين البيروكسيد في العينات المخزنة [95].



الشكل (37): تغيرات قرينة الحموضة بعد فترة ستة أشهر



الشكل (38): تغيرات قرينة البيروكسيد بعد فترة تخزين ستة أشهر



الشكل (39): تغيرات قرينة اليود بعد فترة تخزين ستة أشهر

6. الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيوت المدروسة

لأغراض الطهي، يعدّ قياس الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة، مثل الحموضة، والبيروكسيد، واليود، والتصبين، ومحتوى الرطوبة، مؤشرات مهمة على جودة الزيوت وملاءمتها للأكل، ومع ذلك فإن القيم المفرطة أو غير المحدودة لهذه المعايير في أنظمة الغذاء تضر بالحياة الصحية [69].

يوضحُ (الجدول 21)، الخصائص الفيزيائية والكيميائية لزيوت بذور *C. spinosa* وزيت دوار الشمس، تشابهت قيم كثافة زيت البذور المستخلصة بسوكسيليه 0.911 g/cm^3 والمستخلصة بالعصر البارد 0.903 g/cm^3 ، مع الكثافة المسجلة زيت دوار الشمس 0.916 g/cm^3 ، ومع ذلك كانت هذه القيم أقل من تلك التي ذكرها Akgul and Ozcan (1999) لزيوت بذور *C. spinosa* والتي تراوحت بين $(1.104-1.084 \text{ g/cm}^3)$ [99]، من ناحية أخرى، تميّزت زيوت البذور بلونها الداكن، مما يدلّ على غناها بمضادات التأكسد الطبيعية وخاصة الكاروتينات [18, 106]، أظهر زيت سوكسيليه لون برتقالي مصفر، بينما أظهر زيت العصر البارد لون أصفر داكن، في المقابل، أظهر زيت دوار الشمس لون أصفر باهت، غالباً ما يُعزى هذا الاختلاف في اللون إلى الاختلاف في التركيب، وخاصة محتوى الفينولات والكاروتينات، والتي من المعروف أنها تؤثر على لون ومظهر الزيوت النباتية [107]. تُعدّ قيمة الحموضة Av مقياس مهماً لتقييم جودة الزيت، ويجب ألا تتجاوز 4 ملغ من هيدروكسيد البوتاسيوم لكل غرام زيت

للأغراض الغذائية [108]. كما موضح في الجدول (21)، أظهر كل من زيوت البذور وزيت دوار الشمس قيم منخفضة للحموضة (0.32، 0.25، 0.31 ملغ من هيدروكسيد البوتاسيوم/ غرام من الزيت) على الترتيب، مما يؤكد ملاءمتها للاستهلاك البشري، تُعدُّ قيمة البيروكسيد P_v مؤشر على نواتج الأكسدة الأولية في الزيوت والدهون [66]، وتُشير قيم P_v الأعلى إلى تدهور الخصائص الحسية للزيت. أظهرت زيوت سوكسيلييه والعصر البارد قيم للبيروكسيد 0.36 meq O_2 /Kg oil، 0.45 meq O_2 /Kg oil على التوالي، بينما أعطى زيت دوار الشمس أقل قيمة بيروكسيد 0.30 meq O_2 /Kg oil، كانت قيم البيروكسيد هذه أقل من النتائج في دراسة أحمد وزملاؤه [109]، واللذين أفادوا بقيم بيروكسيد 2.45 و 1.51 (meq O_2 /Kg oil) لكل من زيوت سوكسيلييه والعصر البارد على التوالي. بيّنت هيئة الدستور الغذائية للدسم والزيوت (Codex Alimentarius Commission for Fats and oils) أن أقصى قيمة بيروكسيد مسموح بها في الزيوت الصالحة للأكل هي أقل من 10 meq O_2 /kg oil للزيوت غير المكررة، وأقل من 5 meq O_2 /Kg oil للزيوت المكررة [110]. بينت النتائج تميز زيوت بذور *C. spinosa* بقيم كبيرة لليود 140.36 g I₂/100g oil لزيت سوكسيلييه، و 128.88 g I₂/100g oil لزيت العصر البارد، تزداد نسبة عدم التشبع مع زيادة مستويات اليود، ويرتبط ارتفاع نسبة عدم التشبع بخصائص غذائية مفيدة، مثل احتوائه على كمية كبيرة من الأحماض الدهنية المهمة، كما أن عدم تخزين الزيت بشكل صحيح يشير إلى أنه أكثر عرضة للأكسدة والتزنخ. من ناحية أخرى، بلغت قيم التصبن S_v لزيوت البذور 191.45 mg KOH/g oil (سوكسيلييه)، 191.62 mg KOH/g oil (عصر بارد)، وهذا يُشير إلى إمكانية استخدام زيت البذور في صناعة الصابون، توافقت قيم التصبن في هذه الدراسة مع نتائج الدراسة التي أُجريت على بذور القرع *Cucurbita Moschata* [109].

الجدول (21): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت المدروسة

الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيت	زيت بذور <i>C.spinosa</i> (سوكسيلييه)	زيت بذور <i>C.spinosa</i> (العصر على البارد)	زيت دوار الشمس
لون الزيت	أصفر برتقالي	أصفر داكن	أصفر باهت
الكثافة	$0.911^a \pm 0.05$	$0.903^a \pm 0.056$	$0.916^a \pm 0.21$
قرينة الحموضة (ملغ KOH/غ زيت)	$0.32^a \pm 0.30$	$0.25^a \pm 0.01$	$0.30^a \pm 0.02$
قرينة البيروكسيد (meq O ₂ /Kg oil)	$0.36^a \pm 0.13$	$0.45^a \pm 0.03$	$0.30^a \pm 0.11$
قرينة اليود (غ I ₂ /100 غ زيت)	$140.36^a \pm 0.77$	$128.88^b \pm 0.21$	$135.11^c \pm 0.17$
قرينة التصبن (ملغ KOH / غ زيت)	$191.45^a \pm 0.85$	$191.62^a \pm 0.65$	$192.28^a \pm 0.10$

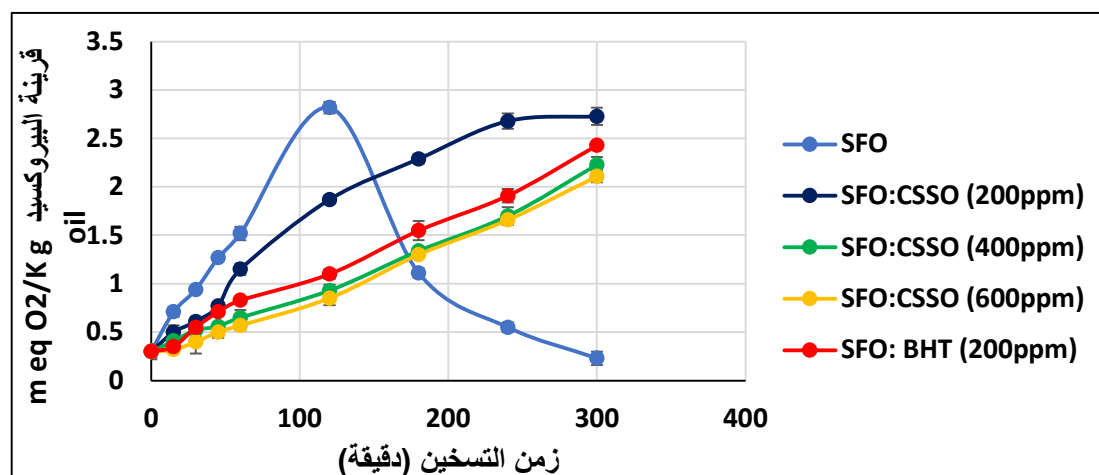
تشير a, b, c. إلى وجود فروق معنوية في الخصائص الفيزيائية والكيميائية ضمن السطر الواحد وفقاً لتحليل التباين أحادي الاتجاه، (اختبار Tukey، $P < 0.05$)، عبر عن النتائج على الشكل المتوسط $\pm$ الانحراف المعياري، ($n=3$).

7. أثر إضافة زيت بذور القبار الشوكي على أكسدة زيت دوار الشمس

دُرست فعالية زيت بذور *C. spinosa* المستخلص بطريقة سوكسيلييه، كمضاف مضاد للأكسدة في تأخير أكسدة زيت دوار الشمس أثناء التسخين عند 185°C ، وذلك من خلال إضافته إلى زيت دوار الشمس بمستويات مختلفة (200ppm، 400ppm، 600ppm).

1.7. التغيرات في قرينة البيروكسيد

تُستخدم قرينة البيروكسيد كمؤشر للأكسدة الأولية لزيت دوار الشمس، الهيدروبيروكسيدات هي النواتج الأولية لأكسدة الدهون وهي عديمة الرائحة واللون، ولكنها مركبات غير مستقرة، يمكن أن تخضع بسهولة للتحلل ما يؤدي إلى إنتاج مجموعة من المنتجات الثانوية مثل الأغوال والألدهيدات والأحماض الكربوكسيلية، تؤثر هذه المنتجات على صحة الإنسان [93, 94].



الشكل (40): التغيرات في قيمة البيروكسيد لـ SFO مقارنة مع SFO المعالج بتركيزات مختلفة من زيت بذور *C. spinosa*. أدت الزيادة في وقت التسخين حوالي 2 ساعة إلى زيادة قيمة البيروكسيد في جميع العينات المدروسة. لزيت دوار الشمس غير المعالج وزيت دوار الشمس المضاف له 200ppm من BHT، وتركيزات (200ppm، 400ppm، 600ppm) من زيت بذور *C. spinosa* (الشكل (40)). بدأت قيمة البيروكسيد لزيت دوار الشمس غير المعالج بالانخفاض بعد 2 ساعة من التسخين، تميّل قيمة البيروكسيد إلى الزيادة خلال المراحل الأولى من الأكسدة، عندما يكون معدل تكوين الهيدروبيروكسيدات أعلى من معدل تحللها. قد يكون الانخفاض الملحوظ في قيمة البيروكسيد بعد زيادة أولية أن البير وكسيدات المتكونة خلال المراحل المبكرة من الأكسدة غير مستقرة وعرضة بشدة لمزيد من التغيرات التي تؤدي إلى تكوين المنتجات الثانوية للأكسدة [111]. أو ربما تكون الهيدروبيروكسيدات المتراكمة خلال المراحل الأولى من التسخين قد تحللت بسبب ارتفاع درجة الحرارة. استمرت قيمة البيروكسيد لزيت دوار الشمس المضاف له 200ppm من BHT في الارتفاع حتى نهاية التسخين ومع ذلك كان الارتفاع أقل مقارنة مع قيمة البيروكسيد للزيت المعالج بـ 200ppm من زيت البذور، من الممكن أن زيادة التسخين أدت إلى زيادة سرعة تكون البيروكسيدات في مرحلة الانتشار وبالتالي تفوق القدرة المضادة على تثبيطها كما أن تركيز المركبات النشطة قد يكون غير كافٍ مقارنة مع BHT، إضافة إلى ذلك استمرت قيم البيروكسيد لزيت دوار الشمس المحتوي على (400ppm، 600ppm) من زيت البذور في الارتفاع أيضاً دون أي انخفاض، ولم يُلاحظ وجود فروق ذات دلالة إحصائية ($P < 0.05$). انخفضت قيمة البيروكسيد للعينات المحتوية

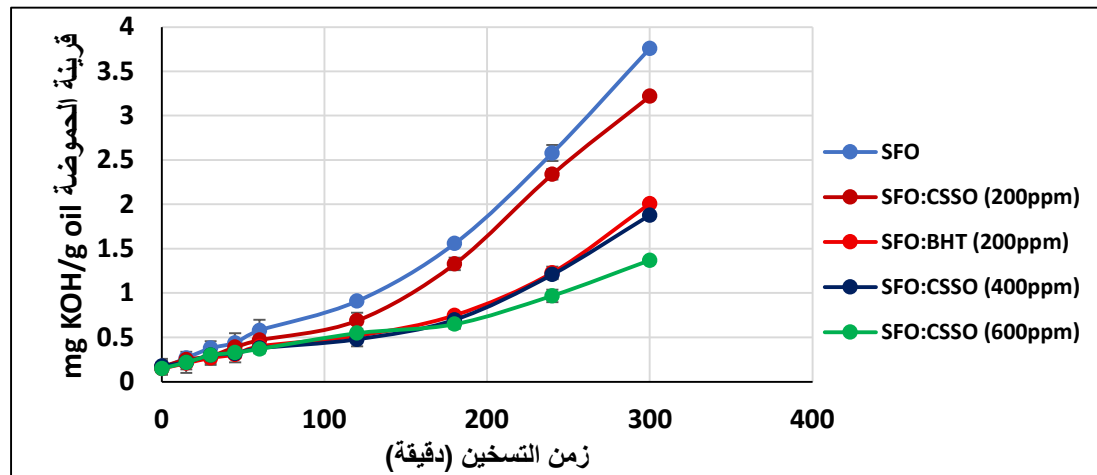
على BHT بنسبة 15.48% مقارنةً بالعينة الشاهدة، بينما انخفضت قيمة البيروكسيد في العينات المحتوية على مستويات مختلفة من زيت بذور *C. spinosa* بنسبة تتراوح بين 3.58 و 28.2% مقارنةً بالعينة الشاهدة. أكدت الدراسات السابقة أن المركبات المضادة للأكسدة الموجودة في زيت بذور *C. spinosa* تؤدي دور مهماً في تثبيط تكوين الجذور الحرة خلال مرحلة بدء الأكسدة، ووقف انتشار تفاعل سلسلة الجذور الحرة، من خلال العمل كمانح للإلكترونات أو ككاسح للجذور الحرة. تُبين النتائج الحالية أن إضافة 400ppm، 600ppm من زيت بذور *C. spinosa* إلى زيت دوار الشمس قد يؤخر عملية أكسدته، ويمكن استخدامه كمضاد طبيعي للأكسدة الزيت. أفاد الوصيف وبدر أن إضافة مستويات من زيت بذور *C. spinosa* إلى زيوت دوار الشمس وفول الصويا ساهمت في تأخير تكوين بير وكسيدات الدهون خلال مراحل القلي الأولى والمتوسطة [18]. إضافةً إلى ذلك تتفق النتائج مع الدراسة التي ركزت على زيت بذور الفلفل الحار والخلو والتي أظهرت أن إضافة 300ppm من زيت بذور الفلفل الحار والخلو أدى إلى انخفاض في قيمة البيروكسيد بنسبة 21.4% و 15.7% وبالتالي وفرت استقراراً لزيت دوار الشمس أثناء المعالجة الحرارية مدة 4 ساعات [111, 30].

2.7. التغيرات في قرينة الحموضة

تعد الأحماض الكربوكسيلية نواتج ثانوية للأكسدة الدهن، وتتشكل نتيجة تحلل بير وكسيدات الهيدروجين، ويزداد تركيزها تدريجياً مع استمرار عملية الأكسدة [112].

أدت الزيادة في وقت التسخين حوالي 2 ساعة إلى زيادة طفيفة في قيم قرينة الحموضة في جميع العينات المدروسة (الشكل (41))، مع استمرار التسخين، بدأت قيم قرينة الحموضة لزيت دوار الشمس غير المعالج وزيت دوار الشمس المعالج بـ 200ppm من زيت بذور *C. spinosa* بالارتفاع بشكل تدريجي بعد تحلل بير وكسيدات الهيدروجين، وفي أي وقت من التسخين لوحظ وجود فروق معنوية في قيمة الحموضة بين العينة الشاهدة وعينات الزيت المعالجة بمضاد الأكسدة الصناعي BHT أو مستويات من زيت بذور *C. spinosa*، إضافةً إلى ذلك استمرت قيم الحموضة بالزيادة لعينات الزيت المعالجة بـ 200ppm (BHT)

و 400ppm من زيت البذور دون وجود فروق ذات دلالة إحصائية ($P < 0.05$)، سجّلت عينات الزيت 200ppm من BHT و 400ppm من زيت البذور انخفاض ملحوظ بنسبة 48.5% و 52.1% على الترتيب، ومع ذلك كان التأثير المثبط لزيت بذور *C. spinosa* ضد أكسدة الدهون مرتبطاً بالتركيز، حيث أدت زيادة التركيز 600ppm إلى زيت دوار الشمس إلى انخفاض أعلى في قيمة الحموضة بنسبة 66.3% مقارنةً بالعينة الشاهدة. تتفق هذه النتائج مع البيانات التي حصلت عليها الباحثة هيلانة وزملائها في دراستها على بذور القرع والتي أظهرت انخفاض مشابه في قيمة الحموضة لزيت دوار الشمس المعالج بنسبة 10% من زيت بذور القرع [113]. تؤكد النتائج الحالية إمكانية استخدام زيت بذور *C. spinosa* كمادة طبيعية مضافة لتأخير أكسدة الدهون [114]، من المحتمل أن تُعزى فعالية زيت إلى غناه بالتوكوفيرولات والتي تتميز بقدرتها في تثبيط الهيدروبيروكسيدات والجذور الحرة [115]. وعلى الرغم من عدم إجراء تعيين التوكوفيرولات في زيت بذور *C. spinosa* إلا أن العمل سيتم لاحقاً في الأبحاث المستقبلية.

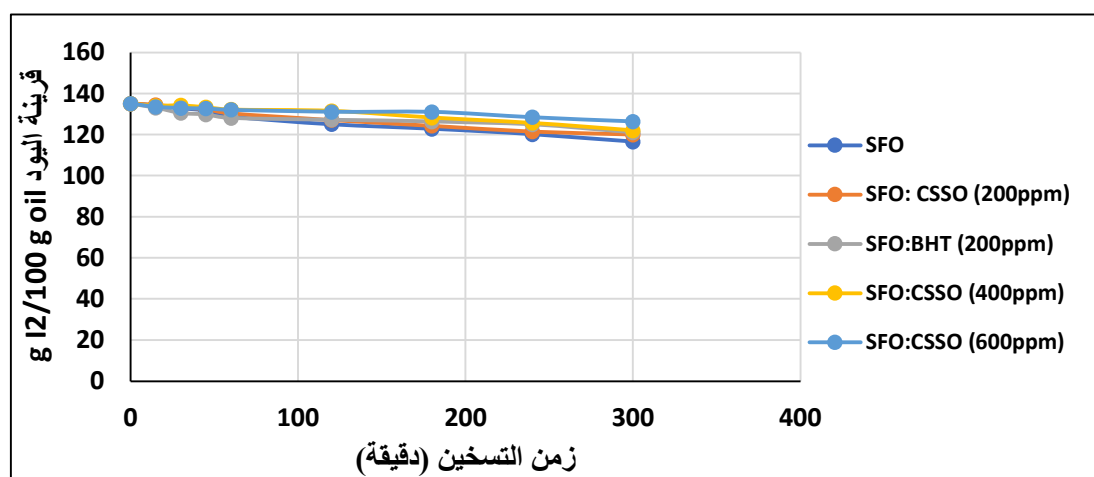


الشكل (41): التغيرات في قيمة الحموضة لـ SFO مقارنة مع SFO المعالج بتركيزات مختلفة من زيت بذور *C. spinosa*

3.7. التغيرات في قيمة اليود

تتميز زيوت دوار الشمس والقبار الشوكي بتركيبية غنية من الحموض الدهنية غير المشبعة، مما يجعلها عرضة للأكسدة عند التسخين لفترات طويلة. تتفاعل الجذور الحرة مع الروابط المزدوجة للأحماض الدهنية مما يقلل من قيمة اليود [13]. كانت قيمة اليود قبل التسخين 135.17 g I₂/100g oil لجميع

العينات المدروسة (الشكل 42)، انخفضت قيمة اليود لزيت دوار الشمس غير المعالج إلى 115.23 g I₂/100g oil بعد 5 ساعات من التسخين، بينما انخفضت قيمة اليود بعد 5 ساعات من التسخين إلى 120.90 g I₂/100g oil، 121.11 g I₂/100g oil، 118.15 g I₂/100g oil المعالج (200ppm، 400ppm) من زيت بذور *C. spinosa*، وزيت دوار الشمس المعالج بـ 200ppm من BHT على الترتيب. يتبين من خلال زيادة التسخين واستمرار تفاعل الأكسدة يؤدي إلى ازدياد تراكيز جذور ROS (RO[•]، ROO[•]) حيث يتم الهجوم على الروابط المزدوجة مما يؤدي إلى تشكل الإيبوكسيدات وبالتالي انخفاض قيم قرينة اليود وتدهور المواصفات الحسية للزيت.



الشكل (42): التغيرات في قيمة اليود لـ SFO مقارنة مع SFO المعالج بتركيزات مختلفة من زيت بذور *C. spinosa*

لُوحظَ من جهة أخرى تغير طفيف في قيمة اليود لزيت دوار الشمس المعالج بـ 600ppm حيثُ سجل انخفاض أقل في قيمة اليود بنسبة 40.7% مقارنةً بزيت دوار الشمس غير المعالج. وبالتالي فإن إضافة زيت بذور *C. spinosa* إلى زيت دوار الشمس قد يحمي الروابط المزدوجة للأحماض الدهنية من الأكسدة في زيت دوار الشمس [43]. وجد عبد الغني وزملاؤه [116] نسبة انخفاض 46.7% لزيت دوار الشمس المعالج بـ 300ppm من مستخلص كعكة الزيتون وذلك بعد 20 ساعة من التسخين.

الفصل الرابع

الاستنتاجات – التوصيات

المراجع – المقالات المنشورة

الاستنتاجات

Conclusions

- ✓ أكدت النتائج أن استخدام الإيثانول 70% أفضل كمذيب لاستخلاص الفينولات والفلافونويدات الكلية وأفضل كنشاط مضاد للتأكسد مقارنةً مع المذيبات الأخرى.
- ✓ بينت نتائج دراسة التركيب الكيميائي لبذور القبار الشوكي *C. spinosa* وجود نسبة كبيرة من المواد الدسمة (الزيت) والبروتينات والألياف الأمر الذي يعزز القيمة الغذائية للبذور.
- ✓ بين تحليل الـ GC-MS احتواء زيت البذور على نسبة مرتفعة من الحموض الدسمة غير المشبعة 84% (حمض الأوليك وحمض اللينوليك وحمض الفاكسينيك) الأمر الذي يشجع استخدامه كزيت غذائي.
- ✓ بينت نتائج الدراسة أن إضافة زيت بذور نبات القبار الشوكي إلى زيت دوار الشمس يمكن أن يؤخر عملية أكسدة هذا الزيت خلال التسخين، وبالتالي يمكن استخدام زيت البذور كمضاد تأكسد طبيعي.
- ✓ بينت النتائج أن إضافة المستخلص الإيثانولي 70% بتركيز 200ppm, 800ppm إلى زيت دوار الشمس، ساهم بشكل أفضل في تأخير أكسدة زيت دوار الشمس المخلوط المخزن على مدى ستة أشهر، وبالتالي يمكن أن يستعمل كمضاد تأكسد بعد تجفيفه في الصناعة الغذائية.

التوصيات

Recommendation

- دراسة تطبيقات أخرى لبذور القَبَّار الشَّوكي كدراسة الفعالية المضادة للبكتيريا والمضادة للسرطان والمضادة للجراثيم.
- عزل بعض المركبات الفعّالة حيويّاً من مستخلصات البذور وتنقيتها.
- تطبيق زيت بذور القبار الشوكي في المستحضرات التجميلية والصيدلانية لاحتوائه على مركبات ذات فعالية حيوية مهمة.

المراجع

References

- [1] "Chatha, S. A. S., Anwar, F., & Manzoor, M. (2006). Evaluation of the antioxidant activity of rice bran extracts using different antioxidant assays. **Grasas y aceites**, 57(3), 328-335."
- [2] "Liu, Q., & Yao, H. (2007). Antioxidant activities of barley seeds extracts. **Food chemistry**, 102(3), 732-737."
- [3] Annaz, H., Sane, Y., Bitchagno, G. T. M., Ben Bakrim, W., Drissi, B., Mahdi, I., El Bouhssini, M., & Sobeh, M. (2022). Caper (Capparis spinosa L.): An updated review on its phytochemistry, nutritional value, traditional uses, and therapeutic potential. **Frontiers in Pharmacology**, 13, 878749
- [4] Andrés, C. M. C., Pérez de la Lastra, J. M., Juan, C. A., Plou, F. J., & Pérez-Lebeña, E. (2024). Antioxidant metabolism pathways in vitamins, polyphenols, and selenium: parallels and divergences. **International Journal of Molecular Sciences**, 25(5), 2600..
- [5] Raissi, A., Arbabi, M., & Ahmad, R. M. (2016). Capparis spinosa L., an important medicinal plant from Sistan and Baloochestan Province, Iran. **Proceedings of the World Conference on Novel Approaches in Agriculture and Environment for Sustainable Development and Safe Production**, 2016.
- [6] Zhang, H., & Ma, Z. F. (2018). Phytochemical and pharmacological properties of Capparis spinosa as a medicinal plant. **Nutrients**, 10(2), 116.
- [7] Kasote, D. M., Hegde, M. V., & Deshmukh, K. K. (2011). Antioxidant activity of phenolic components from n-butanol fraction (PC-BF) of defatted flaxseed meal. **American Journal of Food Technology**, 6(7), 604-612
- [8] "Anwar, F., & Przybylski, R. (2012). Effect of solvents extraction on total phenolics and antioxidant activity of extracts from flaxseed (Linum usitatissimum L.). **ACTA Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria**, 11(3), 293-302."
- [9] "Arrar, L., Benzidane, N., Krache, I., Charef, N., Khennouf, S., & Baghiani, A. (2013). Comparison between polyphenol contents and antioxidant activities of different parts of Capparis spinosa L. **Pharmacognosy Communications**, 3(2), 70."
- [10] "Tagnaout, I., Zerkani, H., Mahjoubi, M., Bourakhouadar, M., Alistiqsa, F., Bouzoubaa, A., & Zair, T. (2016). Phytochemical study, antibacterial and

- antioxidant activities of extracts of *Capparis spinosa* L. **Int. J. Pharmacol. Phytochem. Res**, 8(12), 1993-20".
- [11] "Tlili, N., Mejri, H., Anouer, F., Saadaoui, E., Khaldi, A., & Nasri, N. (2015). Phenolic profile and antioxidant activity of *Capparis spinosa* seeds harvested from different wild habitats. **Industrial Crops and Products**, 76, 930-935."
- [12] Tlili, N., Khaldi, A., Triki, S., & Munné-Bosch, S. (2010). Phenolic compounds and vitamin antioxidants of caper (*Capparis spinosa*). *Plant foods for human nutrition*, 65, 260-265..
- [13] Islam, A. A., Mohamed, R., Abdelrahman, S., Dalia, M., & Ahmed, E. B. (2018). Oxidative stability of edible oils via addition of pomegranate and orange peel extracts. **Foods and Raw materials**, 6(2), 413-420..
- [14] Abeyrathne, E. D. N. S., Nam, K., Huang, X., & Ahn, D. U. (2022). Plant-and animal-based antioxidants' structure, efficacy, mechanisms, and applications: **A review. Antioxidants**, 11(5), 1025..
- [15] Fadda, A., Sanna, D., Sakar, E. H., Gharby, S., Mulas, M., Medda, S., ... & Durazzo, A. (2022). Innovative and sustainable technologies to enhance the oxidative stability of vegetable oils. **Sustainability**, 14(2), 849..
- [16] "Bodaghzadeh, A., Alirezalu, K., Amini, S., Alirezalu, A., Domínguez, R., & Lorenzo, J. M. (2021). Fatty acid composition, phytochemicals and antioxidant potential of *Capparis spinosa* sedes. **Grasas y Aceites**, 72(4), e430-e430."
- [17] Duman, E., & Özcan, M. M. (2014). Physicochemical properties of seeds of *Capparis* species growing wild in Turkey. **Environmental monitoring and assessment**, 186(4), 2393-2398..
- [18] El-Waseif, M., & Badr, S. (2018). Using Egyptian caper seed oil (*Capparis spinosa* L.) as a natural antioxidant to improving oxidative stability of frying oils during fat frying. **WJ Dairy Food Sci**, 13(1), 18-30..
- [19] Tlili, N., Saadaoui, E., Sakouhi, F., Elfalleh, W., Gazzah, M. E., Triki, S., & Khaldi, A. I. (2011). Morphology and chemical composition of Tunisian caper seeds: variability and population profiling. **African Journal of Biotechnology**, 10(11), 2112-2118..
- [20] Gull, T., Sultana, B., & Nouman, W. (2017). Oxidative Stability of Sunflower Oil Blended with Aqueous Methanolic Extracts of *Capparis spinosa* and *Capparis decidua*. **Pakistan Journal of Life & Social Sciences**, 15(2)..
- [21] Ng, T. B., Lam, S. K., Cheung, R. C., Wong, J. H., Wang, H. X., Ngai, P. H., ... & Fang, E. F. (2011). Therapeutic use of caper (*Capparis spinosa*) seeds. In V. R. Preedy, R. R. Watson, & V. B. Patel (Eds.), **Nuts and seeds in health and disease prevention** (pp. 279–284). Academic Press

- [22] Tlili, N., Elfalleh, W., Saadaoui, E., Khaldi, A., Triki, S., & Nasri, N. (2011). The caper (Capparis L.): Ethnopharmacology, phytochemical and pharmacological properties. **Fitoterapia**, 82(2), 93-101..
- [23] Habib, A., Kalam, M. A., Rifat, I., Qayoom, I., & Naved, M. (2022). Kabar (Capparis spinosa L.): Pharmacological action and therapeutic uses in the perspective of Unani medicine: A review. **European Journal of Pharmaceutical and Medical Research**, 9(12), 209–216
- [24] Yahia, Y., Benabderrahim, M. A., Tlili, N., Hannachi, H., Ayadi, L., & Elfalleh, W. (2020). Comparison of three extraction protocols for the characterization of caper (Capparis spinosa L.) leaf extracts: Evaluation of phenolic acids and flavonoids by liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS). **Journal of Food Measurement and Characterization**, 14(3), 1739–1746.
- [25] خضيرة، هادي، نعمة، بشرى، البودي، حسن. (2016) " تحديد المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من نبات القبار الشوكي السوري باستخدام تقنية GC-MS. **مجلة جامعة اللاذقية للعلوم الأساسية**, 38 (4) .
- [26] Nabavi, S. F., Maggi, F., Daglia, M., Habtemariam, S., Rastrelli, L., & Nabavi, S. M. (2016). Pharmacological effects of Capparis spinosa L. **Phytotherapy Research**, 30(11), 1733-1744..
- [27] "Kdimy, A., El Yadini, M., Guaadaoui, A., Bourais, I., El Hajjaji, S., & Le, H. V. (2022). Phytochemistry, Biological Activities, Therapeutic Potential, and Socio-Economic Value of the Caper Bush (Capparis spinosa L.). **Chemistry & Biodiversity**, 19(10), e20".
- [28] Zhou, H., Jian, R., Kang, J., Huang, X., Li, Y., Zhuang, C., ... & Wu, X. (2010). Anti-inflammatory effects of caper (Capparis spinosa L.) fruit aqueous extract and the isolation of main phytochemicals. **Journal of agricultural and food chemistry**, 58(24),.
- [29] Wang, M., Yuan, X., & Xu, L. (2023). Preliminary study on bioassay of Capparis spinosa L. seed extract and seed germination. **PeerJ**, 11, e15082..
- [30] Tlili, N., MUNNE-BOSCH, S. E. R. G. I., Nasri, N., Saadaoui, E., Khaldi, A., & Triki, S. (2009). Fatty acids, tocopherols and carotenoids from seeds of Tunisian caper “Capparis spinosa”. **Journal of Food Lipids**, 16(4), 452-464..
- [31] Atta, E. M., Mohamed, N. H., & Abdelgawad, A. A. (2017). Antioxidants: An overview on the natural and synthetic types. **Eur. Chem. Bull**, 6(8), 365-375..
- [32] Brewer, M. S. (2011). Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, 10(4), 221-247..
- [33] Panche, A. N., Diwan, A. D., & Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: an overview. **Journal of nutritional science**, 5, e47..

- [34] Bhat, Z. A., Kumar, D., & Shah, M. Y. (2011). Angelica archangelica Linn. is an angel on earth for the treatment of diseases. **International journal of nutrition, pharmacology, neurological diseases**, 1(1), 36-50..
- [35] Bravo, L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition reviews**, 56(11), 317-333..
- [36] Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2003). Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical engineering journal**, 14(3), 217-225..
- [37] German, J. B. (1999). Food processing and lipid oxidation. In J. A. Maga & R. S. Salunkhe (Eds.), **Impact of processing on food safety** (pp. 23–50). CRC Press
- [38] Langi, P., Kiokias, S., Varzakas, T., & Proestos, C. (2018). Carotenoids: From plants to food and feed industries. In A. J. Rodríguez-Concepción & R. Avalos (Eds.), **Microbial carotenoids: Methods and protocols** (pp. 57–71). **Springer**
- [39] Fernández-García, E., Carvajal-Lérída, I., Jarén-Galán, M., Garrido-Fernández, J., Pérez-Gálvez, A., & Hornero-Méndez, D. (2012). Carotenoids bioavailability from foods: From plant pigments to efficient biological activities. **Food Research International**, 46(2), 438–450
- [40] Munné-Bosch, S., & Alegre, L. (2002). The function of tocopherols and tocotrienols in plants. **Critical Reviews in Plant Sciences**, 21(1), 31-57..
- [41] Zhang, R., Shen, W., Wei, X., Zhang, F., Shen, C., Wu, B., ... & Deng, X. (2016). Simultaneous determination of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils by GC-MS. **Analytical Methods**, 8(40), 7341-7346..
- [42] Garcés, R., Martínez-Force, E., Salas, J. J., & Venegas-Calderón, M. (2009). Current advances in sunflower oil and its applications. *Lipid Technology*, 21(4), 79–82.
- [43] Elhassaneen, Y., Goarge, S., Sayed, R., & Mahmoud, S. (2017). Comparative studies on three vegetable oils commonly consumed in Egyptian local markets. **J. Home Econ**, 27, 139-150..
- [44] Ichu, C. B., & Nwakanma, H. O. (2019). Comparative Study of the physicochemical characterization and quality of edible vegetable oils. **International Journal of Research in Informative Science Application & Techniques (IJRISAT)**, 3(2), 1-9..
- [45] "Al-Birawee, A. R., & Nasser, A. K. (2019). Gel extraction from caper fruits (*Capparies spinosa* L.) and assess its effectiveness as antioxidants. **Basrah Journal of Agricultural Sciences**, 32(2), 74-84."

- [46] Aguilera-Morales, M., Casas-Valdez, M., Carrillo-Domínguez, S., González-Acosta, B., & Pérez-Gil, F. (2005). Chemical composition and microbiological assays of marine algae *Enteromorpha* spp. as a potential food source. **Journal of Food Composition and Analysis**, 18(1), 79–88
- [47] المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية، منشورات وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2018 ..
- [48] Lundblad, R. L., & Price, N. C. (2004). Protein concentration determination. **Bioprocess International**, 2(1), 38-46..
- [49] Firestone, D. (1989). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. (No Title)..
- [50] Al Juhaimi, F., Ghafoor, K., Özcan, M. M., Uslu, N., Babiker, E. E., Mohamed Ahmed, I. A., & Alsawmahi, O. N. (2021). Effect of cold press and Soxhlet extraction systems on total carotenoid, antioxidant activity values and phytochemicals in caper (*Capparis spinosa* L.). **Journal of Food Measurement and Characterization**, 15(5), 4567–4575.
- [51] Khant, R., Chaudhary, H., & Modi, N. R. (2021). Preliminary phytochemical screening, quantification of total phenols and flavonoids and antioxidant potentiality of *Capparis brevispina* DC leaf extract. **International Journal of Botany**, 6(4), 207-12..
- [52] علم العقاقير وكيمياء العقاقير (القسم العملي). منشورات جامعة دمشق. عدد الصفحات 152 .
- [53] طيفور، لينا. الخطيب، رشا، (2022). " دراسة تشريحية ومجهريّة وكيميائية للأجزاء الهوائية لنبات *Chomdrilla Juncea* المنتشر في منطقة قدسيا. **مجلة جامعة دمشق للعلوم الطبية**، 38 (4).
- [54] حرامي، ثناء، إبراهيم، أمينة. (2021). " دراسة البنية التشريحية وتقييم النشاط المضاد للتأكسد والمحتوى الكلي للفينولات والفلافونويدات لنبات الحندقوق السوري *Melilotus indicus* L، **مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية**، 36 (1).
- [55] Agbor, G. A., Vinson, J. A., & Donnelly, P. E. (2014). Folin-Ciocalteu reagent for polyphenolic assay. **International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics (IJFS)**, 3(8), 147-156..
- [56] Li, Y., Ma, D., Sun, D., Wang, C., Zhang, J., Xie, Y., & Guo, T. (2015). Total phenolic, flavonoid content, and antioxidant activity of flour, noodles, and steamed bread made from different colored wheat grains by three milling methods. **The Crop Journal**, 3(6), 568–574.
- [57] "Chang, C. C., Yang, M. H., Wen, H. M., & Chern, J. C. (2002). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. **Journal of food and drug analysis**, 10(3).".
- [58] Liang, N., & Kitts, D. D. (2014). Antioxidant property of coffee components: assessment of methods that define mechanisms of action. **Molecules**, 19(11), 19180-19208..

- [59] "Sirivibulkovit, K., Nouanthavong, S., & Sameenoi, Y. (2018). based DPPH assay for antioxidant activity analysis. **Analytical sciences**, 34(7), 795-800."
- [60] Bibi Sadeer, N., Montesano, D., Albrizio, S., Zengin, G., & Mahomoodally, M. F. (2020). The versatility of antioxidant assays in food science and safety—Chemistry, applications, strengths, and limitations. **Antioxidants**, 9(8), 709.
- [61] "Dissanayake, D. M. R. H., Deraniyagala, S. A., Hettiarachchi, C. M., & Thiripuranathar, G. (2018). The study of antioxidant and antibacterial properties of skin, seeds and leaves of the Sri Lankan variety of pumpkin. **IOSR J. Pharm**, 8(2), 43-48."
- [62] Haryati, T., Che Man, Y. B., Ghazali, H. M., Asbi, B. A., & Buana, L. (1998). Determination of iodine value of palm oil based on triglyceride composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 75(7), 789-792..
- [63] Peamaroon, N., Jakmunee, J., & Moonrungsee, N. (2021). A simple colorimetric procedure for the determination of iodine value of vegetable oils using a smartphone camera. **Journal of Analysis and Testing**, 5(4), 379-386..
- [64] Grossi, M., Di Lecce, G., Toschi, T. G., & Riccò, B. (2014). A novel electrochemical method for olive oil acidity determination. **Microelectronics Journal**, 45(12), 1701-1707..
- [65] Milcent, R., Zhong, Y., He, H., Wang, P., Shi, Y., Meng, X., & Mermin, N. D. (2003). Chimie organique hétérocyclique. **Paris: EDP Sciences / Lavoisier**.
- [66] Zhang, N., Li, Y., Wen, S., Sun, Y., Chen, J., Gao, Y., ... & Yu, X. (2021). Analytical methods for determining the peroxide value of edible oils: A mini-review. **Food chemistry**, 358, 129834..
- [67] Odoom, W., & Edusei, V. O. (2015). Evaluation of saponification value, iodine value and insoluble impurities in coconut oils from Jomoro District of the Western Region of Ghana. **Asian Journal of Agriculture and Food Sciences**, 3(5)..
- [68] Rezig, L., Chouaibi, M., Ojeda-Amador, R. M., Gomez-Alonso, S., Salvador, M. D., Fregapane, G., & Hamdi, S. (2018). Cucurbita maxima pumpkin seed oil: From the chemical properties to the different extracting techniques. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, 46(2), 679–686.
- [69] Duman, E., & Özcan, M. M. (2015). Physicochemical properties of caper species seed oils collected from two different harvest years. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 95(14), 2965-2972..
- [70] Sultana, B., Anwar, F., & Przybylski, R. (2007). Antioxidant activity of phenolic components present in barks of Azadirachta indica, Terminalia arjuna, Acacia nilotica, and Eugenia jambolana Lam. trees. **Food chemistry**, 104(3), 1106-1114..

- [71] Siddhuraju, P., & Becker, K. (2003). Antioxidant properties of various solvent extracts of total phenolic constituents from three different agroclimatic origins of drumstick tree (*Moringa oleifera* Lam.) leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51(8), 2144–2155.
- [72] Nawaz, H., Shad, M. A., Rehman, N., Andaleeb, H., & Ullah, N. (2020). Effect of solvent polarity on extraction yield and antioxidant properties of phytochemicals from bean (*Phaseolus vulgaris*) seeds. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, 56, e1712.
- [73] Hsu, B., Coupar, I. M., & Ng, K. (2006). Antioxidant activity of hot water extract from the fruit of the Doum palm, *Hyphaene thebaica*. **Food chemistry**, 98(2), 317-328..
- [74] Srbinoska, M., Hrabovski, N., Rafajlovska, V., & Sinadinović-Fišer, S. (2012). Characterization of the seed and seed extracts of the pumpkins *Cucurbita maxima* D. and *Cucurbita pepo* L. from Macedonia. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, 31(2), 207–214.
- [75] "Khant, R., Chaudhary, H., & Modi, N. R. (2021). Preliminary phytochemical screening, quantification of total phenols and flavonoids and antioxidant potentiality of *Capparis brevispina* DC leaf extract. **International Journal of Botany**, 6(4), 207-12."
- [76] Sun, T., & Ho, C. T. (2005). Antioxidant activities of buckwheat extracts. **Food chemistry**, 90(4), 743-749..
- [77] "Zhao, Y., Wu, Y., & Wang, M. (2015). Bioactive substances of plant origin 30. **Handbook of food chemistry**, 967, 967-1008."
- [78] Suffredini, I. B., Sader, H. S., Gonçalves, A. G., Reis, A. O., Gales, A. C., Varella, A. D., & Younes, R. N. (2004). Screening of antibacterial extracts from plants native to the Brazilian Amazon Rain Forest and Atlantic Forest. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, 37(3), 401–408.
- [79] "Abu-Shama, H. S. (2019). Effect of Caper (*Capparis spinosa*) Extracts as a Natural Antimicrobial Agent. **Journal of Food and Dairy Sciences**, 10(7), 209-216."
- [80] "Madan, V. K. (2017). Effect of extraction solvents on total phenolics and flavonoids contents of *Capparis deciduas* (Forsk.) Edgew flowers and its nutritional potential. **Open Access Journal of Medicinal and Aromatic Plants**, 8(2), 1-8."
- [81] Tlili, N., Mejri, H., Anouer, F., Saadaoui, E., Khaldi, A., & Nasri, N. (2015). Phenolic profile and antioxidant activity of *Capparis spinosa* seeds harvested from different wild habitats. **Industrial Crops and Products**, 76, 930-935..

- [82] Bodaghzadeh, A., Alirezalu, K., Amini, S., Alirezalu, A., Domínguez, R., & Lorenzo, J. M. (2021). Fatty acid composition, phytochemicals and antioxidant potential of *Capparis spinosa* sedes. **Grasas y Aceites**, 72(4), e430-e430..
- [83] Altemimi, A., Lakhssassi, N., Baharlouei, A., Watson, D. G., & Lightfoot, D. A. (2017). Phytochemicals: Extraction, isolation, and identification of bioactive compounds from plant extracts. **Plants**, 6(4), 42.
- [84] Baghiani, A., Ameni, D., Boumerfeg, S., Adjadj, M., Djarmouni, M., Charef, N., & Arrar, L. (2012). Studies of antioxidants and xanthine oxidase inhibitory potentials of root and aerial parts of medicinal plant *Capparis spinosa* L. **American Journal of Medicine and Medical Sciences**, 2(1), 25–32.
- [85] "Acar, M., Mettetal, J. T., & Van Oudenaarden, A. (2008). Stochastic switching as a survival strategy in fluctuating environments. **Nature genetics**, 40(4), 471-475."
- [86] Saadaoui, E., Guetat, A., Massoudi, C., Tlili, N., & Khaldi, A. (2015). *Capparis spinosa* L. in Tunisia: Ecological and agronomic aspects. **International Journal of Current Research and Academic Review**, 3(1), 315–327.
- [87] Saxena, S. N., Rathore, S. S., Diwakar, Y., Kakani, R. K., Kant, K., Dubey, P. N., & John, S. (2017). Genetic diversity in fatty acid composition and antioxidant capacity of *Nigella sativa* L. genotypes. **LWT - Food Science and Technology**, 78, 198–207.
- [88] "Noipa, T., Srijaranai, S., Tuntulani, T., & Ngeontae, W. (2011). New approach for evaluation of the antioxidant capacity based on scavenging DPPH free radical in micelle systems. **Food research international**, 44(3), 798-806."
- [89] "Li, J. W., Fan, L. P., Ding, S. D., & Ding, X. L. (2007). Nutritional composition of five cultivars of Chinese jujube. *Food chemistry*, 103(2), 454-460."
- [90] Allaith, A. A. A. (2016). Assessment of the antioxidant properties of the caper fruit (*Capparis spinosa* L.) from Bahrain. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 19, 1–7.
- [91] Almulaiky, Y. Q. (2025). Exploring the bioactive compounds in *Capparis spinosa*: Antioxidant activities and enzymatic assays. **Discover Plants**, 2(1), 1–12.
- [92] Kalantari, H., Foruozaandeh, H., Khodayar, M. J., Siahpoosh, A., Saki, N., & Kheradmand, P. (2018). Antioxidant and hepatoprotective effects of *Capparis spinosa* L. fractions and quercetin on tert-butyl hydroperoxide-induced acute liver damage in mice. **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, 8(3), 391–396.
- [93] Blasi, F., Rocchetti, G., Montesano, D., Lucini, L., Chiodelli, G., Ghisoni, S., & Cossignani, L. (2018). Changes in extra-virgin olive oil added with *Lycium barbarum*

- L. carotenoids during frying: Chemical analyses and metabolomic approach. **Food Research International**, 105, 507–516.
- [94] Agregán, R., Lorenzo, J. M., Munekata, P. E., Domínguez, R., Carballo, J., & Franco, D. (2017). Assessment of the antioxidant activity of *Bifurcaria bifurcata* aqueous extract on canola oil: Effect of extract concentration on the oxidation stability and volatile compounds. **Food Research International**, 99, 385–391.
- [95] Anwar, F., Jamil, A., Iqbal, S., & Sheikh, M. A. (2006). Antioxidant activity of various plant extracts under ambient and accelerated storage of sunflower oil. **Grasas y Aceites**, 57(2), 189-197..
- [96] Dobrzański, B., & Stępniewski, A. (2013). Physical properties of seeds in technological processes. **Advances in agrophysical research**, 11, 269-294..
- [97] Veronezi, C. M., & Jorge, N. (2012). Bioactive compounds in lipid fractions of pumpkin (*Cucurbita* sp) seeds for use in food. **Journal of food science**, 77(6), C653-C657..
- [98] Haciseferoğullari, H., Özcan, M. M., & Duman, E. (2011). Biochemical and technological properties of seeds and oils of *Capparis spinosa* and *Capparis ovata* plants growing wild in Turkey. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, 9(1), 190–196.
- [99] "Akgül, A., & Özcan, M. (1999). Some compositional characteristics of capers (*Capparis* spp.) seed and oil. **Grasas y Aceites**, 50(1), 49-52."
- [100] Tian, M., Bai, Y., Tian, H., & Zhao, X. (2023). The chemical composition and health-promoting benefits of vegetable oils—a review. **Molecules**, 28(17), 6393..
- [101] Duman, E., & Özcan, M. M. (2015). Physicochemical properties of caper species seed oils collected from two different harvest years. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 95(14), 2965-2972.
- [102] Tlili, N., Sakouhi, F., Elfalleh, W., Triki, S., & Khaldi, A. (2011). Fatty acids, total phenols and protein of caper, acacia, cactus and carob seeds. **Asiatic Journal of Biotechnology Resources**, 2(4), 384–390.
- [103] Harun, M. (2019). Fatty acid composition of sunflower in 31 inbreed and 28 hybrids. **Biomedical Journal of Scientific & Technical Research**, 16(3), 12032–12038.
- [104] Fan, H., Xia, S., Xiang, J., Li, Y., Ross, M. O., Lim, S. A., ... & Chen, J. (2023). Trans-vaccenic acid reprograms CD8⁺ T cells and anti-tumour immunity. **Nature**, 623(7989), 1034–1043.
- [105] Irnawati, I., Riyanto, S., Martono, S., Windarsih, A., & Rohman, A. (2022). Physicochemical properties and antioxidant activities of pumpkin seed oil as

- affected by different origins and extraction methods. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, 12(3), 108–114.
- [106] Erol, A. S., & Er, F. (2011). Composition and characteristics of some seed oils. **Asian Journal of Chemistry**, 23(4), 1851.
- [107] Jimenez-Lopez, C., Carpena, M., Lourenço-Lopes, C., Gallardo-Gomez, M., Lorenzo, J. M., Barba, F. J., ... & Simal-Gandara, J. (2020). Bioactive compounds and quality of extra virgin olive oil. **Foods**, 9(8), 1014.
- [108] Amoo, I. A., Eleyinmi, A. F., Ilelaboye, N. O. A., & Akoja, S. S. (2004). Characterisation of oil extracted from gourd (*Cucurbita maxima*) seed. **Journal of Food Agriculture and Environment**, 2, 38-39..
- [109] Mohamed Ahmed, I. A., Özcan, M. M., AlJuhaimi, F., Ghafoor, K., Babiker, E. E., Osman, M. A., & Alqah, H. A. (2021). Quality characteristics of caper seed oils—The impact of extraction: Soxhlet versus cold pressing. **Journal of Food Processing and Preservation**, 45(12), e16011.
- [110] Khalifa, A. H., Abdel-Rahman, E. A., Mohamed, S. A., & Al-Barbari, F. S. (2012). Characteristics of seeds and seed oils of some Egyptian pumpkin cultivars. **Journal of Food and Dairy Sciences**, 3(12), 681-697.
- [111] Poiana, M. A. (2012). Enhancing oxidative stability of sunflower oil during convective and microwave heating using grape seed extract. **International journal of molecular sciences**, 13(7), 9240-9259..
- [112] Bartosz, G. (Ed.). (2013). Food oxidants and antioxidants: Chemical, biological, and functional properties. **CRC Press**.
- [113] Al-Turky, H. M., Alhafez, M., & Ibrahim, B. (2024). The antioxidant capacity of pumpkin seed oil and its impact on the stability of heated sunflower oil. **Results in Chemistry**, 12, 101883..
- [114] Kontogianni, V. G., & Gerothanassis, I. P. (2022). Analytical and structural tools of lipid hydroperoxides: Present state and future perspectives. **Molecules**, 27(7), 2139..
- [115] Boujemaa, I., El Bernoussi, S., Harhar, H., & Tabyaoui, M. (2020). The influence of the species on the quality, chemical composition and antioxidant activity of pumpkin seed oil. **OCL**, 27, 40.
- [116] Abd-ElGhany, M. E., Ammar, M. S., & Hegazy, A. E. (2010). Use of olive waste cake extract as a natural antioxidant for improving the stability of heated sunflower oil. **World Applied Sciences Journal**, 11(1), 106-113..

المقالات المنشورة

Published articles

- دراسة تأثير قطبية المذيب على استخلاص المركبات الفينولية والنشاط المضاد للتأكسد في بذور القبار الشوكي *Capparis spinosa*. مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، تاريخ القبول 2025/8/4 م.
- تقييم النشاط المضاد للتأكسد لثلاثة مستخلصات من بذور القبار الشوكي *Capparis spinosa*. مجلة جامعة حمص للعلوم الأساسية، تاريخ القبول 2025 /9/16 م.

Abstract

Caper seeds (*Capparis spinosa*) are a rich source of natural antioxidants, in addition to being rich in proteins, fiber, and fats. In this research, seed extracts were prepared using several solvents (70% ethanol, 70% methanol, absolute ethanol, absolute methanol, distilled water, ethyl acetate). The oil was extracted using the cold-pressing and Soxhlet methods, with petroleum ether as the extraction solvent. Qualitative analysis of the active compounds was performed, and the total phenolic (TPC) and flavonoid (TFC) contents of the prepared extracts were determined. The antioxidant capacity was studied using DPPH and FRAB assays. Additionally, the unsaturated fatty acid contents in the seed oil extracts obtained using both the Soxhlet and cold-pressing methods were determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Finally, the effectiveness of the seed oil extracted by the Soxhlet method in protecting sunflower oil from oxidation was evaluated by adding different concentrations (200 ppm, 400 ppm, 600 ppm) of the extracted oil during heating for different time periods (15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, and 300 min). The study results showed that the seed extracts were rich in bioactive compounds, with the highest content of phenols and flavonoids found in the 70% ethanolic extract, at values of 194.48 ± 8.21 mg GAE/g and 59.37 ± 0.05 mg QE/g, respectively. The 70% ethanolic extract and absolute methanol showed similar activity in inhibiting DPPH free radicals, with IC₅₀ values of 0.39 mg/ml and 0.55 mg/ml, respectively. The 70% ethanolic extract also demonstrated superior efficiency in reducing ferric ions, with an IC₅₀ value of 0.32 ± 0.08 mg/ml. The GC-MS analysis of the seed oil revealed a high content of unsaturated fatty acids, reaching 84%. The results of this study confirmed that adding *C. spinosa* seed oil to sunflower oil delayed oil oxidation during heating at 185 °C.

Key words

Capparis spinosa, caper seeds, polyphenols, total flavonoids, antioxidant activity, chemical composition of seeds, physical and chemical properties.

Syrian Arab Republic
Damascus University
Faculty of Science
Department of Chemistry



Study of the antioxidant activity of aqueous and alcoholic extracts of Syrian *Capparis spinosa* seeds

A thesis prepared for the degree of Master of
Science in Chemistry

By:

Jihad Mohammad Mostafa Al-Jadaan

Main Supervisor

Prof. Dr. Basel Ahmed Ibrahim

Co-supervisor

Dr. Amina Mustafa Ibrahim

2026 م – 1447 هـ