الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
The people's Democratic Of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry Of Higher Education and scientific Research
جامعة قاصدي مرباح –ورقلة–
University Kasdi Merbah -Ouargla-
كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty Of Mathematics and sciences Matiarial
قسم الكيمياء
Chemistry Department

مذكرة مقدمة ضمن إستكمال متطلبات لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

التخصص: كيمياء المواد الطبيعية

من إعداد الطالبتين: دراجي فتيحة، كرامة رجاء

بعنوان:

دراسة نظرية حول تأثير طرق استخلاص الزيوت النباتية على تركيبها وفعاليتها

نوقشت علنا يوم: 2022/06/12

أمام لجنة المناقشة:

د.علاوي عبد الفتاح	أستاذ محاضر –أ– جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
د. نجيمي محمد السعيد	أستاذ محاضر –أ– جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
د. بن علي مصطفى	أستاذ محاضر –أ– جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مؤطرا

السنة الجامعية: 2022/2021

إهداء

أهدي حصاد تخرجي إلى من رباني على الشرف والفضيلة و أعانتني بالدعوات إلى أغلى إنسانة في هذه الوجود ***" أمي الحبيبة "*** *التي عملت بكد في سبيل نجاحي و سعادتي أدامك الله لي*

إلي من أفتخر بأبوته وحمل أسمه ***" أبي الغالي "*** *حفظك الله و أطال عمرك*

إلى روح جدي وجدتي الطاهرة رحمهما الله وأسكنهم فسيح جنانه

إلى من وهبتهم الحياة وكانوا مصدر أمل ونور ***اخوتي"*** *ابراهيم ، صالح لحاج ، حسين، مريم ، سهام ، فطيمة ، بلقاسم ، وليد " حفظكم الله لي ورعاكم*

الي كل عائلة دراجي و كافة اقربائي و إلى ***صديقاتي*** *ورفقاء دربي واخص بالذكر*

" رجاء كرامة "

إلى كل زميلاتي وزملائي طلبة ماستر دفعة 2022

فتيحة دراجي

إهداء

إلى قرة عيني وتاج رأسي الى والدي الكريمين أطال الله في عمرهما

إلى من كانوا لي زادا وعونا وسندا إلى إخوتي واخواتي

إلى جميع أفراد عائلتي الكبيرة، فرادا فردا

إلى جميع أصدقائي من قريب او بعيد إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة عملي

راجية من العليم القدير أن يجعلها خالصة لوجهه الكريم

كرامة رجاء

الشكر والعرفان

إن الشكر لله أولا و أخيرا ، الذي أنعم علينا بالتوفيق لإتمام هذا البحث و الذي نآمل أن نكون قد وفقنا لإتمام هذا الغرض الذي كان من أجله ونصلي نسلم على حبيبنا و قدوتنا خاتم النبيين و إمام الملرسلين سيدنا محمد الذي علمنا حب العلم و السعي لأجله.

لقد أنجزنا هذا البحث بجامعة قاصدي مرباح -ورقلة-،تحت إشراف الأستاذ ***<<دبن علي مصطفى >>*** *الذي له منا جزيل الشكر و التقدير و الاحترام و عظيم الامتنان على اقتراح موضوع المذكرة والاشراف عليها و على كل النصائح و التوجيهات القيمة و المساعدات و على مجهوده طوال مرحلة إنجاز هذا البحث ، فجعله الله في ميزان حسناته و أرجوا من المولى عز و جل أن يمده الصحة و العافية.*

كما نتوجه بشكرنا الجزيل إلى أساتذتنا ***<< نجيمي محمد السعيد >>*** *و* ***<< علاوي عبد الفتاح >>*** *في لجنة المناقشة لتفضلهم علينا بقبول مناقشة هذه المذكرة ، فهم أهل لسد خللها و تقويم نقصها و الإبانة عن مواقع النقص فيها، سائلين الله الكريم أن يجازيهم خيرا.*

فهرس المحتويات

الإهداء	
الشكر والعرفان	
قائمة الجداول	**I**
قائمة الأشكال	**III**
قائمة الرموز	**V**
الملخص	**VI**
المقدمة العامة	**1**
الجزء النظري	
الفصل الأول :عموميات حول الزيوت الثابتة	
I- مدخل	**4**
I-1 تعريف المواد الدسمة	**4**
I-2 تعريف الزيوت الثابتة	**5**
I-3 خصائص الزيوت النباتية	**5**
I-3-1 الخصائص الحسي	**5**
I-3-2 الخصائص الفيزيائية (طبيعية)	**5**
I-3-2-1 الكثافة النوعية (الوزن النوعي)	**6**
I-3-2-2 قرينة الإنكسار	**6**
I-3-3 الخصائص الكيميائية	**7**
I-3-3-1 قيمة الحموضة	**7**
I-3-3-2 الرقم اليودي	**7**
I-3-3-3 قيمة الأستر	**8**
I-3-3-4 قرينة التصبن	**8**
I-4 مكونات الزيوت النباتية	**10**
I-4-1 المركبات القابلة للتصبن	**10**
I-4-1-1 الجلسيريدات الثلاثية	**10**
I-4-1 -2 الأحماض الدهنية	**11**
I-4-1-2-1 تصنيف الأحماض الدهنية	**11**
I-4-2 المركبات الغيرقابلة للتصبن	**13**
I-4-2-1 المركبات الفينولية	**13**
I-4-2-2 الشموع	**14**

فهرس المحتويات

I-4-2-3 الستيرولات	**15**
I -4-2-4 الكحولات الأليفاتية و التربينات الثلاثية ثنائية الكحول	**17**
I-4-2-5 الفحوم الهيدروجينية	**17**
I-4-2-6 التوكوفييرولات و التوكوترنولات	**18**
I-4-2-7 الأصبغة	**19**
I-5 بعض الزيوت النباتية	**19**
I-6 الأهمية الأقتصادية للزيوت النباتية	**23**
I -7 فوائد و مخاطر الزيوت النباتية	**25**
I-7-1 فوائد الزيوت النباتية	**25**
I-7-2 مخاطر الزيوت النباتية	**26**
الفصل الثاني:عموميات حول الزيوت الأساسية	
II- مدخل	**28**
II-1 تعريف الزيت الأساسي العطري	**28**
II-2 أماكن تخزين الزيوت الأساسية وتواجدها في النباتات	**29**
II-3 طرق حفظ الزيوت الطيارة	**29**
II- 4 الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيوت الأساسية	**30**
II-4-1 الخصائص الكيميائية والفيزيائية	**30**
II-5 التركيب الكيميائي للزيوت الأساسية	**32**
II-5-1 المركبات التربينية Terpenes	**32**
II- 5-1-1 التربينات الأحادية Monoterpenes	**32**
II-5-1-2السسكوتربينات Sesquiterpenes	**33**
II-5-2 المركبات العطرية	**34**
II-5-3 مركبات من مصادر مختلفة	**34**
II-6 طرق فصل و تحليل الزيوت الأساسية	**35**
II-6-1 كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC	**35**
II-6-2 الكروماتوغرافيا الغازيةGC	**35**
II-6 -3 الدمج بين الكرو ماتوغرافيا الغازية والمطيافية الكتلية	**36**
II-7 النشاط البيولوجي للزيوت الأساسية	**36**
II-7-1 النشاطية ضد الجراثيم	**37**
II-7-2 النشاطية المضادة للالتهابات	**37**
II-7-3 النشاطية المسكنة للألم	**37**
II-8 استخداماتها	**37**

فهرس المحتويات

II–9 السمية	**38**
II–10 الإحصائيات العالمية في إنتاج الزيوت الأساسية	**38**
الفصل الثالث:طرق الاستخلاص	
III– طرق الاستخلاص	**41**
III–1 تعريف الاستخلاص	**41**
III– 2 استخلاص الزيوت	**41**
III –3 أهم أسس الاستخلاص	**42**
III –4 الطرق الكلاسيكية	**43**
III– 4–1 الاستخلاص بالتقطير	**43**
III–4–1–1 التقطير المائي(hydrodistilation)	**43**
III–4 –1–2 استخلاص بالجرف البخاري (entraînement à la vapeur d'eau)	**44**
III–4 –1 –3 الاستخلاص بواسطة الماء والبخار معا	**45**
III–4–2 الاستخلاص بواسطة المذيبات العضوية	**46**
III –4–2–1 استخلاص صلب – سائل	**46**
III–4–1–2–1 الاستخلاص بالنقع (extraction par macération)	**46**
III –4–1–2–1 المغلي (les décoctions)	**47**
III–4–1–2–3 النقيع (بالغلي) Les infusions	**47**
III–4–2–2 استخلاص سائل – سائل (الاستخلاص بالمذيبات)	**47**
III –4–2–2–1 شروط المذيب المستخدم	**48**
III –4–2–3 الاستخلاص بالتحلل الانزيمي	**50**
III–4–2–4 الاستخلاص بالضغط أو العصر (pressage)	**50**
III–4–2–5 طريقة الاستخلاص بالدهون على البارد(Enfleurage à froid)	**50**
III –4–2–6 طريقة الاستخلاص بالدهون على الساخن (Enfleurage à chaud)	**51**
III–4–2–7 الإستخلاص بسوكسلي (soxhlet)	**51**
III –4–2–8 الانتشار المائي hydrodiffusion	**52**
III –5 الطرق الحديثة للإستخلاص (Méthode innovantes)	**53**
III–5–1 الاستخلاص بالطور الصلب (SPE)	**53**
III–5–2 الاستخلاص بالسوائل الفوق الحرجة	**54**
III– 5 –3 الاستخلاص بإستخدام السوائل في حالتها الحرجة	**55**
III–5–4 الاستخلاص باستخدام CO2 في حالتها الحرجة	**56**
III–5 –5 الاستخلاص بالميكروويف	**56**
III–5-6 الاستخلاص بواسطة الميكروويف دون استخدام المذيب SFME	**57**
III-5-7الاستخلاص بواسطة الميكروويف باستخدام الانتشار المائي والجاذبية MHG	**58**

فهرس المحتويات

III –5 –8 الاستخلاص بالتقطير بالبخار بواسطة المايكرويف دون استخدام المذيب MASD	**59**
III–5–9 تقطير المياه بمساعدة المايكروويف MAHD	**59**
III–5–10 الاستخلاص بإستخدام الأمواج الفوق الصوتية	**60**
الفصل الرابع: مناقشة دراسات تأثير طرق الاستخلاص على جودة الزيوت	
IV– توطئة	**62**
IV–1 الدراسة رقم 1	**62**
IV–2 الدراسة رقم 2	**67**
IV–3 الدراسة رقم3	**69**
IV–4 الدراسة رقم4	**72**
IV–5 الدراسة رقم5	**76**
IV–6 الدراسة رقم6	**84**
IV–7 الدراسة رقم7	**86**
IV–8 الدراسة رقم8	**91**
IV–9 الدراسة رقم9	**97**
الخلاصة	**109**
المراجع والمصادر	**111**

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	رقم الصفحة
الجزء النظري		
الفصل الأول		
1.I	الثوابت الفيزيائية و الكيميائية لزيوت معروفة	**10**
2.I	نسبة الستيرولات في بعض الزيوت المعروفة	**17**
3.I	نسبة التوكوفيرولات في بعض الزيوت المعروفة	**19**
4.I	الإنتاج العالمي من المحاصيل الزيتية الرئيسية	**24**
الفصل الثاني		
1.II	الإنتاج السنوي للزيوت العطرية لبعض دول العالم	**39**
الفصل الثالث		
1.III	المعايير المطبقة في عمليات الاستخلاص	**42**
2.III	شروط اختيار المذيب	**49**
الفصل الرابع		
1.IV	تأثير طرق الاستحلاص على مردود زيت النعناع *Menthaspicata*	**63**
2.IV	تأثير طرق الاستخلاص على مكونات الزيت الأساسي*Menthaspicata*	**63**
3.IV	نسبة مردود الزيت و عدد مكونات الزيت المستخلص *Menthaspicata*	**66**
4.IV	محتوى فيتوسترول في بذور الكرز	**67**
5.IV	نسبة الأحماض الدهنية لزيت بذور الكرز	**67**
6.IV	تأثير طرق الاستخلاص على مردود الزيت الاساسي *Trichodesma africanum*	**69**
7.IV	نشاط مضاد للأكسدة باستخدام ترولكس كمكافئ قياسي	**70**
8.IV	طرق استخلاص زيت بذور الشمام وشروط كل طريقة	**72**
9.IV	تأثير طرق الاستخلاص على مردود و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية من زيت بذور الشمام	**73**
10.IV	تكوين الأحماض الدهنية لزيوت بذور الشمام	**74**
11.IV	تأثير طرق الاستخلاص على بعض معايير جودة زيت زيتون	**77**
12.IV	تأثير طرق الاستخلاص على بعض مركبات مضادات الأكسدة لزيت الزيتون	**79**
13.IV	تأثير طرق الاستخلاص على الاحماض الدهنية	**81**

14.IV	تأثير أنظمة الاستخلاص على الثبات التأكسدي والنشاط المضاد للأكسدة لزيت الزيتون	**82**
15.IV	مردود ومكونات الزيت العطري النعناع *Mentha arvensis* المستخلص بتقنيات مختلفة	**84**
16.IV	تأثير طرق الاستخلاص على خصائص زيت الورد *Rosa centifolia*	**86**
17.IV	دراسة تأثير طرق الاستخلاص على مردود الزيت العطري لأربع أنواع من الورد ROSA	**87**
18.IV	المكونات المختلفة للزيت العطري المستخلص بواسطة n-hexane لأنواع الورد الأربعة بإستخدام كروماتوغرافيا الغاز	**88**
19.IV	المكونات المختلفة للزيت العطري المستخلص بواسطة ether لأنواع الورد الأربعة	**89**
20.IV	المظهر الفيزيائي للزيت M.alba	**92**
21.IV	التركيب الكيميائي لزيت الزهرة M.alba المستخلص بواسطة طريقة الاستخلاص بالدهون ،بواسطة المذيب الهكسان ،التقطير البخاري	**93**
22.IV	التركيب الكيميائي للزيت العطري لبذور الكزبرة بطريقة الجرف ببخار الماء	**98**
23.IV	التركيب الكيميائي للزيت العطري لنبات الكزبرة المستخلص بواسطة جهاز كلفنجر	**100**
24.IV	التركيب الكيميائي للزيت العطري المستخلص بواسطة الميكروويف MAHD	**102**
25.IV	التركيب الكيميائي للزيت العطري المستخلص بواسطة المايكرويف SFME	**104**
26.IV	مقارنة بين تأثير طرائق الاستخلاص على تركيب الزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة	**106**

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الجزء النظري	
	الفصل الأول	
1.I	يوضح بعض نواتج تحلل الجليسريدات الثلاثية	**11**
2.I	بعض الأحماض الفينولية	**14**
3.I	بعض الكحولات الفينولية	**14**
4.I	بنية الشموع	**15**
5.I	نواة cyclopentanoperhyrophenanthrene	**15**
6.I	بنية الكولسترول	**16**
7.I	كحولات ثلاثية التربين	**17**
8.I	بنية توكوفيرول	**18**
9.I	بنية توكوترينول	**18**
10.I	بنية أحد الكاروتينات β-carotene	**19**
11.I	بذور و زيت فول الصويا	**20**
12.I	بذور و زيت عباد الشمس	**20**
13.I	بذور و زيت الحبة السوداء	**21**
14.I	ثمار الزيتون و زيت الزيتون	**22**
15.I	بذور و زيت الحلبة	**23**
16.I	بذور و زيت السلجم	**23**
	الفصل الثاني	
1.II	امثلة لبعض الزيوت العطرية	**29**
2.II	جزيئة Isoprène C_5H_6	**32**
3.II	بعض المركبات الزيتية تنتمي لمجموعة Monoterpenes و sesquiterpenes	**33**
4.II	أمثلة لمركبات Phenylpropanoids من نوع (C_6–C_1)	**34**

5.II	توضيح لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	**35**
6.II	جهاز الكروماتوغرافيا الغازية	**36**
الفصل الثالث		
1.III	جهاز clevenger المستخدم في عملية التقطير المائي	**44**
2.III	الجهاز المستخدم في التقطير البخاري	**45**
3.III	التقطير بواسطة الماء و البخار معا	**46**
4.III	مراحل الاستخلاص سائل–سائل	**48**
5.III	الاستخلاص بالضغط	**50**
6.III	الاستخلاص بالدهون على البارد	**51**
7.III	الجهاز المستخدم في الاستخلاص بسوكسلي	**52**
8.III	الاستخلاص بالانتشار المائي	**52**
9.III	مراحل الاستخلاص الطور الصلب	**53**
10.III	الاستخلاص بالسوائل فوق الحرجة	**55**
11.III	مخطط جهاز الاستخلاص بالسوائل في حالتها دون الحرجة	**56**
12.III	ترددالأمواج المايكروووية	**57**
13.III	الاستخلاص بواسطة SFME	**58**
14.III	الاستخلاص بواسطةMHG	**58**
15.III	الاستخلاص بواسطة MASD	**59**
16.III	الاستخلاص بواسطة الأمواج الفوق صوتية	**60**
الفصل الرابع		
1.IV	عينات زيت زهور M.alba المستخلصة بثلاث طرق مختلفة للاستخلاص	**92**
2.IV	مقارنة مردود الزيت العطري المستخلص من نبات الكزبرة بالطرائق السابقة	**107**
3.IV	مقارنة نسبة اللينالول في الزيت العطري المستخلص بالطرائق السابقة	**107**
4.IV	مقارنة نسبة المكونات الأوكسجينية والهيدروكربونية في الزيت العطري المستخلص بالطرائق السابقة	**108**

قائمة الرموز

الرمز	الشرح
$+ABTS$	2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6- sulphonic acid
AFNOR	الجمعية الفرنسية للمعايير
Atm	وحدة قياس الضغط
C°	درجة مؤوية
CAGR	معدل النمو السنوي المركب
CAMD	الهواء المضغوط
Cl	الكلور
CO2	ثاني أكسيد الكربون
CPG	كروماتوغارفيا الغاز
DPPH	2.2'diphènyl1picrylhydrazyl
EVOO	زيت زيتون بكر ممتاز
F	الفلور
GCMS	كروماتوغارفيا الغاز ومطيافية الكتلة
H	الهيدروجين
%I	نسبة التثبيط
IC_{50}	كمية مضادات الأكسدة لتثبيط 50 % من الجذر الحر DPPH
LTC	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
MAHD	تقنية التقطير المائي عن طريق تسخين الميكروويف
MHG	الاستخلاص بواسطة المايكروويف باسخدام الانتشار المائي والجاذبية
MF	فلتر دقية
N	نيتروجين
P	مؤشر الضغط
RP	منظم الضغط
SFE	الاستخلاص بواسطة السوائل فوق الحرجة
SFME	الاستخلاص بواسطة المايكروويف دون استخدام المذيب
TI	مؤشر الحرارة
TOTAL SFA	الاحماض الدهنية المشبعة
TOTAL USFA	الاحماض الدهنية غير مشبعة
VOO	زيت الزيتون البكر
WI	مبرد للماء الداخل
WO	مبرد للماء الخارجي

ملخص

هدفت هذه الدراسة المنهجية لتقيم ما ورد في الدراسات السابقة بخصوص دراسة تأثير طرق استخلاص الزيوت النباتية على تركيبها وفعاليتها، حيث تم الإعتماد في الدراسة على إختيار 09 مقالات بشكل عشوائي في حدود السنوات من 2007 إلى 2022 والتي تم تصنيفها حسب عام نشرها وترجمتها ومناقشة نتائجها . وجد من خلال هذه الدراسة ماهية الأسباب التي تجعل الباحث يختار الطريقة المثلى للإستخلاص والتي أدلت على أن الطرق الحديثة هي الأرجح مثل الاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية، الاستخلاص بالميكروويف ، الاستخلاص بالموائع فوق الحرجة إلا انها اقل استعمالا نظرا لتكلفتها الباهضة .

الكلمات المفتاحية: الزيوت ، الفعالية ، طرق الاستخلاص ، مكونات الزيوت

Abstract :

This systematic study aimed to evaluate what was mentioned in previous studies regarding the study of the effect of methods of extracting oils for some plants on their composition and effectiveness. The study relied on randomly selecting 09 articles within the years from 2007 to 2022, which were classified according to the year of publication, translation and discussion of their results. It was found through this study what are the reasons that make the researcher choose the optimal method of extraction, which indicated that modern methods are more likely, such as ultrasonic extraction, microwave extraction, supercritical fluid extraction, but they are less used due to their high cost.

Key words: oils, efficacy, extraction methods, components of oils.

المقدمة العامة

مقدمة عامة:

جعل الله سبحانه وتعالى النبات غذاء أساسيا لا نستغني عنه في الحياة، فقد أوجد منه الداء والدواء و أعطى الحيوان الذي لا يعقل ولا يفكر غريزة الاهتداء إلى نوع النبات الذي يشفيه من مرضه وترك للإنسان العاقل أن يهتدي إلى النباتات الشافية بالدراسة والتجارب والاستنتاج.

تعتبر النباتات الطبية والعطرية من المحاصيل غير التقليدية استخدمها الإنسان على مر العصور في أغراض شتى فتارة كتوابل عند طهي الأطعمة وأخرى كدواء.

وفي العصور الوسطى والحديثة ظهر جليا مدى أهمية النباتات الطبية والعطرية في علاج الكثير من الأمراض التي تصيب الإنسان كما تدخل في كثير من الصناعات الغذائية كمواد حافظة ومكسبات للطعم وفاتحة للشهية وكذا يتم استهلاكها على هيئة مشروبات منشطة أو ملطفة [2،1]

وإذا نظرنا إلى تطور العلوم الطبيعية والصحية عند تلك الحضارات لوجدنا أن الأدوية والعقاقير النباتية الطبيعية والمستخرجة من النباتات والأعشاب، أو استعمال الأعشاب بحد ذاتها، كانت الوسيلة الوحيدة لمعالجة الاضطرابات المختلفة وبنجاح يكاد يكون تاما. وما زالت بعض تلك الوسائل تستعمل في الكثير من البلدان النامية وحتى المتقدمة إلى يومنا هذا.

في السنوات الأخيرة بلغ علم العقاقير والصيدلة قدرا كبيرا من العلم و التطور في مجال تصنيع الأدوية كيميائيا ، وهذا في سبيل إيجاد الدواء لكل داء، ولقد شملت أبحاثهم شتى أنواع الأمراض البسيط منها والخبيث على السواء ، وبالرغم من هذه النجاحات العظيمة في مجال إنتاج الأدوية إلا أنها لا تخلو من نفحات السم القاتلة، والتي تترك بالجسم أثارها الضارة باقية فيه لتتضح أثارها إن عاجلا أو أجلا.

فإذا أردنا الحفاظ على صحتنا وتجنب الكثير من الأمراض العصرية المميتة، يتوجب على البشرية

جمعاء أن تعود إلى الطبيعة التي هي مصدر حياتنا، فكلما ابتعد الإنسان عن الطبيعة وكلما تسبب في فقدان التوازن فيها، ازدادت الأمراض الغريبة التي لم تكن في الأزمنة الغابرة، حيث تعتبر النباتات فريدة في خصائصها البيولوجية [3] ، حيث يمكننا استخلاص منها زيوت فعالة، منها الزيوت الثابتة والزيوت الأساسية التي تتعدد طرق استخلاصها بين الطرق التقليدية والطرق الحديثة .

شملت هذه المذكرة جزء نظري يحتوي الجزء النظري على ثلاثة فصول ودراسات سابقة وهي كالتالي:

الفصل الأول : يتناول الفصل الأول الزيوت الثابتة ، خصائصها الفيزيائية والكيميائية ، مكوناتها، و تطرقنا لفوائد ومخاطر الزيوت الثابتة والأهمية الاقتصادية لها.

الفصل الثاني: يتناول الفصل الثاني الزيوت الأساسية وطرق حفظها وخصائصها كما تطرقنا أيضا الى الشاط البيولوجي والاحصائيات العالمية لانتاج الزيوت الاساسية .

الفصل الثالث: تطرقنا في هذا الفصل الى طرق الاستخلاص الحديثة والكلاسيكية لاستخلاص الزيوت

أما جزء الدراسات السابقة يدرس النتائج والمناقشة. حيث شمل 9 درسات، و ننهي عملنا بخلاصة عامة، وبهذا نكون قد أجبنا عن السؤال المطروح:

ما هي الطرق المثلى للاستخلاص زيوت نباتية عالية الجودة و ذات مردود وفير وما تأثير هاته الطرق على تركيبها وفعاليتها ؟

الفصل الأول

عموميات حول الزيوت الثابتة

I- مدخل

تعتبر المملكة النباتية هي المصدر الأساسي و الرئيسي لإمداد الانسان بالزيوت و الدهون فنجد أن مايقارب من 70% من الزيوت والدهون الغذائية تنتج من أصل نباتي بينما 30% الباقية تستخرج من أصل حيواني أي من المملكة الحيوانية. وتوجد الزيوت والدهون غالبا في بذور النباتات وثمارها كما توجد بنسبة بسيطة في الجذور والسيقان والأوراق . تعتبر النابانات الحقلية أكبر مصدر للزيوت ومن أمثلتها زهرة الشمس ، الفول السوداني، فول الصويا السمسم ، الخروع.

كما تعتبر النباتات المعمرة المصدر الثاني للزيوت النباتية مثل الزيتون ، نخيل الزيت ، جوز الهند وهناك مصادر أخرى للزيوت النباتية حيث تؤخذ كناتج إضافي مثل استخراج الزيت من بذورمحاصيل الألياف كالقطن والكتان أو محاصيل الحبوب مثل استخراج الزيت من جنين الذرة والأرز[4].

I-1 تعريف المواد الدسمة

هي مجموعة واسعة من المركبات غير المتجانسة والتي تختلف من حيث طبيعتها وتعتبر كمكونات أساسية للزيوت والشحوم ،لها دور رئيسي في غذاء الإنسان، ليس فقط لإرتفاع قيمتها الطاقوية (9 كيلوكالوري/غ) بل أيضا لدورها كعناصر بنائية وتظيمية مثل : الفيتامينD والفيتامين E والهرمونات الستيرويدية وقد سبق تحضير المواد الدسمة بفصل الجزء الدهني من الأغدية الطبيعية (الحليب، اللحم البذور الزيتية)[5].

حسب الأصل يوجد نوعان من المواد الدسمة :

- المواد الدسمة ذات الأصل الحيواني:
  - دهون ألبان الحيوانات المجترة(الزبدة)
  - الشحوم: الثور ،العجل ، الخروف ، الماعز ، الحصان ،الخنزير
  - زيوت الحيوانات البحرية
- المواد الدسمة ذات الأصل نباتي :مثل:

–الحبوب الزيتية (السلجم ، الذرة، القطن...) لب بعض الفواكه الزيتية (فاكهة الزيتون ، البلح)

تصنف هذه الزيوت حسب محتواها من الماء مثل :

–المواد الدسمة المجففة : زيت الكتان، زيت خشب الصين وزيت عباد الشمس .

– المواد الدسمة النصف المجففة : زيت القطن ، زيت الجلجلان، زيت الذرة ، زيت الصوجا وزيت السلجم [5] .

I-2 تعريف الزيوت الثابتة

الزيت النباتي الثابت هو سائل أقل كثافة من الماء لا يمتزج معها غالبا بدون اضافة مواد وسيطة أغلبها كيميائية وقليل من تلك المواد الوسيطة مصدرها نباتي . وهي مركبات ذات تركيب جزيئي ثابت لا تتطاير عند درجة حرارة الغرفة كما أنها لا تتطاير مع بخار الماء وتتكون من مجموعة من الأحماض الدهنية غير المشبعة مثل حمض الأوليك وحمض الليونيك وغيرها من الأحماض الدهنية ، وتوجد هذه الزيوت في بذور أنواع كثيرة من النباتات مثل الخروع الكتان السمسم المورينجا ...الخ [6]

I-3 خصائص الزيوت النباتية

وتقسم إلى ثلاث خصائص وهي كالتالي [7]:

I -3-1 الخصائص الحسية:

الخصائص الحسية لجميع الزيوت والدهون تشمل مايلي :

اللون، الصفاء، اللزوجة ، القوام ، البناء البلوري ، الإحساس الفمي

أما العوامل العديدة التي تؤثر في الخواص الحسية للزيوت والدهون فتشمل :

مصدر الزيتون والدهون ، طريقة التشغيل ، درجة الحرارة ، الضوء ، التخزين

لكل زيت في صورته الخام قبل إخضاعه للتشغيل نكهة تميزه . ويصعب وصف نكهات بعض الزيوت إلا أنها مختلفة بشكل واضح . وكل ما يحتاجه الإنسان هو شم الزيوت فقط لكي يتعرف على الإختلاف [7]

I-3-2 الخصائص الفيزيائية (الطبيعية):

تحدد الثوابت الطبيعية نوع الزيت ودرجة نقاوته ، ونظرا لأن الزيوت لاتعتبر طبيعيا مواد متجانسة لاحتوائها على العديد من الأحماض الدهنية والجليسيريدات الثلاثية فأنها تكون دائما في حدود معينة وليست رقما ثابتا ولكنها على أي حال تسمى ثوابت الزيوت [8] ومن الثوابت الفيزيائية مايلي :

I -3-2-1 الكثافة النوعية (الوزن النوعي)

تعرف بأنها النسبة بين وزن حجم معين من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة (أو عند درجة حرارة 15.5°C)أو (عند درجة حرارة20°C).

ومن معرفة قيمة الكثافة يمكن تقدير ما يلي :

- درجة نقاوة الزيت أو الدهن .
- حساب وزن الزيت في الأوعية المعروفة الحجم .

نستخدم العلاقة التالية :

$$d_4^{20} = d_4^t + (\theta - 20) \times 0.00068$$

d_4^{20}: الكثافة عند20 °C ,

d_4^t:الكثافة عند درجة حرارة المخبر،

θ: درجة حرارة المخبر،

0.00068: معامل تغييرالكثافة عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1 درجة مئوية.

I -3-2-2 قرينة الإنكسار η_D^{20}

يسمى أيضا معامل الإنكسار indice de réfraction وهو النسبة بين جيب زاوية السقوط وجيب زاوية الانكسار عندما يمر شعاع ضوئي لموجة طولها589.3nmمن الهواءإلى الزيت عند درجة حرارة معينة. وتقدر (قرينة) معامل الإنكسار مقياس قرينة الإنكسار(réfractomètre)حيث يمكن قراءة قرينة الانكسار مباشرة عند وضع عينة من السائل بين صفيحتين مصنوعتين من الزجاج .في حالة إستخدام درجة حرارة θ أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية :

$$\eta_D^{20} = \eta_\theta^D + (\theta - 20) \times 0.0035$$

η_D^{20}:قرينة الإنكسار عند20 °C،

η_θ^D: قرينة الإنكسار عند درجة حرارة المخبر ،

θ: درجة حرارة المخبر،

D : شعاع الصوديوم (لون أصفر/ برتقالي) ذات طول الموجة 589 nm

0.0035: معامل تغير قرينة الإنكسار عند تغيير درجة حرارة بمقدار 1 درجة ،

I -3-3 الخصائص الكيميائية

I -3-3-1 قيمة الحموضة

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في واحد غرام من الزيت أو الدهن ، وهو يعطي فكرة عن نسبة الأحماض الدهنية الحرة ومعرفة مدى تحلل الغلسريدات الموجودة في الزيت ويعطي هذا التقدير بصفة عامة دليل على صلاحية الزيوت للأكل .

يتم تعيين رقم الحموضة عمليا وفق معيار (ANFOR NFT 60-204).[8] ويحسب قيمة الحموضة من القاعدة التالية:

$$IA=\frac{V\times 56.1}{m}$$

IA: قيمة الحموضة

V:هو حجم محلول هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم للمعايرة بالمليمتر

N: عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ،

m: كتلة عينة الزيت بالغرام ،

56.1: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم .

I -3-3-2 الرقم اليودي

هو عدد غرامات اليود(أو الهالوجين المكافئ)الممتص بواسطة 100 غرام من الزيت أو الدهن، و هو يقيس في الواقع عدد الروابط المزدوجة الموجودة و التي تدل على درجة عدم التشبع و يجرى الاختبار بطريقتين هما:

- ✓ طريقة ويجس Wij's ويستخدم فيها محلول أحادي كلوريد اليود (ICl)
- ✓ طريقةهانس Hanus ويستخدم فيها محلول أحاديبروميداليود (IBr)

كلما زادت قيمة قرينة اليود دلت على زيادة عدد الروابط المزدوجة و بالتالي دل ذلك على زيادة

عدم التشبع ويعني ذلك أن المادة الدهنية تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة أو أن الزيت سائل في درجة حرارة الغرفة.

ويكون الزيت جاف عند رقم يودي أكبرمن 130 ونصف جاف عند رقم يودي90 –130

وغير جاف عند رقم يودي أقل من90 .

وعمليا يحسب رقم اليود وفق معيار(AFNOR NF T 60–203)

تحسب الرقم اليودي من العلاقة:

$$II=\frac{(N_0V_0-N_1V_1)\times 12.69}{m}$$

II: الرقم اليودي ،

N_0:عيارية محلولwji's

V_0:حجم محلولwji'sبالمليمتر،

N_1:عيارية ثيوسلفات الصوديوم،

V_1: حجم ثيوسلفات الصوديوم بالمليمتر،

m: كتلة عينة الزيت بالغرام،

I –3–3–3 قيمة الأستر

تعرف على أنها عدد مليغرامات هيدروكسيدالبوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت المتعادل(أي الجليسريد الثلاثي)الخالي من الأحماض الدهنية. تحسب قيمة الأستر من العلاقة:

$$IE = IS - IA$$

حيث أن:

IE:قيمة الأستر،

IS : قيمة التصبن،

IA:قيمة الحموضة،

I –3–3–4 قرينة التصبن

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت أو الدهن ويمكن التنبؤ من خلاله على الكتلة الجزيئية المتوسطة للجليسريد الثلاثي ، و كذلك الكتلة الجزيئية

المتوسطة للأحماض الدهنية التي تحويها الزيوت، كما يعطينا معلومات عن طول السلسلة الكربونية للأحماض الدهنية

يتم تعيين رقم التصبن للزيوت عمليا وفق معيار(AFNOR NF T 60- 206)[8]

$$Is = \frac{(V_0 - V) \times N \times 56.1}{m}$$

حيث أن:

IS: رقم التصبن،

V_0: حجم HCl مستعمل في تجربة المقارنة بالمليلتر(بدون استعمال الزيت)،

N:عيارية المحلولHCl،

V::حجم HCl بالمليلتر اللازم لتعديل المحلول الصابوني،

m: كتلة عينة الزيت بالغرام،

56.1:الوزن الجزئي لهيدروكسيد البوتاسيوم ،

من خلال قيمة قرينة التصبن يمكن استنتاج قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية M_{moy}^{TG} حسب العلاقة التالية :

$$M_{moy}^{TG} = \frac{3 \times 56110}{IS}$$

و كذلك قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للجلسيريدات الثلاثية M_{moy}^{TG} حسب العلاقة التالية :

$$M_{MOY}^{AG} = \frac{M_{moy}^{TG} - 38}{3}$$

جدول1.I: يمثل بعض الثوابت الفيزيائية والكيميائية لزيوت معروفة**[9]**

الزيت أو الدهن	رقم اليود	رقم التصبن	معامل الانكسار(25 °م)	الكثافة النوعية(25 °م)
جوز الهند	10.5-7.5	264-250	1.45-1.448(40 °م)	0.919-0.917
الذرة	128-103	193-187	1.474-1.470	0.920-0.915
القطن	113-99	198-189	1.472-1.463	0918-0.916
الكتان	204-170	196-188	1.482-1.477	0.936-0931
الزيتون	88-80	196-188	1.468-1.466	0.915-0.909
النخيل	54-44	205-195	1.456-1.453	0.901-0.898 (37.8 °م)
فول الصويا	141-120	195-188	1.475-1.471	0.921-0.917
عباد الشمس	136-125	194-188	1.475-1.471	0.919-0.915

I-4 مكونات الزيوت النباتية

تتكون الزيوت من مجموعتين من المركبات:

1-المجموعة الأولى: و تدعى بالمركبات الرئيسية و هي قابلة للتصبن، وتمثل حوالي 98% من التركيب الكيميائي للزيت، و تضم الغليسيريدات الثلاثية و الأحماض الدسمة.

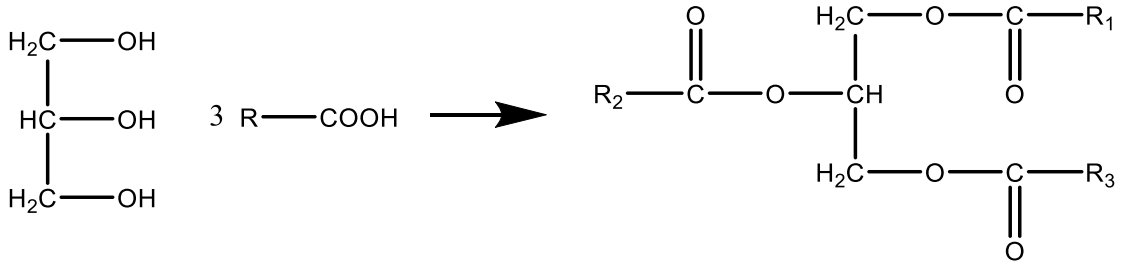
2-المجموعة الثانية: و تدعى بالمركبات الثانوية و هي غير قابلة لللتصبن، وتمثل حوالي 2% من التركيب الكيميائي للزيت، و تضم الفينولات و الستيرولات و الهيدروكربونات و الكحولات الأليفاتية و التربينية و التوكوفيرولات و أصباغ و المركبات العطرية الطيارة[10].

I-4- 1 المركبات القابلة للتصبن

I-4- 1-1 الجليسيريدات الثلاثية

يطلق اسم الجليسيريدات على الأسترات العامة أو الناقصة للجلسيرول والحموض الدهنية وتتميز حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل المؤسترة ، الجليسيريدات الأحادية والثنائية والثلاثية ، ففي حالة كان الإرتباط من حمض دسم واحد سميت جليسيريدات أحادية أما إذا كان الإرتباط مع حمضين سميت جليسريدات ثنائية وفي حالة كان الإرتباط مع ثلاثة حموض سميت جلسريدات ثلاثية، و تعتبر

الجليسيريدات الثلاثية المكون الرئيسي للدهون والزيوت وتصل نسبتها من 95% إلى 97% في الدهون النباتية . أما المكونات المتبقية فهي عبارة عن مواد مصاحبة للدهون تعرف بالمركبات اللاجليسريدية. تكون آلية تشكل الجليسريدات معقدة أي أنها تتم على عدة مراحل [11]، ويمكن أن نعبر عن تفاعل تكون الجليسريد الثلاثي بالمعادلة الإجمالية التالية :



جليسرول أحماض دهنية جليسريد ثلاثي

الجليسريدات الأحادية و الثنائية :

3،1 ثنائي جليسرول 2- أحادي جليسرول

شكل1.I : يوضح بعض نواتج تحلل الجليسريدات الثلاثية

I-4- 1-2 الأحماض الدهنية

وهي عبارة عن مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيلسة ، ويبلغ عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية فيها من 2-30 ذرة كربون وتحتوي الأحماض الدهنية في الطبيعة غالبا على 4-20ذرة كربون ، وتتكون من عدد زوجي من ذرات الكربون وتتواجد في صورة أسترات مع الجليسرول أو الكحولات الاخرى[9] .

I-4- 1-2 -1-1 تصنيف الأحماض الدهنية

وتعد معظم الأحماض الدهنية أحادية الكربوكسيل غير متفرعة وتتفاوت في الطول ودرجة التشبع أو عدم التشبع وهناك عدد محدود من الأحماض الدهنية المحتوية على مجاميع حلقية ومجاميع

هيدروكسيل وسلاسل متفرعة و بناء على ذلك يمكن تقسيم الأحماض الدهنية الى أقسام تبعا لتركيبها مشبعة و غير مشبعة ومحتوية على هيدروكسيل و سلاسل متفرعة وبناء على ذلك يمكن تقسيم الأحماض الدهنية الى أقسام تبعا لتركيبها مشبعة وغير مشبعة ومحتوية على الهيدروكسيل وأحماض حلقية [9].

أحماض دهنية مشبعة :ورمزها العام $C_nH_{2n}O_2$

وتحتوي على روابط أحادية فقط بين ذرات الكربون، وترتفع درجة انصهار الأحماض الدهنية المشبعة بزيادة طول السلسلة ، وابتداء من حمض اللوريك C_{12} الى ما هو أطول من ذلك في سلسلة الكربون تكون صلبة في درجة حرارة الغرفة و أهمها [9]:

كابريك	Caprique	C_{10} :0	$CH_3-(CH_2)_8-COOH$
لوريك	Laurique	C_{12} :0	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$
ميرستيك	Myristique	C_{14} :0	$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$
بالميتيك	Palmitique	C_{16} :0	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$
ستياريك	Stéarique	C_{18} :0	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
أراشيديك	Arachidique	C_{20} :0	$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$
بيهينيك	Behenique	C_{22} :0	$CH_3-(CH2)_{20}-COOH$

يشير الرقم الأول في الرمز (14:0) C إلى عدد ذرات الكربون في الحمض أما الرقم الثاني فيدل على عدد الروابط المضاعفة.[10]

أحماض دهنية غير مشبعة: و تحتوي على رابطة ثنائية واحدة أو أكثر[9] وتنقسم إلى

أ)- أحادية عدم التشبع : ورمزها العام $C_nH_{2n}O_2$

وهي الأحماض التي تحتوي على رابطة ثنائية واحدة.

لورولييك	Lorléique	C_{12} :0	$C_{11}H_{21}COOH$
ميرستولييك	Myristoléique	C_{14} :0	$C_{13}H_{25}COOH$
بالميتولييك	palmitoléique	C_{16} :0	$C_{15}H_{29}COOH$
أولييك	Oléique	C_{18} :0	$C_{17}H_{33}COOH$

ب) ثنائية عدم التشبع :ورمزها $C_nH_{2n-4}O_2$

..وهي الأحماض التي تحتوي على رابطتين ثنائيتين.

لينولييك Linoléinique C_{18} :2 $C_{17}H_{31}COOH$

ج) عديمة عدم التشبع : وهي الأحماض التي تحتوي على أكثر من رابطتيين ثنائيتين

لينولينيك Linoléinique C_{18} :3 $C_{17}H_{29}COOH$

اراشيدونيك Arachidonique C_{20} :4 $C_{19}H_{31}COOH$

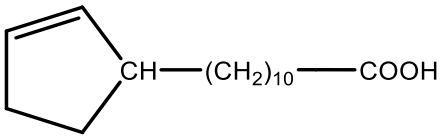
أحماض دهنية هيدروكسيلة :و هي الأحماض التي تحتوي على وظيفة هيدروكسيلية أو أكثر.

حمض ريسينولييك Hydnocqrpique $CH_3-(CH_2)_5-CH(OH)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH$

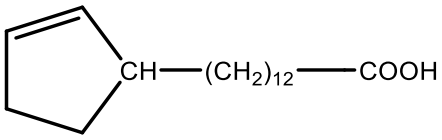
حمض سيربرونيك Cerpronique $CH_3-(CH_2)_{21}-CH(OH)-COOH$

أحماض دهنية حلقية: و هي الأحماض الدهنية التي تحتوي في هيكلها الكربوني عل حلقة[9].

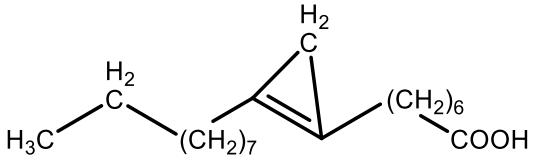
حمض هيدنوكاربيكHydnocarpique



حمض كاولمووجريك Caolmogrique



حمض مالفاليك Malvalique

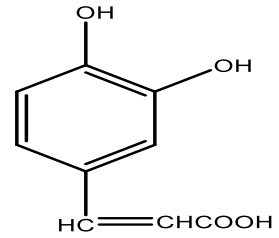


I-4-2 المركبات الغير قابلة للتصبن:

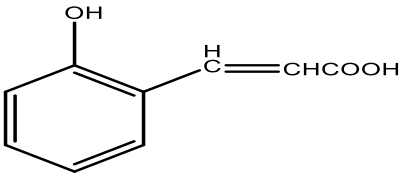
I-4-2 -1 المركبات الفينولية

تنتشر هذه المركبات بشكل واسع في الخضراوات والفواكه وتوجد في أجزاء مختلفة من النباتات (ثمار، وأوراق....الخ) و تتميز بخواصها الفعالة حيويا والمضادة للأكسدة. حيث تلعب هذه المركبات دورا أساسيا في درجة ثبات الزيت ومقاومته للتزنخ وتوجد بنسبة أساسيا (50-1000) mg. kg^{-1} في زيت الزيتون، و تكون هذه المركبات في زيت الزيتون بأشكال متنوعة، فمنها المركبات الفينولية البسيطة كالكحولات الفينولية تيروسول Tyrosol، و هيدروكسي تيروسول Hydroxyturosol أو على شكل حموض فينولية مثل حمض الغاليك و حمض الكافيئيك، وحمض الفانيليك ، و حمض الكوماريك (coumaricacid-

o-p) و حمض فيروليك وغيرها. ويمكن أن تكون هذه المركبات بشكل أكثر تعقيدا ليغوستروسيدو أو ليوروبين، كما يحتوي زيت الزيتون على الفلافونويدات Flavonoids و الليغنينات,Lignans و فيما يلي بعض الأحماض الفينولية [10].

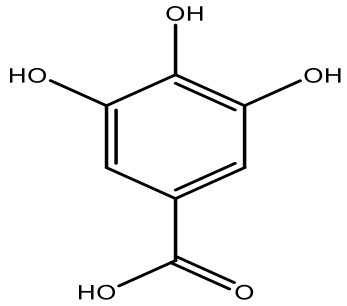


حمض الكافيئيك

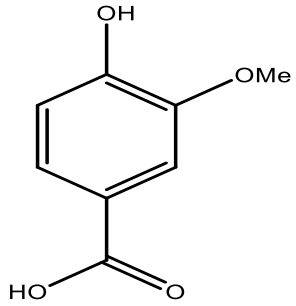


O- حمض الكوماريك

الشكل2.I : يمثل بعض الأحماض الفينولية

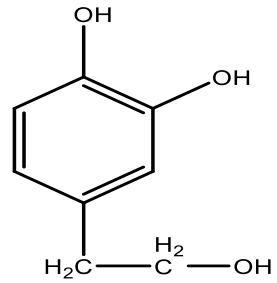


حمض الغاليك

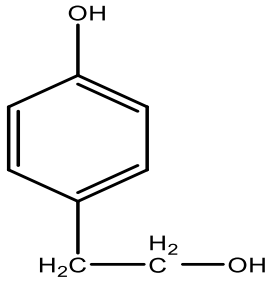


حمض الفانيليك

الشكل3.I: يمثل بعض الكحولات الفينولية



هيدروكسي تيروسول



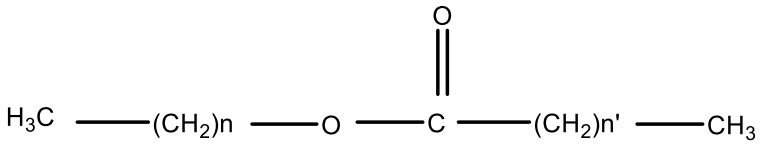
تيروسول

I-4-2 -2 الشموع les cérides:

عبارة عن أسترات لكحولات ذات جزيئات ضخمة وأحماض دهنية عادة مشبعة تنتقل للزيت عن طريق قشرة البذرة أو الورقة ، تتواجد بنسبة من:0.02 إلى 0.4% في زيت عباد الشمس و لا تتجاوز نسبة 0.002% في زيت الصويا.

تنقسم الشموع إلى صلبة وسائلة وتتواجد في الحالة الصلبة عند درجات الحرارة العادية و هي سهلة الذوبان في في الزيت و الكحول والإيثر و غير قابلة للذوبان في الماء[11].

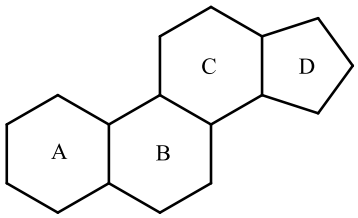
و هي من الشكل:



شكل4.I: يوضح بنية الشموع

I-4-2 -3 الستيرولات:

عبارة عن ستيرويدات أحادية الهيدروكسيل وهذه المركبات عبارة عن كحولات متبلورة عالية الأوزان الجزيئية ، توجد في الجزء الغير المتصبن من الدهن ذات عدد من ذرات الكربون يتراوح بين 26-30 وهي سريعة الذوبان في الدهون ومذيبات الدهون المألوفة ، حيث أن الهيكل الكربوني الأساسي للستيرولات هو نواة سايكلو بنتانوبير هيدروفينانثرين cyclopentanoperhydrophenanthrene[8].



شكل5.I: نواة cyclopentanoperhydrophenanthrene

توجد الستيرولات في دهون النباتات والحيوانات وغالبا ما تقيم على أساس أصلها وتقسم الستيرولات الى ثلاث أقسام رئيسية هي[8] :

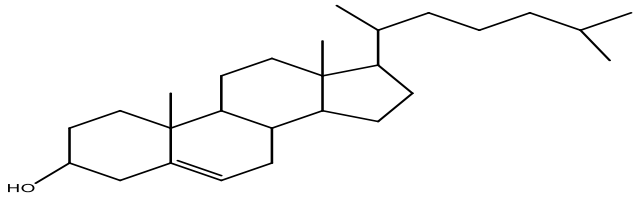
1. **ستيرولات النبات Phytosterols:** موجودة في الدهون النباتية.
2. **ستيرولات الحيون Zoosterols:** موجودة في الدهون الحيوانية.
3. **ستيرولات الأحياء الدقيقة Mycostreols:** موجودة في الفطريات والخميرات .

و أشهر الستيرولات على الإطلاق وخصوصا في المملكة الحيوانية هو الكولسترول [11]

الكولسترول

الكولسترول عبارة عن مادة دهنية توجد في كل النسيج الحيواني، وهو أساسي في تكوين أغشية كل خلية في جسم الإنسان ، وكذلك لإنتاج الهرمونات الجنسية وفيتامين ، وكذلك لإنتاج الهرمونات

الجنسية وفيتامين « D » ويعمل الكبد كل الكولسترول الذي يحتاجه جسم الإنسان ، وعليه فإن الجسم لايحتاج إلى أي زيادة من الكولسترول . وهو مادة متبلورة درجة انصهارها 149 م° وقد حدد تركيبه في عام 1932 ويعود ذلك للأبحاث التي قام بها ويلاند و ويناوس **[11]** .



شكلI.6: يوضح بنية الكولسترول

وظائف الكولسترول :

يسيء بعض الناس فهم دور ووظيفة الكولسترول ويعتقدون أنه في حد ذاته ضار بالصحة ونسوا أنه ضروري وهذا للأسباب التالية :

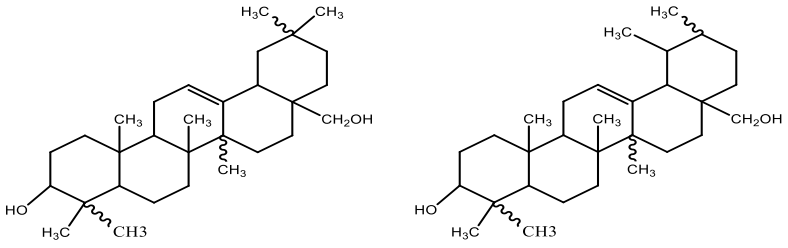
- مكون أساسي لمعظم أغشية الخلايا والغمد النخاعي الذي يحيط ويحمي الخلايا العصبية .
- مادة حيوية للتمثيل الغذائي.
- يقوم بحمل الدهون الممتصة .
- ضروري لإنتاج الهرمونات الإستيرولية (الهرمونات الجنسية وهرمونات أخرى)، فيتامينD في الجلد بمساعدة ضوء الشمس و البروتينات الدهنية التي تنقل الليبيدات في الدم وتنتشر الستيرولات في أغلب زيوت النباتات وفي مايلي الجدول الذي يوضح نسبة الستيرولات في بعض الزيوت المعروفة [11]

الجدول I.2 : نسبة الستيرولات في بعض الزيوت المعروفة

نوع الزيت	نسبة الستيرولات (%)
زيت الخروع	0.5
زيت جوز الهند	0.08-0.06
زيت الذرة	1.0-0.58
زيت بذرة القطن	0.31-0.26
زيت الكتان	0.42-0.37
زيت الزيتون	0.31-0.23
زيت النخيل	0.03
زيت الفول السوداني	0.25-0.19
زيت فول الصويا	0.38-0.15
زيت جرمة القمح	1.7-1.3

I-4-2 -4 الكحولات الأليفاتية والتربينات الثلاثية ثنائية الكحول

أهم الكحولات الأليفاتية الموجودة في الزيوت: هكساكوسانولHexacosanol، دوكوسانول Docosanol، وتتراكوسانول Tetracosanol، ثم أوكتاكوسانول. Octacosanol أما الكحولات ثلاثية التربين فأهمها: إريثروديولErythrodiol، ويوفااولUvaol[10].



يوفااول إريترووديول

شكلI.7: الكحولات ثلاثية التربين

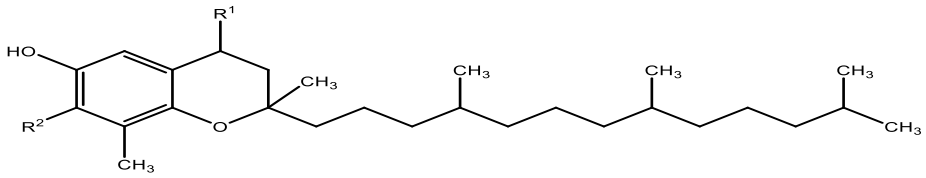
I-4-2 -5 الفحوم الهيدروجينيةHydrocarbons

وهي مركبات تتألف من الكربون والهيدروجين بشكل خاص، تشكل حوالي 30-50% من المركبات غير القابلة للتصبن الموجودة في الزيوت. ويعتبر السكوالينSqualene ($C_{30}H_{50}$) من أهم

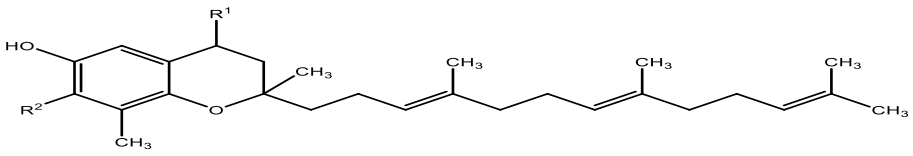
المركبات الهيدروكربونية الموجودة فيها، ويشكل أكثر من 90% من الهيدروكربونات الكلية الموجودة فيها[10]

I-4-2 -6 التوكوفيرولات والتوكوترينولاتtocoterienols and Tocopherol

تشتق البنية الأساسية لهما من ٢-ميتيل-٦-كرومانول2-methyl-6-chromanol ،مع وجود سلسلة جانبية مؤلفة من ست وحداتِ ايزوبرن مرتبطة بذرة الكربون في الموقع C2 ويختلفان عن بعضهما حسب طبيعة السلسلة الجانبية فهي في التوكوفيرولات مشبعة، بينما تكون في التوكوترينولات غير مشبعة، وتحتوي على روابط مضاعفة في المواقع (11,7,3).تصنف التوكوفيرولات والتوكوترينولات إلى أربعة أشكال(δ, γ, β, α) و ذلك حسب المستبدلات R2,R1 . تمتلك هذه المركبات خصائص مضادة للأكسدة وتسهم في الحفاظ على الزيت من التخرب من خلال منع عمليات الأكسدة للزيت مع أوكسيجين الهواء، يوجد في زيت الزيتون كل من التوكوفيرولات والتوكوترينولات، ويحتوي على كمية وافرة من α-توكوفيرول، كما يحتوي على كميات محدودة من (δ, γ, β) توكوفيرول، ويحتوي على كميات صغيرة من (δ, γ, β, α) توكوترينول[10]



شكلI.8 : بنية توكوفيرول



شكلI.9 : بنية توكوترينول

	R_1	R_2
α	CH_3	CH_3
β	CH_3	H
γ	H	CH_3
δ	H	H

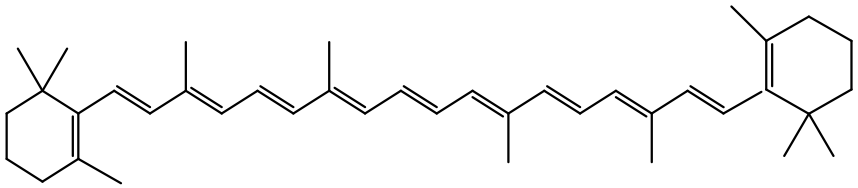
وتنتشر التوكوفيرولات في العديد من الزيوت وفي مايلي نسب التوكوفيرولات في بعض الزيوت النباتية المعروفة [8].

الجدول3.I: نسية التوكوفيرولات في بعض الزيوت المعروفة

نوع الزيت	نسبة التوكوفيرولات(%)
زيت الخروع	0.05
زيت جوز الهند	0.0083
زبت بذرة القطن	0.086
زيت الكتان	0.11
زيت الزيتون	0.030-0.003
زيت النخيل	0.056
زيت الفول السوداني	0.086
زيت فول الصويا	0.168
زيت جرمة القمح	0.45-0.18
زيت عباد الشمس	0.07

I-4-2 -7الأصبغة Pigments

توجد صبغات الكاروتين والكاروتينويدات في الجزء غير المتصبن لمعظم الدهون والزيوت، وهي المسؤولة عن اللون الأصفر المحمر لكثير من الدهون والزيوت النباتية [9].



شكل10.I: بنية أحد الكاروتينات β - Carotene

I-5 بعض الزيوت النباتية

زيت فول الصويا:

ينتمي فول الصويا (soybean) للعائلة الفولية (Fabaceae) والجنس (Glycine).و اسمه العلمي *Glycine max*، يعد زيت فول الصويا من الزيوت الصالحة للأكل الأكثر انتشارا في العالم ، والمستخدم لأغراض مختلفة في عمليات الطهي والخبز والقلي ، فهو غني بالأحماض الدهنية غير المشبعة ومنخفض المحتوى بالأحماض الدهنية المشبعة ويخلو من الأحماض الدهنية المفروقة (trans fatty

acids) (sarkar زملاؤه2015)[14]. تساعد هذه التركيبة من الأحماض الدهنية على خفظ الكولسترول في الدم ، مما يقلل من خطر الإصابة بأمراض القلب ،ولكنها تجعل زيت فول الصويا أكثر عرضة لعملية الأكسدة . تغير تفاعلات الأكسدة الخصائص الحسية للزيوت (كالطعم واللون والرائحة) وتؤثر على فترة صلاحيتها كما تؤدي الى فقدان القيمة الغذائية له[12،13] .

الشكلI.11: بذور وزيت فول الصويا

زيت عباد الشمس :

هو عبارة عن زيت قاتم اللون يمتاز بأنه زيت غير متطاير ولا يتبخر، وهو سائل عند درجة حرارة الغرفة

يعتبر زيت عباد الشمس من أفضل الزيوت النباتية لاحتوائه على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة والتي تتراوح نسبتها ب 91-85% أغلبها أحماض الأوليك واللينولييك ، كما يحتوي على بعض الأحماض الدهنية المشبعة بنسبة 13% وتتمثل بحمض البالمتيك وحمض الستياريك وحمض الأراشيديك وغيرها. بالإضافة الى احتوائه على الفوسفاتيدات وفيتامينات A،D، E، K و الستيرولات بنسبة 0.5- 0.6% [15].

الشكلI.12 : بذور وزيت عباد الشمس

زيت الحبة السوداء :

هو نبات عشبي حولي اسمه العلمي *NigellaSativa* ينتمي إلى العائمة الحوذانيةRanunculaceae يتكاثر النبات بشكل ذاتي ويكون كأس ثمرية تضم حبوب بيضاء مثلثية تصبح سوداء عند تعرضها للهواء. منشأه أصلا من منطقة حوض البحر الأبيض المتوسط ، تتتميز حبة البركة بالمحتوى الغذائي من السكريات(35-40.6%) و البروتينات (21-26.5%) وتحوي على زيت ثابت (29-38%) يتضمن بشكل رئيسي على الحموض الدسمة الأوليك و المينوليك واللينولينيك الذي لا يستطيع جسم الإنسان تصنيعها و يتعين الحصول عليه من المصادر الغذائية (aftab et all.2014) [17] كذلك غناه بالمعادن كالفوسفور والكالسيوم والبوتاسيوم والصوديوم والزنك والنحاس والحديد وحمض الفوليك (ali et al ;2012)[18]عرفت الحبة السوداء منذ قرابة ألفي عام واستخدمت كنبات طبي وتوابل (padhye et all ;2008) [19] كما استخدمت فاتح شهية ومنكه و لمعالجة الأمراض الهضمية والإضطربات الجلدية[16](ahmad et all ;2013)[20] .

الشكلI.13: بذور وزيت الحبة السوداء

زيت الزيتون:

ينتمي الزيتون(oleaeuropea) إلى العائلة الزيتونية(oleaceae) وهي شجرة مباركة كرمتها الديانات السماوية والتي يعود ظهورها إلى ماضي سحيق من تاريخ البشرية ، لاسيما في آسيا الصغرى . وتعتير شجرة الزيتون من أكبر النباتات المميزة لحوض البحر الأبيض المتوسط [21].

يتميز زيت الزيتون باحتوائه على نسبة عالية من أحماض دهنية الغير المشبعة وفيتامين ه(E) و فيتامين(K) والفينولات المتعددة واليخضور وبعض الصبغات مثل صبغة(pheophytin)، وهي صبغة خضراء غامقة ، كما يحتوي على مركبات تكسبه الرائحة والنكهة المميزة . ونظرا لإحتوائه على أحماض دهنية غير مشبعة ، فإنه لا يتأكسد (يتزنخ)، ونظرا لأنه يحتوي على حمض أولييك الذي يقلل نسبة

الكوليسترول منخفض الكثافة الضار ، ويزيد نسبة الكوليسترول مرتفع الكثافة النافع فإنه يعمل على تقليل الإصابة بأمراض الأوعية القلبية ، كما يقلل الإصابة بسرطان الثدي . فضلاعن ذلك فإن وجود وفيتامين(ه) وغيرهما من مضادات الأكسدة الطبيعية تمنع تأكسد الدهون وتكوين الجذور الحرة التي تتلف الفينولات خلايا الجسم ، كما أن وجود الرائحة والكلوروفيل والنكهة الطبيعية وصبغة فيوفيتين تجعل الزيت يزيد من إفرازات المعدة ويسهل عملية إمتصاص المواد المضادة للأكسدة الطبيعية التي تحمي أنسجة الجسم من التلف [22].

الشكلI.14: ثمار الزيتون وزيت الزيتون

زيت الحلبة:

الحلبة نبات عشبي سنوي عطري من الفصيلة البقوليةFabaceae شكل بذورها كالكية وذات لون أصفر ,يعرف علميا بإسم.*trigonellafoenum- graecum* زرعت الحلبة على نطاق واسع في بلدان البحر الأبيض المتوسط وآسيا وفي جنوب شرق أوربا وأمريكا والهند(parthasarathy ;et all2008) تنتشر في سوريا برياً حوالي 23 نوعاً. بذور الحلبة مغذية تحتوي على بروتين (24.6%) وزيت ثابت (7.9%) وهي أحد أغنى مصادر الأستروجينات النباتيةPhytoestrogens أما زيت بذور الحلبة فتحتوي على أحماض دهنية غير مشبعة أهمها الأوليك (36%) واللينوليك (43%) وكمية قليلة اللينولينيك bromfeild et all 2001 [16].

الشكلI.15 : بذور و زيت الحلبة

زيت السلجم:

السلجم *Brassicanapus*هو نبات سنوي به أزهار صفراء من عائلة brassicacea

وهي عائلة كانت تسمى سابقا Crucifers.يزرع على نطاق واسع لإنتاج زيوت الطعام و مؤخرا للوقود الحيوي .فهو أحد المصادر الرئيسية للزيوت النباتية الصالحة للأكل في الجزائر[23] .

يحتوي الزيت على أحماض دهنية بالمتيك (2.5- 6 ٪) ، ستيريك (0.9- 2.1 ٪) ، أوليك (50- 66 ٪) ، لينولييك (18-28 ٪). وأحماض دهنية أخرى مثل قادوليك أقل من 1.5 ٪ والأوريسيك أقل من 0.5 ٪، غني بالستيرولات (530-790 مغ / 100 غ ، خاصةβ سيتوستيرول وكامبيستيرول) والتوكوفيرول (تصل حتى 90مغ /100 غ α ، γ توكوفيرول)

اللون النهائي لزيت السلجم هو أصفر باهت ، لزج وهو يمثل 12٪ من الزيوت الناتية المستهلكة تقريبا أكثر من زيت الزيتون ، وتجرعه بكميات كبيرة لا يسبب أي أضرار صحية[5] .

الشكلI.16: بذور و زيت السلجم

I-6 الأهمية الاقتصادية للزيوت النباتية

تحتل الزيوت النباتية المرتبة الاولى من حيث الانتاج العالمي للزيوت والدهون الغذائية، اذ تشكل 73% بينما يمثل انتاج الدهون الحيوانية 24% والزيوت البحرية 2%.

وتهدف صناعة الزيوت النباتية الوطنية الى سد فجوة الطلب المحلي، وتحويل الثمار والبذور الزيتية غير القابلة للاستهلاك بشكلها الطبيعي الى مواد غذائية قابلة للاستهلاك، مثل الزيوت النباتية والزبد والسمن النباتي، وايجاد فرص عمل جديدة لأفراد المجتمع، وفتح فرص استثمارية للقطاع الخاص.

كما تحتل صناعة إنتاج الزيوت النباتية في فلسطين أهمية قصوى، لكونها سلعة من السلع الغذائية الإستراتيجية، تستخدم في العديد من مجالات الحياة. وترجع الأهمية الغذائية للزيوت النباتية إلى أنها تحتوي على الفيتامينات الضرورية الذائبة في الدهون، وعلى العديد من الأحماض الدهنية الأساسية ، كما أنها تشكل مصدرا مهما للطاقة.

حيث تأسست أول شركة لصنع الزيوت النباتية عام 1953 تحت اسم " شركة مصانع الزيوت النباتية الأردنية م.ع.م" في المنطقة الصناعية الشرقية لمدينة نابلس و ذلك بهدف تكرير زيت الزيتون و تعبئته لإستهلاك المحلي والتصدير للخارج[25].

جدول4.I: الإنتاج العالمي من المحاصيل الزيتية الرئيسية مقدرة بمليون طن[24]

	2019/2018	2020 /2019	2021/2020	التغيير: 2021/2020 مقابل 2019/ 2020٪
فول الصويا	364.6	338.7	362.2	6.9
بذور اللفت	73.6	70.4	71.6	1.7
القطن	42.7	427	40.7	−4.6
الفول السوداني	40.7	42.1	42.6	1.3
نواة النخيل	18.2	17.7	18.8	6.1
دوار الشمس	53.3	57.5	51.5	−10.4
لب جوز الهند	6.2	5.7	6.1	8.7
المجموع	599.3	574.8	593.5	3.3

I-7 فوائد و مخاطر الزيوت النباتية

كما هو معروف فإن الزيوت النباتية يتم استخلاصها من النباتات، و تستخدم أكثر شيء في الطبخ كما أن لها استخدامات أخرى على حسب نوع الزيت و تستخدم في مجالات طبية و كما يستخدم بعضها كوقود للمحركات و من أهم فوائدها مايلي

I-7-1 فوائد الزيوت النباتية

تعد الزيوت النباتية مواد مفيدة لجسم الإنسان تتمثل في:

- **حماية الجسم و ضمان نمو الخلايا**

مثل زيت عباد الشمس و بذور القطن و اللوز و القمح جميعها غنية بفيتامينات E المهمة لحماية الخلايا و تنميتها، هذا الفيتامين مهم لتحسين الجهاز المناعي و تحفيز الجهاز الهضمي و حماية أنسجة كل من العين و الكبد و الجلد.

- **منع أمراض القلب**

الدهون غير المشبعة و الدهون ألحادية هي أكثر أشكال الدهون المتواجدة في الزيوت النباتية هذه الدهون المشبعة تساعد على تخفيض نسبة الكولسترول الضار بالدم و تقلل من مخاطر الإصابة بأمراض القلب و الشرايين و الأوعية الدموية .فيتامين(vitE) من الفيتامينات الرئيسية التي تقضي على جلطات القلب التي هي السبب الرئيسي لـ أمراض القلب.

- **النمو و التنمية**

يحتاج الجسم إلى الأحماض الدهنية من أجل تنفيذ مختلف نمو الخلايا بالجسم و الدماغ يتوافر بالزيوت النباتية نوعان من أنواع الأحماض حمض الأوميغا 7 الدهني و حمض الأوميغا 6 الدهني التي تنتج ألفا لينوليك المتواجدة في فول الصويا و زيت بذور الكتان و هي تشبه لأحماض الدهنية المتواجدة في الأسماك، من المعروف أن الأحماض الأوميغا 7 الدهنية مضادة لاللتهابات و مناسبة لمن يعانون من أمراض القلب المزمنة و شحوب الجلد و جفافه و اضطرابات الجهاز الهضمي المزعجة أما الأوميغا 6 يعالج الإلتهابات مع الإستخدام الطويل يمنع من ظهورها من الأساس و هو مثالي لتجنب مضاعفات الألتهابات خاصة التهاب المعدة و الأمعاء .يرتبط وجود الأحماض الدهنية في الغذاء بالحماية من أمراض المناعة الذاتية و أمراض القلب المزمنة و السرطان.

I-7 -2 مخاطر الزيوت النباتية

كما ذكرنا فوائد الزيوت فإننا نذكر هنا مخاطرها و بالذات الزيوت المشبعة و التي تنتج نتيجة لغلي الزيوت في درجة حرارة عالية للغاية و من ثم إضافة غاز الهيدروجين تحت الضغط ليتم تشبع الدهون غير المشبعة لينتج عنها السمن النباتي، مما يتسبب عند تناولها ارتفاع ضغط الدم المفاجيء و ارتفاع الكوليسترول في الجسم.

و كغيرها من المواد الأخرى فإن الزيوت تفسد بعد فترة نتيجة لعوامل كثيرة مثل التخزين و تعرضها للضوء و الحرارة و الهواء، و عند استخدام هذه الزيوت لألكل والطهي يجب مراعاة عدم إعادة استعمالها مرة أخرى لأنها تفسد و يمكن أن يسبب إعادة استعمال الزيت أكثر من مرض السرطان [25] .

الفصل الثاني

عموميات حول الزيوت الأساسية

الزيوت الأساسية

II- مدخل

يعود أول دليل على تصنيع و استخدام الزيوت العطرية إلى عام 3000 قبل الميلاد، ويبدو أن الزيوت العطرية قد رافقت الحضارة البشرية منذ نشأتها الأولى .استخدام المصريون ثم اليونانيون و الرومان مختلف المواد الخام النباتية و كذلك المنتجات المشتقة منها و خاصة الزيوت العطرية. تتعلق هذه الاستخدامات بمجالات مختلفة :العطور،الطب،الطعام ...الخ سمحت المرحلة الحضارية البيزنطية بإرسال قواعد التقطير و مع العصر العربي للحضارة ، أصبح الزيت العطري أحد المنتجات الرئيسية للتسويق الدولي. وهكذا ، في حوالي عام 1000 حدد ابن سينا و هو طبيب وعالم فارسي ، بدقة عملية التقطير البخاري أصبحت إيران و سوريا مراكز الإنتاج الرئيسية لأنواع مختلفة من المستخلصات العطرية بعد ذلك استفادت الزيوت الأساسية من التقدم العلمي من حيث تقنيات الحصول على التركيب الكيميائي وتحليله في الوقت نفسه [26] [27].

II-1 تعريف الزيت الأساسي العطري(الطيارة)

مصطلح الزيوت الأساسية huiles essentilles مستمد من الاسم quinta essentia ،الذي أعطاه الطبيب Paracelsus للمستخلصات النباتية السويسرية التي حصل عليها بواسطة عملية التقطير، يعني هذا الاسم عطر و جوهر النبات على عكس ما قد يوحي المصطلح به[28] ، فإن الزيوت الأساسية لا تحتوي على الدهون ، وليست "أساسية" معنى أنها ضرورية للنمو أو الأيض فهي عبارة عن مركبات عطرية طيارة ، والتي لها مظهر زيتي ، ويتم الحصول عليها من النباتات العطرية بواسطة العديد من طرق الاستخلاص [29] ، وهي قابلة للذوبان في الدهون و المذيبات العضوية، و كثافتها أقل من كثافة الماء [30]، تتشكل الزيوت الأساسية في كثير من النباتات كمنتجات أيض ثانوي . لها خصائص و أساليب استخدام محددة أعطت بذلك فرعا جديدا في التداوي بالأعشاب la phytothérapie: وهو طب الروائح l' aromathérapie ، تتواجد الزيوت الأساسية في البروتوبلاز la protoplasm على شكل مستحلب و هي تميل إلى التجميع في قطرات كبيرة الحجم [31، 32].

حوالي 3000 زيت أساسي تم تحديدها ، منها 300 فقط مهمة تجاريا و هذا بفضل نشاطاتها البيولوجية كمضادات للمكروبات ، الفطريات و الطفيليات و لأجل رائحتها ، تستخدم الزيوت الأساسية في

المجال الصيدلاني ،الغذائي ، ومستحضرات التجميل و يمكن لزيت أساسي واحد أن يكون له استخدامات متعددة [30][32].

الشكلII.1: امثلة لبعض الزيوت العطرية

II- 2 أماكن تخزين الزيوت الأساسية وتواجدها في النباتات

توجد الزيوت الأساسية إما في جميع أجزاء النبات أو في أجزاء معينة كالأوراق مثل النعناع أو في بتلات الأزهار مثل الورد أو قلف الأشجار مثل القرفة أو في الثمار مثل الكراوية أو قشرة الثمار كالحمضيات أو في البذور كالجرجير والأغصان والفواكه والجذور والخشب وقد وجد في أكثر من جزء في النبات تختلف نسبتها في كل جزء ، يتم تخزينها في الخلايا الإفرازية والتجاويف، القنوات trichomes الغدية وينتج الزيت الطيار عن عمليات التحول الغذائي Métabolisme في النبات كناتج ثانوي يتجمع في تركيبات وعائية خاصة مجهزة بجدران تمنع تطايرها [33].

II- 3 طرق حفظ الزيوت الطيارة

تتعرض الزيوت الطيارة بعد استخلاصها وأثناء تخزينيا إلى عوامل تؤدي إلى حدوث تغيرات طبيعية و كيميائية في صفاتها، الأمر الذي يؤدي إلى رداءتها و التقليل من جودتها ويرجع سبب فساد الزيت الطيار لعدة تفاعلات أهمها تفاعل الأكسدة (**oxydation**) و التحلل المائي (**Hydrolyse**)، ثم تبادل المجموعات النشيطة في تركيب الزيت الكيميائي يساعد على نشاط هذه العمليات والتفاعلات ، أيضا الحرارة ، الهواء (الأوكسجين) ، الرطوبة، الضوء، وفي بعض الأحيان وجود بعض المعادن المعينة.

ومما لاشك في أن الزيوت التي تحتوي على نسبة عالية من التربينات وتتعرض للفساد نتيجة عملية الأكسدة والتحول الراتنجي (**Resinification**).

ويرجع هذا إلى أن التربينات مركبات غير مشبعة تمتص الأوكسجين من الجو وتتأكسد وتعطي مركبات لها رائحة وقوام تختلف عن الزيت الأصلي.

وكذلك الزيوت التي تحتوي على أسترات مثل زيت الخزامى (اللافندر) تتحلل نتيجة التخزين لمدة طويلة إن الزيوت الطيارة في وضعها الطبيعي في النباتات لا تتأكسد نتيجة وجودها مع مواد طبيعية مضادة لتأكسد (**Antioxydants**)، مما يحفظها من التأكسد.

هذا ويراعى في التعبة النهائية تعبئة الزجاجات الملونة عند درجات حرارة منخفضة و بعيدا عن الضوء والهواء و أن تكون الزجاجات جافة و أن تكون مصنوعة من الألمنيوم أو من الزجاج ، و أن يحفظ الزيت في ثلاجات [34].

II-4 الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيوت الأساسية

II-4-1 الخصائص الكيميائية والفيزيائية

إن تعرض الزيوت الأساسية إلى الضوء و الحرارة و الرطوبة إلى حدوث تفاعلات بها الأكسدة و التحليل و البلمرة و التي تؤدي إلى تغير في صفاتها الكيميائية و الفيزيائية [35].

- **الأكسدة**

بسبب بنيتها الجزئية كوجود روابط ثنائية و مجموعات وظيفية كالهيدروكسيل ،الألدهيد و الأستر فالزيوت الأساسية قابلة للأكسدة بسهولة بواسطة الضوء و الحرارة و الهواء[35].

- **اللون**

معظم الزيوت الطيارة عديمة اللون ، والقليل منها أصفر مبيض ، والنادر إما أزرق أو أزرق مخضر كما في زيت البابونج والآشيليا وبعض أنواع الشيح الجبلي لوجود مادة الآزولين والكامازولين المسؤولة عن اللون الأخضر أو الأوراق .

- **الرائحة**

معظم الزيوت الطيارة تتميز بالرائحة العطرة، ونادرا ما تكون رائحتها نفاذة غير مرغوبة ويمكن التمييز بين الزيوت الطيارة لوجود بعض المواد والمركبات التربينية والرئيسية ، حتى قبل استخلاصها و على سبيل المثال أثناء السير بين نباتات و أشجار الموالح ومناطق زراعتها حتى المناطق القريبة منها مشبعة برائحتها المميزة لتطاير مركب السترال في الهواء (المحيط) والمانثول لنبات النعناع الفلفلي و الجيرانيول لنبات العتر و الأنيتول لنبات الينسون .

- **التطاير**

الغالبية العضمى للزيوت الطيارة والمستخلصة تتبخر أو تتطاير تحت الظروف الطبيعية والعادية ، عدا القليل منها مثل زيت الليمون لاحتوائه على بعض المواد الغير المتطايرة ، منها المواد الطبيعية .

- **الإذابة**

جميع الزيوت الطيارة لا تذوب في الماء ، إلا أنها تذوب في الكحول بنسبة 95% و الإيثر بدرجة عالية ،عدا زيت الورد عند إذابته مع الكحول يصبح عكرا لوجود بعض المركبات العضوية من نوع البرافينات ،بالرغم من أن الزيوت العطرية تذوب في الإيثر البترولي . وإذا كان الزيت به القليل من الماء قد يسبب نوع من التعكير ، مما يتحتم فصل الماء وإزالته بكبريتات الصوديوم اللامائية .

وصفة الإذابة التامة للزيوت العطرية في .الكحول هي من الأهمية بمكان لنقاوته وعدم غشه ، وتستعمل للكشف عن نقاوة الزيت وعدم احتوائه على. مواد الغش المختلفة ، وذلك باستعمال تركيزات وتخفيفات من الكحول تبدأ من 90% إلى 35 % كحولي مخفف بالماء لأن إضافة الزيوت الطيارة تسبب تقليل إضافة الزيوت العطري في الكحول وتركيزاته المختلفة [35].

- **الكثافة النوعية**

الكثافة النوعية للزيوت الطيارة تختلق قيمها باختلاف مصادرها النباتية ، و يتراوح مداها بين 0.8-1.17 . و معظم الزيوت العطرية كثافتها أقل من الواحد الصحيح ، أي أقل من كثافة الماء النوعية مما يعمل عل طفو الزيت العطري فوق سطح الماء ، عدا الكثافة النوعية لزيوت القرنفل 1.02-1.07 ، وزيت قلف أشجار القرفة 1.03-1.04 التي تؤدي إلى ترسيب الزيت تحت سطح الماء و الكثافة النوعية تعطي مؤشرا كبيرا لمحتويات الزيت العطري ،فإذا كانت قيمتها أقل من 0.9، يعني أن الزيت يحمل مركبات ترسيبية وأخرى أليفاتية ،وإذا كانت أكثر من الواحد الصحيح فالزيت به مركبات ذات حلقات عطرية عديدة ومختلفة كيميائيا.

- **الدوران الضوئي**

تقدير صفة الدوران الضوئي من أهم التقديرات الطبيعية للزيوت الطيارة لمعرفة نقاوتها وخلوها من مواد الغش والزيوت الثابتة ، وتقوم أيضا بالتفرقة بين المركب الطبيعي ومثيله الصناعي . وعلى سبيل المثال المركب الرئيسي لزيت النعناع الفلفلي المنثول.

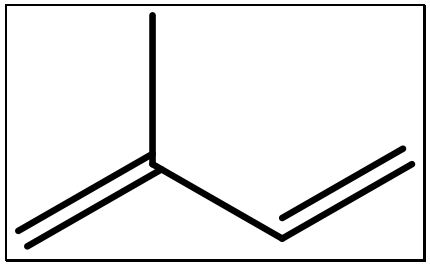
ويتصف الأخيربأنه يساري الدوران (Laevorotatorty=L) ، بينما المنثول الصناعي يميني الدوران (Dextrototary= D) و العكس صحيح بالنسبة للكامفور المركب الرئيسي للزيت العطري لأوراق القرفة [35].

5.II التركيب الكيميائي للزيوت الأساسية

إن الزيوت الأساسية خليط من عدة مركبات : تربينية، عطرية (فينولية) من مشتقات الفنيل بروبان و هما الأكثر تواجدا، وأحيانا مشتقات هدروكربونية تختلف عن بعضها كيميائيا و ذات مصادر مختلفة [36].

1-5-II المركبات التربينية Terpenes:

تسمى أيضا Isoprenoids وتؤلف المجموعة العظمى من المنتجات الطبيعية في المملكة النباتية والتي يدخل في هياكلها مضاعفات من 5 ذرات كربون تسمى isoprène ، تعتبر التربينات الأحادية Monoterpenes أهم المجموعات الأساسية للزيوت الأساسية إلى جانب السيسكوتربينات والفنيل بروبانويد [37].



الشكل II.2: جزيئة IsoprèneC$_5$H$_6$

1-1-5-II التربينات الأحادية Monoterpenes :

تمثل أبسط مجموعة من التربينات وهي عبارة عن ارتباط وحدتين من IsoprèneC$_5$ لتشكيل مركب تربيني C$_{10}$ ذو صيغة عامة C$_{10}$H$_{16}$ وهي تكون أحيانا 90٪ من الزيت الأساسي ، إلا أن الباحثين أجمعو على أن التخليق الحيوي يبدأ دائما بمركب خماسي الكربون ولكن غير مفسفر .

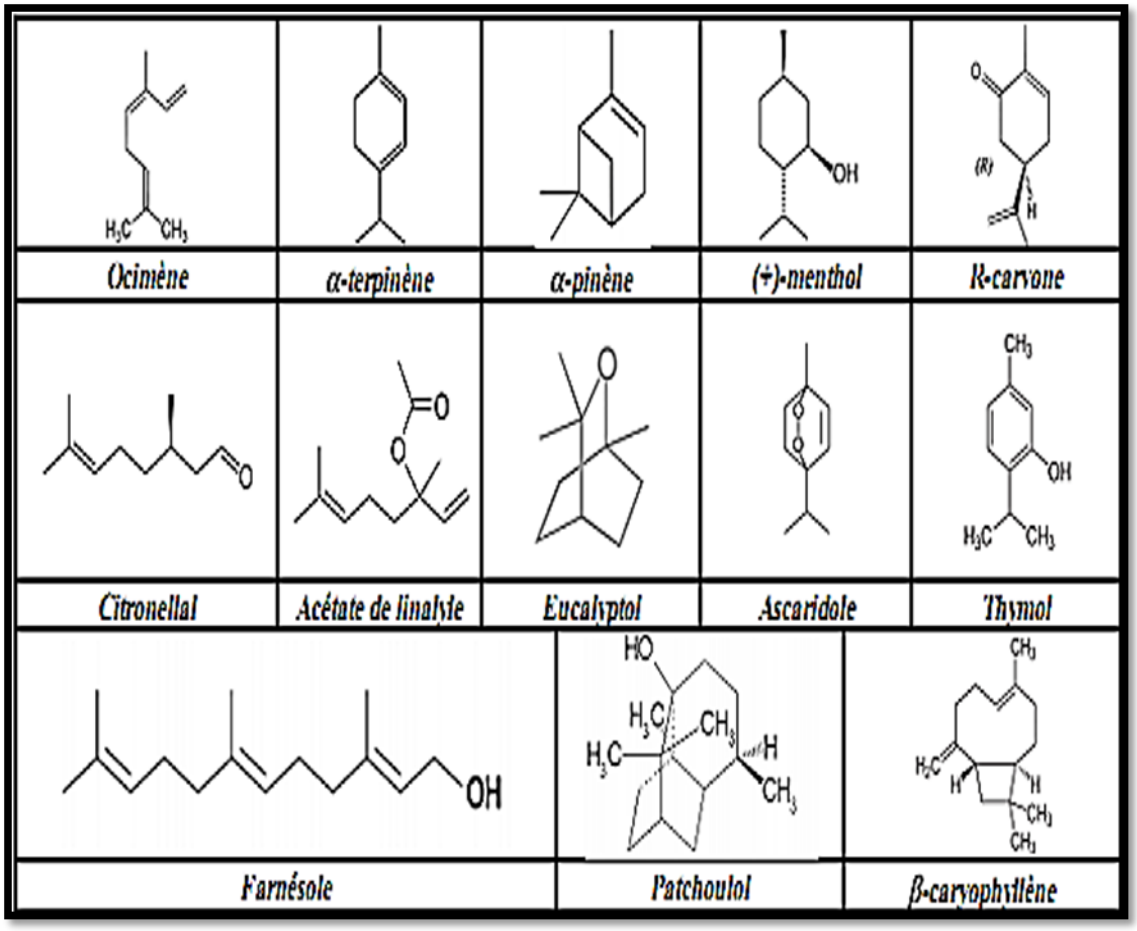
يمكن أن نميز في التربينات الأحادية : مركبات لا حلقية مثل Ocimene و Myrcene ، أحادية الحلقة α–Terpinene و P-cimene أو ثنائي الحلقة مثل α–Pinene و Sabinene و Camphene ، كما يمكن أن تقسم التربينات الأحادية إلى تحت مجموعتين : هيدروكربونية لا تحتوي على الأكسجين مثل

α-pinene و Limonene أو إلى مجموعة أوكسوجينية تبدي تنوعا في الوضيفة الكيميائية منها الألدهيدية مثل Citronellal أو الكحولية مثل Géraniole أو الكيتونية مثل Carvone أو الإثيرية مثل 1،8 – Cinéole [37].

II -2-1-5 السسكوتربينات Sesquiterpenes

تمثل مجموعة كبيرة من التربينات تتكون نتيجة إضافة وحدة أخرى من Isoprène إلى جزيئة التربينات الأحادية لتشكيل مركب سيسكوتربيني ذو صيغة عامة $C_{15}H_{24}$ وهي تتشكل في أشكال بنيوية مختلفة مفتوحة خطية أو متفرعة ، حلقية من النوع أحادي ، ثنائي أو ثلاثي الحلقة كما يمكن أن تقسم السسكوتربينات بدورها الى تحت مجموعتين : هدروكربونية و أكسوجونية من أهمها السسكوتربينات اللاكتونية التي تعد الأكثر انتشارا في الطبيعة كما يمكن أن تتواجد في صورة سسكوتربينات كومارينية لكنها نادرة وتنحصر في عوائل قليلة جدا مثل العائلة الخيمية [37].

يمثل الشكل التالي بعض الأمثلة لمركبات تربينية تنتمي لمجموعة التربينات الأحادية والسيسكوتربينات .

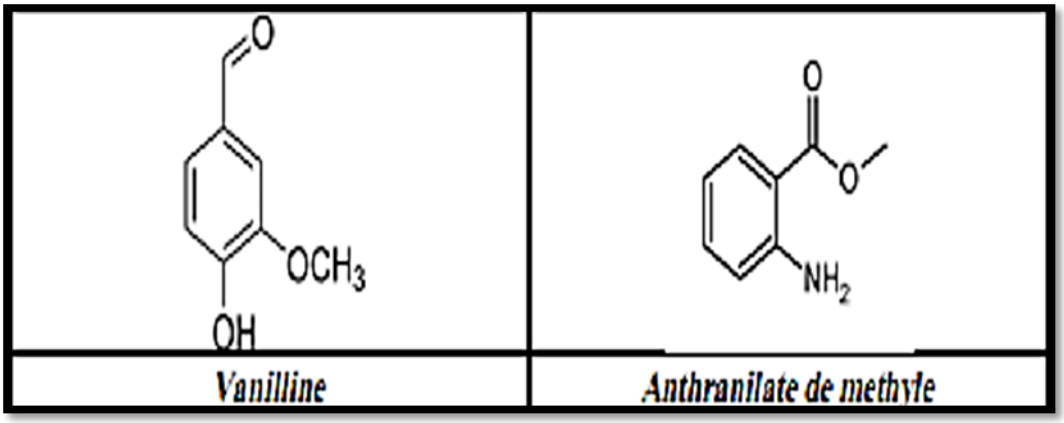


الشكل II.**3**: بعض المركبات الزيتية تنتمي لمجموعة Monoterpenes و sesquiterpenes

II-5-2 المركبات العطرية :

وهي عبارة عن مشتقات الفنيل بروبان (C_6–C_3) حيث تمثل الوحدة C_6 الحلقة البنزينية والتي تكسب هذه الأخيرة خصائصها العطرية [38]. وتكون هذه المركبات عادة أقل تواجدا في الزيوت الأساسية مقارنة بالمركبات سابقة الذكر وتعتبر هذه الأخيرة مميزة للزيوت الطيارة لبعض النابات العطرية كالبقدونس ، الينسون ، البسباس .....الخ ، من أشهرها المركب الزيتي Safrol Anethole، Eugeno ، Estragol [37].

كما يمكن أن تتواجد في الزيت الأساسي مشتقات فينولية مشكلة من C_6–C_2 من أشهرها Vanilline أو لاكتونات مشتقة من حمض السينامك و يتم الاصطناع الحيوي لهذه المركبات انطلاقا من Phenylalaline عبر مسلك shikimic خلافا للتربينات [37].



الشكل II.4: أمثلة لمركبات Phenylpropanoids من نوع (C_6–C_3)

II-5-3 مركبات من مصادر مختلفة:

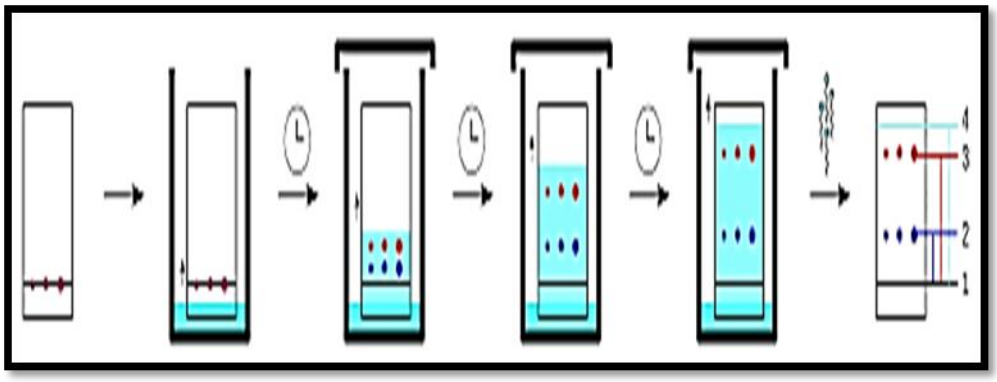
تتميز هذه الأخيرة بأنها ناتجة من تحلل مواد غير طيارة مثل الأحماض الدسمة كحمض Linoléique و Linolénique فتنتج مركبات ألدهيدية أو كيتونية أو أسترية مثل Octanal Acétate d'ehexenyle أو من أكسدة مواد تربينية مثل الكاروتين الذي ينتج عنه مجموعة Ionones مثل مركب β-Ionones هذه المركبات تتواجد أساسا في الفواكه وهي التي تكسبها نكهتها الخاصة [39].

كما يمكن للزيت الأساسي أن يحوي مواد أخرى : نيتروجينية كما في زيت البرتقال والليمون Methylanthranilate أو كبريتية كما في زيت البصل Dimethylsulphide.

II-6- طرق فصل و تحليل الزيوت الأساسية

II-6-1 كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC

يعتمد مبدأ الكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة بشكل أساسي على ظاهرة الامتزاز ، يكون فيها طورين، طور ثابت عبارة عن صفيحة من (الزجاج ،البلاستيك أو من الألمنيوم) مغطاة بطبقة رقيقة من مادة ماصة قد تكون celluose gel أو silisca gel، وطور متحرك عبارة عن مذيب أو خليط من المذيبات و الذي يتحرك أو يصعد على طول الطور الثابت ،بحيث كل مركب في المزيج يتحرك بسرعة خاصة به، وهي متعلقة من جهة بالقوى الإلكتروستاتيكية التي تحسن المركب في الطور الثابت ومن جهة أخرى بذوبانية هذا المركب في الطور المتحرك، فيفصل المزيج ، يتم الكشف من المكونات العينة إما بعرض الصفيحة تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية أو برش مختلف الكواشف[40] .

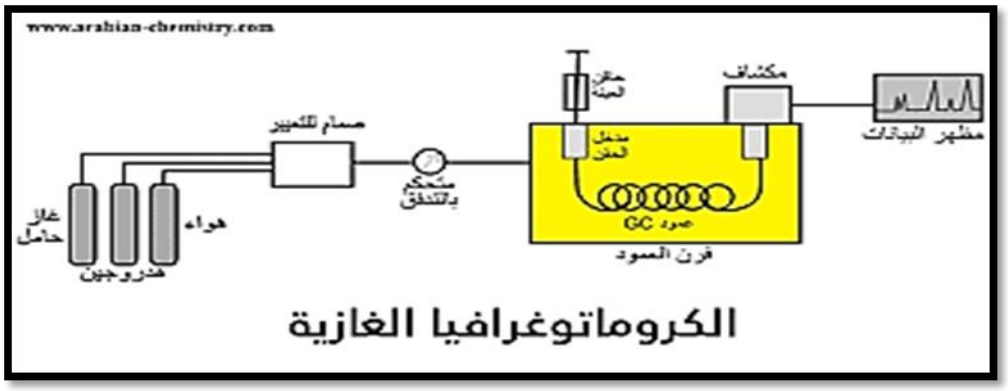


الشكل II.5: توضيح لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

II-6-2 الكروماتوغرافيا الغازيةGC

الكروماتاتوغرافيا الغازية(GC) هي طرق تحليلية شائعة الاستخدام لفصل المركبات الطيارة ، أو قابلة للتطاير عند تسخينها دون أن يحدث لها تخريب في بنيتها الكيميائية ، في هذا النوع من الكروماتوغرافيا يكون الطور المتحرك عبارة عن غاز (N_2, Ar , H2, He) يعمل على نقل مكونات العينة على طول الطور الثابت و يسمى بالغاز الناقل أو الخامل حيث يتم تبخير المراد فصله عند مدخل العمود الذي يحتوي على الطور الثابت ثم ينقل عبر العمود بواسطة الغاز الناقل لتنفصل مكونات العينة وتترك العمود بسرعات مختلفة الواحدة تلو الأخرى، أي يقوم مبدؤها على فصل مكونات العينة بواسطة الهجرة التفاضلية على طول الطور الثابت ، لذلك نميز نوعين من الكروماتوغرافيا الغازية :

كروماتوغرافيا غاز–صلب وتدعى أيضا الكروماتوغرافيا الإمتصاصية ،الطور الثابت في هذه الحالة يكون صلب كالسيليس أو الألومين و النوع الثاني هو كروماتوغرافيا غاز–سائل تدعى الكروماتوغرافيا التوزيعية يكون فيها الطور الثابت سائل غير طيار وهي الأكثر إستعمالا [40].



الشكل6.II: جهاز الكروماتوغرافيا الغازية

II–6–3 الدمج بين الكرو ماتوغرافيا الغازية والمطيافية الكتلية

هي طريق تحليلية تجمع بين الكروماتوغرافيا الغازية و المطيافية الكتلية لتحديد كمية وبنية بدقة، تعتمد هذه التقنية على نقل المركبات المفصولة في الكروماتوغرافيا الغازية بواسطة الغاز الناقل إلى مطياف الكتلة ، حيث تجزأ إلى أيونات مختلفة الكتلة، ليتم فصلها و فقا لنسبة كتلتها إلى عددها الشحني z/m.

إن الجمع بين هاتين التقنيتين MS /GC للتحليل يسمح بإجراء تحليل كامل، نوعي و كمي ، للمنتج المراد تحليله يتم بعد ذلك تحديد هوية كل مركب من خلال مقارنة مؤشر الاحتفاظ و البيانات الطيفية (أطياف كتلية) مع أخرى موجودة في بنوك معطيات أعدت لهذا الغرض ، هذه التقنية الأكثر استخدام التحليل لزيوت العطرية ، و يعود ذلك إلى : سهولة التعامل معها ، الدقة العالية و بتكلفة منخفظة نسبيا[40].

II-7 النشاط البيولوجي للزيوت الأساسية

للزيوت الأساسية خاصية علاجية مهمة ، فقد أثبتت الدراسات العلمية السابقة أنها مركبات مضادة للأكسدة ، كما أن لها قدرة الكبيرة على محاربة الميكروبات ،الفطريات والعفن وهذا ما يبرر استخدامها كمطهرات المجاري البولية والأمعاء والجروح.

II-7-1 النشاطية ضد الجراثيم

تمتلك الزيوت الأساسية نشاطية مضادة للميكروبات قوم بحماية كيميائية ضد الأمراض النباتية حيث أنها تمنع نمو الفطريات وذلك من خلال إما تثبيطها أو قتلها .عند دراسة النشاطية ضد الفطريات على أغصان نبات *le Mayricaga* جد انه عند إحداث أي جرح على مستوى الأغصان يتدفق الزيت الأساسي مما يؤدي إلى منع اختراق الميكروبات للجروح في الاختبار المضاد للفطريات التي أجريت على الزيت الأساسي لنبتتي *Ocimum basilicum* و *Cymbopogonschoenanth* و أظهرت النتائج أن لديهم نشاطا كبيرا ضد الفطريات الممرضة للنباتات والمتورطة في المحاصيل المتدهورة.

II-7-2 النشاطية المضادة للالتهابات

تستخدم الزيوت الأساسية في الوسط العادي من اجل معالجة بعض الأمراض الالتهابية مثل: الحساسية ، الروماتيزم و التهاب المفاصل ، حيث اثبتت الدراسات أن الزيت الأساسي للبابونج *Matricariacamomille*عمل كمسكن و مضاد للالتهاب، كما أثبتت دراسة أخرى للزيت الأساسي للقرفة *Cinnamomum*(*osmophloeum)* أن لها نشاط مضاد للالتهابات ممتاز.

II-7-3 النشاطية المسكنة للألم

العديد من النباتات تحتوي زيوتها الأساسية على مركبات تمتلك خاصية تخفيف أو تسكين الألم تم دراسة الزيت الأساسي لنبات القرطم الايطالي(*Nepeta italicaL*) حيث اظهر تثبيط لتفاعلات الأسيتيل كولين لفأران معزولة وبالتالي تعمل على تسكين الألم كما استعمل القرنفل (Clou de girofle) في طب الأسنان بفرنسا سنة 162 كمطهر ومسكن لألم الأسنان.

II-8 استخداماتها

للزيوت الأساسية فوائد كبيرة و استخدامات عديدة منها ما يستعمل [41]:

- ✓ لأغراض طبية في إطار ما يعرف ب Aromathérapie حيث تستعمل الزيوت الأساسية في علاج الأمراض وخاصة الصدرية منها بالإضافة إلى اضطرابات المعدة والأمعاء و أمراض الجلد، و يشترط أن يتم تخفيفه قبل استخدامه.
- ✓ في مجال الأغذية فهي تستعمل كمعطرات،ملونات أو كنكهات بالإضافة إلى أنها تضاف إلى الطعام بغرض حفظه من الفساد الميكروبي وذلك لاحتوائها على المركبات التربينية المانعة لنمو البكتيري أو الفطريات.

- ✓ في صناعة الروائح والعطور ومستحضرات التجميل .مثل زيت البابونج الروماني، زيت البابونج الألماني ، زيت الخزامى و زيت الليمون[41].
- ✓ في صناعات أخرى : مبيدات حشرية، الصناعات الصيدلانية مثل زيت البابونج الألماني، الصناعات الغذائية .

II-9 السمية

تحتوي بعض الزيوت الأساسية على مركبات سامة وخطيرة قد تودي إلى إحداث نوعين من السمية:

السمية المزمنة أما (toxicité chronique) **وهي** ليست معروفة كما إن لها احتمالية ضعيفة في وجود خصائص تسبب الطفرات (proprietiesmutagens) أو تسبب السرطان(cancérogène) ، أما بالنسبة للسمية الحادة (toxicité aigue) فهي معروفة جيدا وخاصة إذا ما استعملت عن طريق الفم بكميات كبيرة أ وفي صفتها النقية ، و بتراكيز عالية فهو يتسبب بتسمم الأعصاب و ذلك لاحتوائها على thuyone أو pinocomphone وهي كيتونات تسبب أزمات تشبه الصرع تؤدي إلى حدوث اضطرابات قد تكون حسية أو نفسية ،كما أن التربينات الأحادية سامة كذلك فهي تحدث تشنج في مزمار الحنجرة (glotte) لدى الأطفال عند ابتلاعها بجرعات متفاوتة مثل *camphre* و *menthol* لذلك فان استعمال الزيوت الأساسية له ضوابط فهي قد تسبب خطر كبير لأنها غنية بالمواد الفعالة [2].

II- 10 الإحصائيات العالمية في إنتاج الزيوت الأساسية

قدر حجم السوق العالمي للزيوت الأساسية بنحو18.6 مليار دولار أمريكي في عام 2020 ومن المتوقع أن يتوسع بمعدل نمو سنوي مركب (CAGR) سنوي مركب بنسبة 4.7 % من حيث الإيرادات من عام 2021 إلى عام 2028. ومن المتوقع أن يكون السوق مدفوعا بزيادة الطلب من صناعات الاستخدام النهائي الرئيسية، مثل الأغذية و المشروبات و العناية الشخصية و مستحضرات التجميل و العلاج بالروائح على عكس معظم الأدوية و العقاقير التقليدية، ليس للزيوت الأساسية أي آثار جانبية كبيرة . و من المتوقع أن تكون سمات المنتج هذه العامل الدافع الرئيسي لنمو السوق.

زيادة وعي المستهلك فيما يتعلق بمنتجات العناية الشخصية الطبيعية و العضوية و الأطعمة و المشروبات أجبرت الشركات المصنعة على تحويل تركيزهم من المنتجات الاصطناعية إلى المنتجات الطبيعية التي كانت بمثابة إحدى القوى الرئيسية التي تؤثر على سوق الزيوت الأساسية العالمية . و من

المتوقع أن تؤدي العديد من الفوائد الصحية المتعلقة بالزيوت الأساسية إلى زيادة الطلب عليها في المستحضرات الصيدلانية والطبية [42].

ارتفاع الطلب على المنتجات العضوية هو عامل آخر يؤثر على اتجاهات المستهلكين أدى التنفيذ الإضافية للوائح التي تفضل استخدام المكونات الصديقة للبيئة في صناعة مستحضرات التجميل و الأغذية والمشروبات إلى إيقاظ اهتمام الناس بالبحث عن منتجات مصنوعة من مكونات طبيعية .شهدت الصناعة زيادة حادة في الطلب على منتجات النباتية بنسبة 100% و الخالية من عطور و المكونات المشتقة من الحيوانات نتيجة لذلك يتجه غالبية السكان إلى المنتجات العضوية لاكتساب الصحة.

جدولII.1: الإنتاج السنوي للزيوت العطرية لبعض دول العالم [43]

الزيت العطري	الإنتاج بالطن	الدول المنتجة الرئيسية
زيت البرتقال	51000	الولايات المتحدة –البرازيل
زيت النعناع	32000	الهند–الصين–الأرجنتين
زيت الليمون	9200	اسبانيا–إيطاليا–استراليا
زيت الأوكاليبتوس	4000	الصين–الهند–استراليا
زيت القرنفل	1800	اندونيسيا–مدغشقر
زيت الأرز	1650	الولايات المتحدة –الصين

الفصل الثالث

طرق الإستخلاص

III طرق الاستخلاص

III -1 تعريف الاستخلاص

يعرف الاستخلاص بأنه عملية فصل المكونات الفعالة من الانسجة عن المكونات غير نشطة بيلوجيا باستخدام مذيبات مناسبة تعتمد على قطبية المكون وطبيعته الكيميائية والحصول على المستخلص الخام.

III -2 استخلاص الزيوت

يتم اختبار أو تفضيل طريقة معينة لإستخلاص الزيوت من عضو نباتي معين تبعا لعدة اعتبارات من أهمها مايلي :

- ✓ التركيب الكيميائي للزيت الطيار، فعند إستخلاص الزيت من النبات يجب اختيار الطريقة التي تضمن الحصول عليه بحالته الطبيعية ، دون حدوث أي تحلل أو تغيير في صفاته الكيميائية وبالتالي لا تتغير رائحته أوطعمه.
- ✓ الجزء من النبات الذي يحتوي عل الزيت الطيار ومكان وجود خلايا الزيت به ومدى حساسيته وسمك جدران هذه الخلايا،فطريقة استخلاص الزيت من بتلات الأزهار، تختلف عن طريقة استخلاصه من الثمار أو الأوراق أو الجذوروهكدا .
- ✓ كمية الزيت الموجودة في النبات تحدد الطريقة التي يتم استخلاصه بها ، فإذا كانت نسبة الزيت ضئيلة يجب استخلاصه بطريقة المذيبات حت لاتفقد هذه الكمية اذا ما استخدم طريقة التقطير بالماء أو البخار.
- ✓ مراعاة الجانب الإقتصادي في طريقة الاستخلاص وخصوصا على المستوى التجاري إذ يجب الحصول على كمية الزيت الموجودة في النبات بأكملها ، وبأقل تكاليف ممكنة .
- ✓ يعتبروقت جمع محصول النباتات العطرية وطرق معاملتها،وإعدادها قبل عملية الإستخلاص من أهم العوامل التي تؤثر في الزيت النهائي للزيت ، سواء من الناحية الكمية أو من ناحية المواصفات للزيت وعموما يلاحظ أن النباتات العطرية التي نتحصل على الزيت من أوراقها وأزهارها لاتتحمل التخزين لفترات طويلة قبل إسخلاصها منها ، في حين أن النباتات التي يستخرج الزيت من بذورها أو ثمارها فإنها تتحمل التخزين لمدة قد تصل إلى ستة أشهر[44]

III -3 أهم أسس الإستخلاص

العمليات الرئيسية التي يجب مراعتها في العمليات الاساسية لاستخراج المواد الخام الطبيعية العطرية هي:

- ✓ التطاير La volatilité
- ✓ الذوبانية La solubilité
- ✓ حجم وشكل الجزيات المكونة La taille et la forme des molécules constitutives
- ✓ الادمصاص L'adsorption [45]

الجدول1.III: المعايير المطبقة في عمليات الاستخلاص[45]

تقنية الاستخلاص technique d'extraction	**أساس الفصل propriété**
التبخير évaporation	التطاير volatilité
التقطير distilation	
Co-distilation	
استخلاص صلب–سائل	الذوبانية solubilité
استخلاص سائل– سائل	
إعادة البلورة	
طحن / غربلة	حجم وشكل الجزيئات المكونة
ضغط/ ترشيح	
فصل عن طريق الأغشية	
الفصل بالكروماتوغرافيا	الإدمصاص adsorption

أما طرق استخلاص الزيت العطري تكون كالآتي :

III -4 الطرق الكلاسيكية (Méthodes classiques)

III -4-1 الإستخلاص بالتقطير

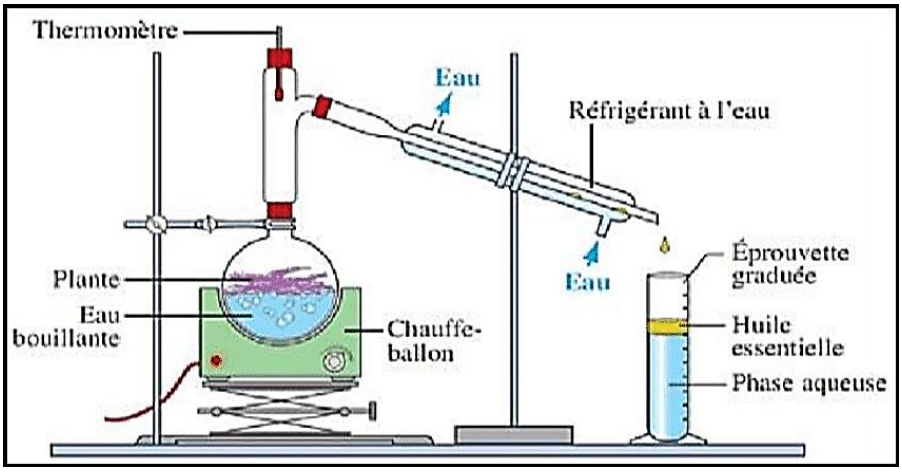
تعتبر هذه الطريقة من أقدم الطرق المستعملة في إستخلاص الزيوت العطرية لسهولة إستعمالها وقلة تكلفتها وقصر مدتها وهي تعتمد أساسا على خروج الزيت الطيار من أماكن تجمعه وتراكيبه الإفرازية داخل الأنسجة النباتية ثم تصاعده على هيئة غازية أو بخارية محمولا مع البخار المائي ثم مرورهما على وحدات التكثيف متحولا إلى خليط سائلي متكون من الزيت والماء والتي يسهل بعد ذلك فصل المادة الزيتية عن الماء[46] (Bruneton ، 1999) [47]

III -4-1-1 التقطير المائي(hydrodistilation)

وفقا لـ (Guenther1949) [48]غالبا ما يتم الحصول على الزيوت الأساسية عن طريق التقطير[45] التقطير المائي hydrodistillation ،هي طريقة مضبوطة normée من قبل Afnor لاستخلاص الزيوت الأساسية، وكذلك لمراقبة الجودة (1996، Maisonneuve) حيث يتم غمس المادة النباتية المراد استخلاص الزيت الأساسي لها في الماء ، ثم يتم اخضاع الكل للحرارة حتى الغليان الحرارة المرتفعة تسمح بانفجار الخلايا النباتية وتحرير الجزيئات العطرية ، هذه الجز يئات العطرية تشكل مع بخار الماء ، خليطًا ازوتروبيا (mélange azéotropique) التقطير المائي يمكن أن يكون مع أو بدون إعادة تدوير للماء ، ويسمى مبدأ إعادة التدوير عادة بـ cohobage .في المختبر النظام المزود بـ cohobe و الذي يستخدم عادة لاستخراج الزيوت الأساسية والمتوافق مع la pharmacopée européenne هو الكليفنجر Clevenger مدة التقطير المائي hydrodistillation يمكن أن تتغير بشكل كبير، حيث قد تبلغ عدة ساعات وهذا يعتمد على المعدات المستخدمة و المواد النباتية المراد علاجها، مدة التقطير لا تؤثر فقط على المردودية ولكن أيضا على تركيبة المستخلص.[32]

تستخدم هذه الطريقة في استخلاص الزيوت من البذور والأوراق والقشور للنباتات الجافة التي لا تتأثر بالغلي وتحتوي على نسبة عالية من الزيت الطيار ،هذه الطر يقة تحتاج وقت طويل وتعطي كمية قليلة من الزيت الطيار، على الرغم من أن هذه الطريقة سهلة وغير مكلفة وبسيطة إلا أن لها العديد من العيوب مثل :

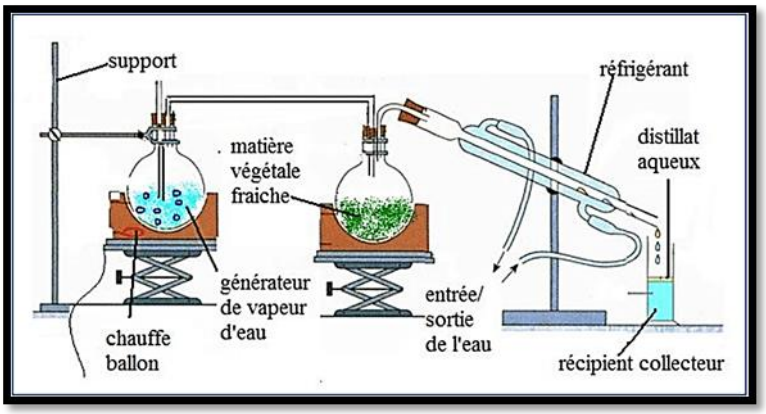
- مكونات الزيت مثل الأسترات حساسة للتحلل المائي بينما المكونات الأخرى مثل الهيدروكربونات أحادية التربين و الألدهيدات المعرضة للبلمرة (نظرا لأن الرقم الهيدروجيني للماء غالبا ما ينخفظ أثناء التقطير ، يتم تسهيل تفاعلات التحلل المائي).
- تميل المكونات الأوكسيجينية مثل الفينولات إلى الذوبان في الماء الراكد ،لذلك لا يمكن إزالتها بالكامل عن طريق التقطير .
- نظرا لأن عملية التقطير بالماء تميل إلى أن تكون عملية صغيرة (يتم تشغيلها بواسطة شخص أو شخصين) فإن تراكم الكثير من الزيت يستغرق وقتا طويلا ، لذلك غالبا ما يتم خلط الزيت عالي الجودة بزيت ذي نوعية سيئة .
- التقطير بالماء هو عملية أبطأ من التقطير بالماء والبخار أو التقطير بالبخار المباشر [49].



الشكل1.III: جهاز Clevenger ، المستخدم في عملية التقطيرالمائي .

III -4 -1-2 استخلاص بالجرف البخاري (entraînement à la vapeur d'eau)

هي احدى الطرق الأساسية للحصول على الزيت الأساسي وفي هذه التقنية توضع المادة النباتية في أوعية شبكية في معزل عن الماء، بطريقة تسمح لبخار الماء أن يتخللها خلال مرور البخار على المادة النباتية، بحيث تتفجر الخلايا و تطلق الزيت العطري الذي يتبخر تحت تأثير الحرارة ويتصاعد الزيت العطري مع بخار الماء ليتكاثف في المكثفة ويتحول إلى الحالة السائلة، في الأخير يتم الحصول على طورين طور مائي وطور عضوي الذي يمثل الزيت [2].



الشكلIII.2 : الجهاز المستخدم في التقطير البخاري

III -4 -1-3 الاستخلاص بواسطة الماء والبخار معا

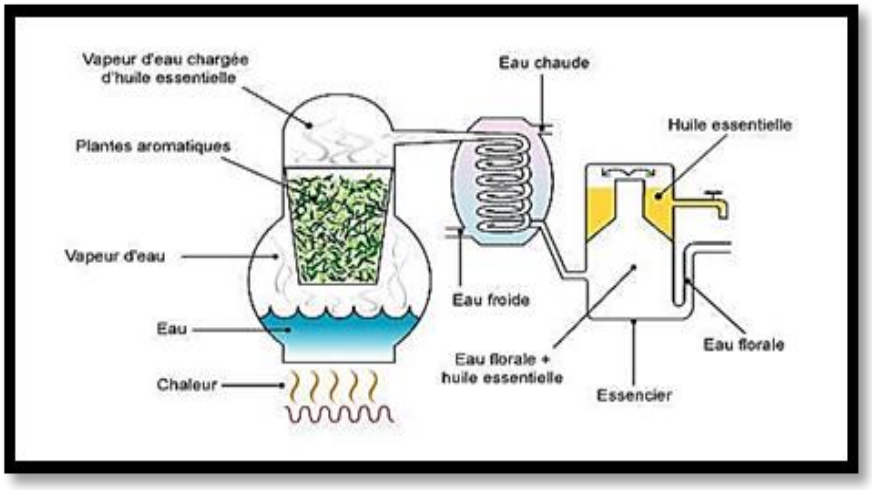
تعتمد هذه الطريقة من الاستخلاص على وضع النبات في الماء دون غمره ، ومبدأ هذه الطريقة مشابه لطريقة الاستخلاص السابقة ، الضغط في هذه الطريقة ثابت ، لا يزيد عن الضغط الجوي ، ودرجة الحرارة لا ترتفع عن درجة غليان الماء $100\ c^{\circ}$ [43] . تختلف هذه الطريقة في وجود حامل شبكي ضمن الجهاز يحمل المادة النباتية [46] ، يتم الحصول على كمية أكبر من الزيت من الطريقة السابقة [43].

تعتبر هذه الطريقة أفضل من التقطير المائي وهي أقل تكلفة ، وتستعمل في فصل الزيت من الحبوب والأوراق والسيقان الخشبية ، على أن تكون تعبئة جهاز التقطير مثل طريقة البخار ،هذه الطريقة تعتبر أقل تكلفة من طريقة البخار فقط .

يخرج الماء المقطر في أنابيب التكثيف وعلى سطحه طبقة من الزيت إذا كان أخف من الماء مثل زيت النعناع وزيت الكراوية أو في قاعه إذا كان هذا الزيت أثقل من الماء مثل زيت القرفة أو زيت القرنفل ، ويتم فصل الزيت عن الماء في أواني استقبال خاصة تسمى Florentine receivers يختلف شكلها بإختلاف كثافة الزيت الناتج .

وفي كلتا الحالتين يعود الماء المقطر مرة أخرى للوعاء لاستخلاص كميات أخرى من الزيت لأن استعماله مرة أخرى يزيد من كفاءةعملية التقطير .

أما الماء المقطر فهو ذو أهمية اقتصادية ويباع في الأسواق باسم ماء الورد ، وماء النعناع [43].



الشكل3.III التقطير بواسطة الماء والبخار معا

III-4-2 الاستخلاص بواسطة المذيبات العضوية

الاستخلاص بالمذيبات هي تقنية تستخدم على نطاق واسع في كل التطبيقات الصناعية والمختبرات يتضمن مجموعة متنوعة من التقنيات مثل الاستخلاص صلب –سائل و الإستخلاص سائل –سائل ، إستخلاص السوائل الفوق حرجة (SFE) وتقنيات خاصة أخرى [50].

III -4-2-1 استخلاص صلب – سائل

يفصل المادة الصلبة عن السائلة ، حيث يكونان غير قابلين للإمتزاج

في هذه الطريقة توضع المادة الخام (الصلبة) مطحونة broyé مع المذيب (السائل) بحيث يكون المواد المراد استخلاصها قابلة للذوبان في المذيب تتم هذه العملية بمختلف الطرق :

- النقع macération
- النقيع (بالغلي) infusion
- المغلي les décoctions

من أجل فصل الصلب عن السائل يتبع عملية الاستخلاص مرحلة الفصل بالتركيد (décantation) أو الترشيح (filtration) [51].

III-4-2-1-1 الاستخلاص بالنقع (extraction par macération)

الاستخلاص بالنقع هو احدى طرائق الاستخلاص الزيوت العطرية بإستعمال المذيبات العضوية، وفي هذه الطريقة تنقع الأجزاء النباتية المراد استخلاصها في المذيب بإستعمال المذيبات العطرية ، وفي هذه الطريقة تنقع الأجزاء النباتية المراد استخلاصها في المذيب في أوعية كبيرة ولمدة تكفي لإذابة

الزيوت الطيارة في المذيب ، وفي بعض الأجزاء ترفع درجة حرارة المذيب للمساعدة على ذوبان الزيوت الطيارة ولكن يراعى عند ارتفاع درجة الحرارة ألا تصل الى الحد الذي يؤثر على مكونات الزيت أو صفاته ،وقبل تعبئة جهاز الاستخلاص يراعى أن تكون النباتات مجزأة إلى أجزاء صغيرة تسمح بتعرض أكبر مساحة ممكنة من الخلايا بتأثير المذيب ، ويستحسن إستبدال المذيب مرتين أو ثلاث مرات بكمية أخرى منه نقية حتى يتم التأكد من استخلاص كل ما في النباتات من زيت .

بعد سحب المذيب بما فيه من الزيت من وعاء الاستخلاص ، يرشح للتخلص مما قد يكون عالقا به من شوائب نباتية ، ثم يقطر على درجة حرارة منخفظة وتحت ضغط منخفظ فيفصل المذيب الذي يعاد استعماله في عملية استخلاص جديدة ، ويبقى الزيت العطري المطلوب استخلاصه[44].

III -4-2-1-2 المغلي (décoctions)

تقوم هذه الطريقة على استخلاص مقومات (مركبات) النبات الفعالة على نحو أقوى من النقيع وتستعمل للجذور واللحاء والغصينات وبعض أنواع الثمار العنبية . توضع العشبة في الماء البارد ويغلى المزيج برفق لمدة تصل إلى ساعة واحدة حتي يتبخر ثلث السائل . يجب تحضير الكمية المعيارية للنقيع ، كل يوم بيومه حتى تستعمل طازجة[32] (بنيلوب أودي ، 1999)[52].

III-4-2-1-3 النقيع (بالغلي) infusions

النقع طريقة بسيطة جدا لاستعمال الأعشاب وهو يحضر تقريبا كالشاي ، يرفع الماء المغلي عن النار ليهمد قليلا لأن الماء الذي يغلي بقوة يبدد الزيوت الطيارة المفيدة في البخار. تستعمل هذه الطريقة للأزهار و الأجزاء المورقة من النباتات . يجب تحضير الكمية المعيارية كل يوم بيومه لتبقى طازجة وهي كافية لثلاث جرعات[32] (بنيلوب أودي ، 1999)[52].

III -4-2-2 استخلاص سائل – سائل (الاستخلاص بالمذيبات)

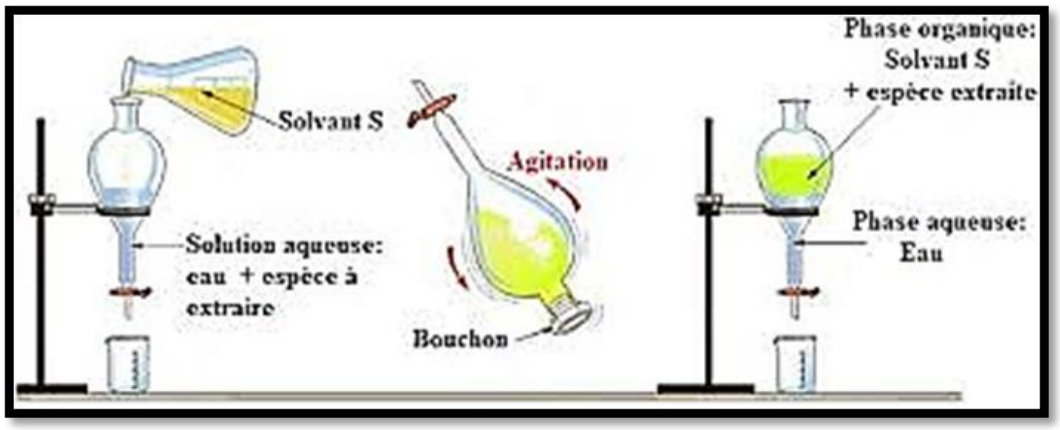
نظرا لأهمية الزيوت العطرية في ميدان صناعة العطور ، ظهرت زيوت عطرية غالية الثمن يطلق عليها اسم زيوت طبيعية [43] وهذه لا تستخلص بطرق التقطير وإنما بطريقة الإستخلاص بالمذيبات العضوية حيث يكون فيها الزيت مطابقا تماما لحالته الموجودة عليها في النبات أي زيت طبيعي(peng et all ;2004) تطبق على النباتات التي تحتوي على نسبة منخفظة من المواد العطرية [32].

تعتمد طريقة الاستخلاص سائل– سائل على توزيع المذاب بين مذيبين غير قابلين للإمتزاج يكون احداهما مائيا واخر عضويا وان المذاب الذي يذوب في كل من الطورين يتوزع بينهما بنسبة معينة . ويتم الوصول الى حالة التوازن.

III -4-2-2-1 شروط المذيب المستخدم

يجب أن يتحقق في المذيب المستخدم الشروط التالية :

- أن يذوب الزيت في المذيب الذي يقع عليه الاختيار بسهولة ، تاركا مكونات النباتات الأخرى دون إذابتها أوإذابة أقل كمية منها .
- ألا يدخل المذيب في تفاعلات مع الزيوت العطرية المراد استخلاصها أو المواد الأخرى الموجودة في النبات .
- أن يكون المذيب ذو درجة غليان منخفضة ما أمكن ، بحيث لايترك أثر بعد تبخره .
- يستحسن اختيار مذيبات لا تنحل في الماء ، أو تمتزج به ،حتى لايستخرج معه الماء من أنسجة النبات ، ويسهل فصله في حالة خروجه مع المذيب [43].



الشكلIII.4 : مراحل الاسخلاص سائل – سائل

الجدول2.III :شروط اختيار المذيب[51]

المذيب	درجة الغليان	الكثافة	محاسن المذيب	مساوئ المذيب
Acétate d'éthyle	77	0.90	ذوبانية قوية	قابل للإشتعال ،يصعب التخلص منه بدرجة متوسطة
Cyclo hexane	81	0.78	قليل السمية	سهل الاشتعال
Dichloro-1،2éthane	83	1.26	قابلية منخفظة للاشتعال	متوسط السمية ، أبخرة مهيجة
Dichlorométhana	40	1.34	من السهل التخلص منه	متوسط السمية ، يشكل مستحلب ضار
Ether éthylique	35	0.71	من السهل التخلص منه	سريع الإشتعال
Hexane	69	0.66	من السهل االتخلص منه	سريع الإشتعال
Pentane	36	0.63	من السهل التخلص منه	سريع الإشتعال
Toluène	111	0.87	سمية منخفظة	يشتعل
trichloroéthylène	87	1.46	غير قابلة للاشتعال	متوسط السمية

III -4-2-3 الاستخلاص بالتحلل الانزيمي

يتم عصره النسيج النباتي للتخلص من الزيوت الثابتة أولا ثم ينقع النبات المعصور في الماء في إناء حكم القفل لمدة 2 إلى 3 أيام وذلك ليتم تحويل الجليسيدات إلى مواد عضوية ثم يستخلص الزيت الطيار بأحد طرق التقطير [53].

III -4-2-4 الاستخلاص بالضغط أو العصر (pressage)

مبدأ هذه الطريقة بسيط جدا: الجيوب الإفرازية التي تتمركز موقعها في طبقات القشرة أو في أكياس داخل الفصوص العصيرية، تتمزق (تتخرب)، إما عن طريق العصر اليدوي أو باستعمال آلات العصر الميكانيكي، ويتم بعد ذلك الجمع المباشر للزيوت النباتية الأساسية بعد إبعاد البقايا الصلبة، ويشيع استعمال هذه الطريقة في ثمار الحمضيات والمصادر النباتية العطرية، وأغلب الأجهزة الحالية تقود إلى الإسترجاع بشكل متواقت أو تعاقبي لمشروب الفواكه والزيت الأساسي، من مميزات هذه الطريقة أنها تحافظ على الصفات الطبيعية للزيت الأساسي دون حدوث أي فقد من مكوناته الكيميائية، الذي له أهمية كبيرة في صناعة العطور[3](Bruneton، 1999 ; Beneteaud ، 2011)[55، 54] .

الشكلIII.5: الاستخلاص بالضغط

III -4-2-5 طريقة الاستخلاص بالدهون على البارد(Enfleurage à froid)

في هذه الطريقة يتم الاستخلاص من الأزهار عن طريق ملامسة الأزهار للدهون الحيوانية ، توزع الدهون في إطار خشبي ثم تمتص الدهون الزيت العطري للزهرة ، تتكرر هذه العملية لعدة أيام حتى يتم تشبع الدهون بالزيت العطري تسمى هذه الدهون بالمراهم العطرية(la pommade Parfumée) بعد ذلك يفصل الزيت العطري عن الدهون بواسطة غسل المرهم بالكحول .

هذه العملية مخصصة فقط للنباتات الحساسة للغاية مثل الياسمين والبنفسج ، ويكون مردود العملية ضعيفا [51].

الشكلIII.6: الاستخلاص بالدهون على البارد

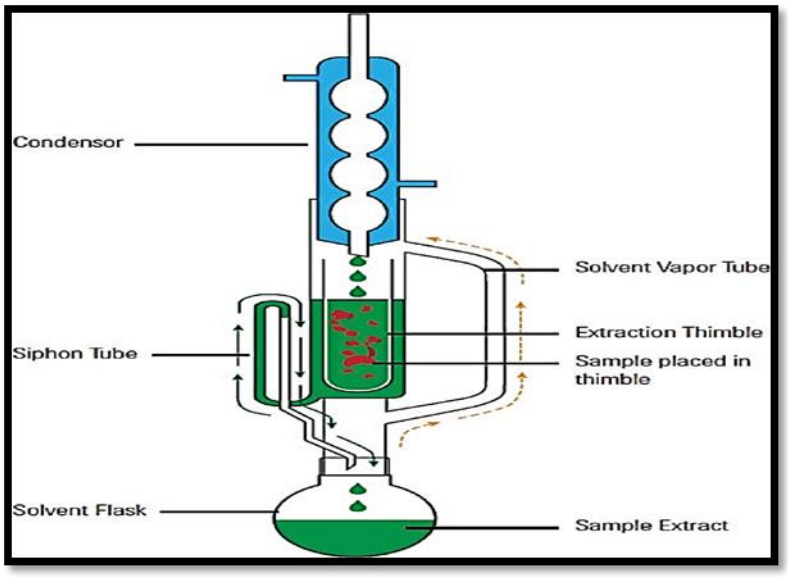
III -4-2-6 طريقة الاستخلاص بالدهون على الساخن (Enfleurage à chaud)

هي طريقة استخلاص تستخدم للنباتات الأقل هشاشة مثل الورد أو زهر البرتقال أو ميموزا mimosa التي لا يكفي استخلاصها على البارد ، يتم نقع الأزهار على في دهون نقية عند 60 درجة وتترك لتنقع لمدة يومين أو ثلاثة ، ثم يتم ترشيح هذا الخليط لفصل الأزهار ويتم الحصول عل الدهون العطرية (pommade Parfumée) ، بعد ذلك يفصل الزيت العطري عن الدهون العطرية بواسطة غسل المرهم بالكحول[51].

إن هذه الطريقة تقليدية وغير مستعملة بكثرة بسبب مردودها الضعيف(انتشار الزيت العطري في الشحوم بطيء) من جهة، ومن جهة أخرى، يجب تجديد بتلات الأزهار عدة مرات مرات من أجل الحصول على مرهم عطري مركز.

III -4-2-7 الإستخلاص بسوكسلي (soxhlet)

يتلخص مبدأ عمل الجهاز في تسخين المذيب الموجود في حوجلة الجهاز حتى الغليان ليصعد البخار عبر قناة خاصة، ليصل إلى مكثف مائي مرتد فيتكثف ويهبط إلى الغرفة الرئيسية حيث توجد العينة النباتية فتنقع بالمذيب الدافئ لمدة زمنية حتى يصل المذيب في الغرفة إلى مستوى محدد ثم يندفع عن طريق أنبوبة ملتوية ملاصقة للغرفة الرئيسية ليعود إلى الحوجلة ساحبا معه المواد الكيميائية المذابة فيه، وهكذا يكون المذيب قد أنجز دورة كاملة، وتتكرر هذه العملية حتى نهاية الاستخلاص[56] .

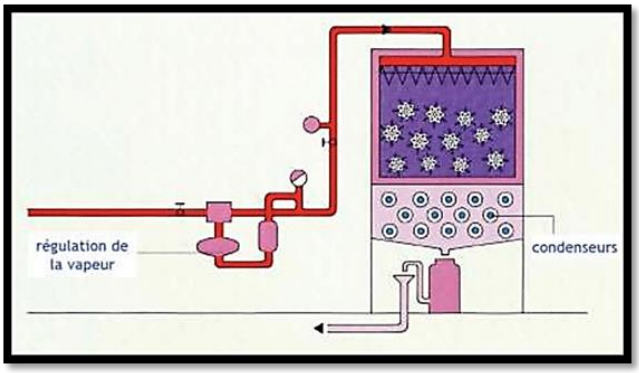


الشكلIII.7: الجهاز المستخدم في الاستخلاص بسوكسلي

III -4-2-8 الانتشار المائي hydrodiffusion

تعتمد هذه الطريقة على بخار الماء المنخفظ (0.02-0.15 بار) الذي يخترق الكتلة النباتية من الأعلى إلى الأسفل ، المركبات المحصل عليها بهذه الطريقة هي بشكل واضح متشابهة مع المركبات المتحصل عليها بطريقة التقطير المائي ، إلى أن هذه الطريقة تمتاز ب : (Bruueton ، 1999) [55]

- ربح الوقت والطاقة .
- تجنب عدد كبير من المواد التي لها التي لها علاقة بالحرارة[3]



الشكلIII.8 : الاستخلاص بالانتشار المائي

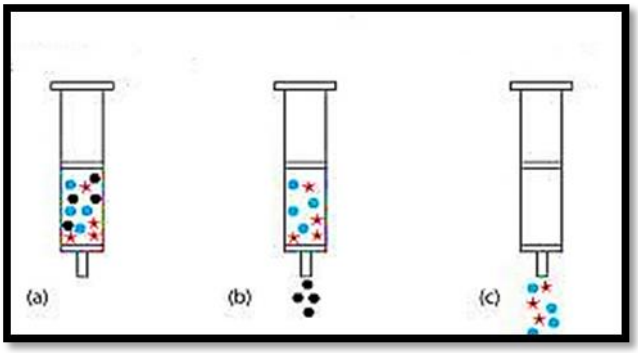
III -5 الطرق الحديثة للإستخلاص (Méthode innovantes)

ترتبط إحدى عيوب التقنيات التقليدية بمكونات الزيوت العطرية، والتي تخضع للتغيرات الكيميائية بسبب درجات الحرارة العالية، وبالتالي فإن جودة الزيوت العطرية المستخرجة تتضرر بشكل خاص إذا كان وقت الاستخلاص طويلا ، وبالتالي فمن المهم أن تحافظ طريقة الاستخلاص على التركيب الكيميائي للزيت العطري ، كما يجب أن تقلل تقنيات الاستخلاص الجديدة من وقت الاستخلاص و استهلاك الطاقة واستخدام المذيبات[43] .

III -5-1 الاستخلاص بالطور الصلب (SPE)

طريقة الاستخلاص باطور الصلب SPE هو طريقة ذات انتقائية عالية ، تكلفة منخفظة ،سريعة ومناسبة لكثير من التطبيقات اليومية والبحثية . تتم بإستخلاص نموذج سائل من خلال إمراره على طبقة رقيقة من دقائق طور صلب ، وبذلك تحتجز المادة المطلوب تحليلها وتركز عل الطور الصلب ثم يعاد استردادها بكمية صغيرة جدا من مذيب مناسب ، و الاستخلاص يمر بأربع خطوات بسيطة :

- تهيئة العمود : يضاف لأنبوب SPE الجاف قبل استخدامه كمية قليلة جدا من المذيب العضوي وذلك لتهيئته
- تحميل النموذج
- الغسل لإزالة المتداخلات
- إسترداد المادة المطلوبة [57]



الشكلIII.9: مراحل استخلاص الطور الصلب

a : إضافة العينة

b : غسل العينة لإزالة المتداخلات

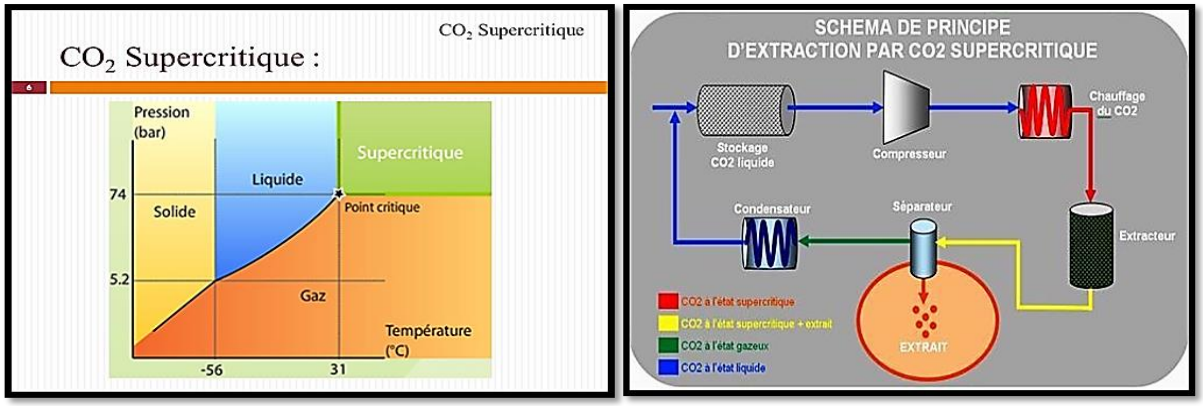
c : إزالة التحليل

III -5-2 الإستخلاص بالسوائل الفوق الحرجة CO_2 supercritique (SFE)

تعتبر طريقة حديثة في استخلاص المادة النباتية باستعمال ثاني أكسيد الكربون CO_2 الضغط ودرجة حرارة عضمى 31 °م ، وتعتمد هذه التقنية على ذوبان المركبات العضوية في CO_2 في المرحلة الفوق الحرجة supercritique شكل (**10.III**) وهي الوسيط بين الغاز والسائل ، في هذه المرحلة CO_2 يظهر خاصية جيدة في فصل عدد من المركبات العضوية ،هذه الخاصية طبقت في استخلاص الزيوت الاساسية من المادة النباتية ، حيث يتم الاستخلاص في وسط سائل CO_2 supercritique وذلك برفع الضغط ودرجة الحرارة إلى 31 °م في وجود المادة النباتية ، والفصل في وسط غازي بخفظ الضغط ودرجة الحرارة وتمدد السائل (CO_2 supercritique) الذي يتحول إلى الحالة الغازية حيث يبعد هذا الأخير بشكل تام و يبقى المستخلص النباتي وحيد (Bruneton ،1999 ; Rozzi و آخرون ،2002) [55،58].

أما المزايا الرئيسية لطريقة الاستخلاص ب CO_2 supercritique فهي :

- المركبات المستخلصة المحصل عليها قريبة جدا من المركبات الطبيعية الأصلية
- الاستخلاص بطريقة(CO_2 supercritique) غير ضارة بالمركبات سريعة التخريب وتقلل المخاطر.
- الاستخلاص بالسوائل الفوق الحرجة(supercritique) بصفة عامة سريعة جدا.
- تستعمل هذه الطريقة من أجل الحصول على الزيوت صعبة الاستخلاص بالتقطير .
- طريقة تقود إلى إبعاد وعزل المذيب (CO_2 supercritique) بطريقة بسيطة و هي خفظ الضغط ودرجة الحرارة ، كما يمكن تجنب استخدام الماء و تلويث المذيبات العضوية الشائعة الاستعمال وبالتالي فهي طريقة غير سامة.
- خصائص السوائل الفوق الحرجة هي الإنتشارية العالية واللزوجة المنخفضة .
- إن CO_2 متوفر وسهل الحصول عليه ،فهو متوفر بكميات كبيرة كمنتج ثانوي عن طريق التخمرأو الاحتراق .....إلخ[3]. (Brennecke و Eckert ،1989 ; Bruneton ،1999 ; Rozzi و آخرون،2002) [59، 55، 58]



الشكل10.III :الإستخلاص بالسوائل الفوق الحرجة CO_2 supercritique

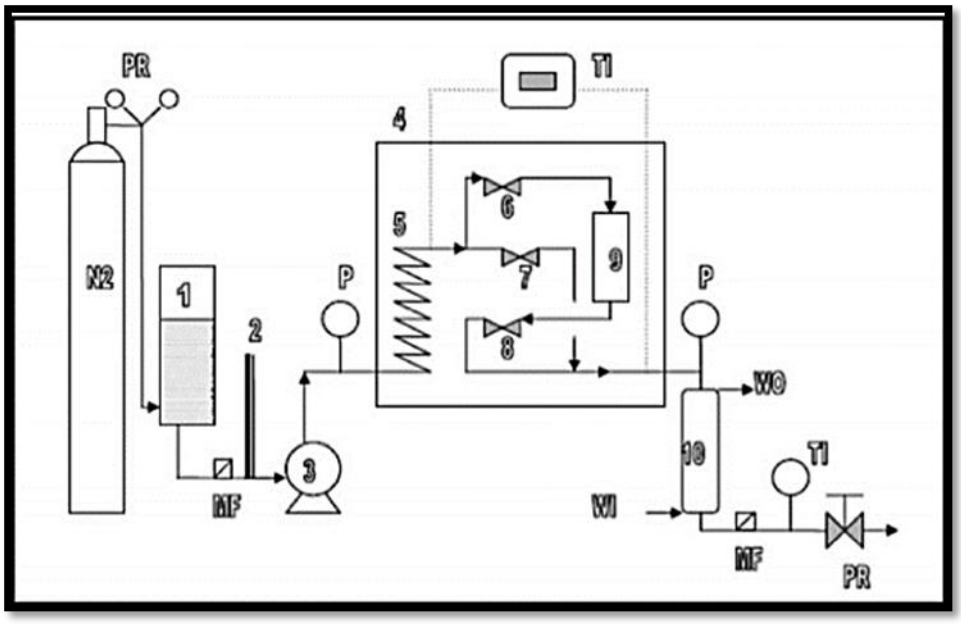
III -5-3 الاستخلاص بإستخدام السوائل في حالتها الحرجة

يستخدم في هذه الطريقة الماء لاستخلاص الزيوت العطرية ، حيث يتم الوصول إلى حالته دون الحرجة عندما يكون الضغط أعلى من الضغط الحرج، عند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة، وفي هذه الحالة يعتبر الماء وثنائي أوكسيد الكربون من أكثر المواد المستخدمة على نطاق واسع لاستخلاص الزيوت العطرية .

إن استخلاص الزيوت العطرية بواسطة الماء في حالته دون الحرجة ، يعد بديلا قويا لأنه يمكن استخلاص الزيت بسرعة باستخدام درجات حرارة منخفضة، الأمر الذي يجنب تغير مكونات الزيت ، بالإضافة إلى بساطة هذه الطريقة و انخفاظ تكلفتها .الشكل

إن أهم مزايا هذه التقنية على تقنيات الاستخلاص التقليدية هي:

- وقت الاستخلاص الأقصر.
- جودة الزيت الناتج .
- تعد تقنية متوافقة بيئيا .
- استهلاك منخفظ للمذيبات[43] .



الشكلIII.11: مخطط جهاز الاستخلاص بالسوائل في حالتها دون الحرجة

1-خزان ماء، **2**-أنبوبة قياس، **3**-مضخة، **4**- فرن، **5**- مدفأة، **6**-فتحة ماء، **7**- ممر للبخار، **8**- مخرج للماء، **9**- خلية إنتزاع، **10**- مبادل حراري، **MF** : فلتر دقيق، **P** : مؤشرللضغط ، **RP** : منظم الضغط ، **TI** : مؤشر الحرارة، **WI**: مبرد للماء الداخل، **WO** : مبرد للماء الخارج .

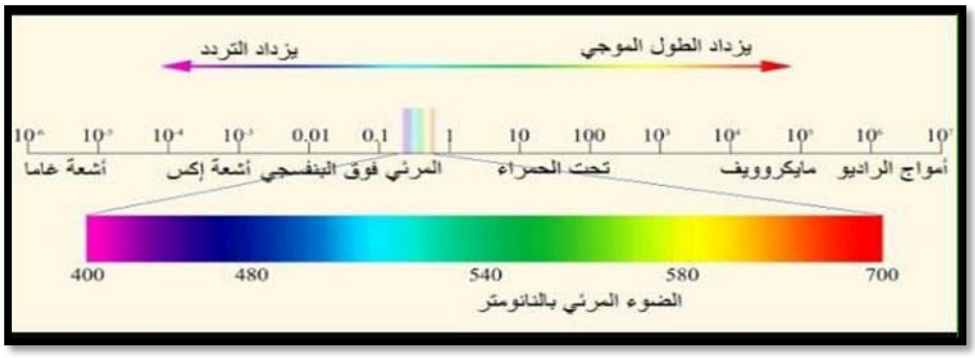
III -5-4 الاستخلاص بإستخدام CO_2 في حالتها الحرجة

يتم الحصول على CO_2 في حالته دون الحرجة ، عندما تكون درجة الحرارة بين ° C (55-31) والضغط مابين (7.4-0.5) MPA ، وفي ظل هذه الظروف فإن ثاني أكسيد الكربون يتصرف كمذيب غير قطبي .تتجنب هذه الطريقة الأخطاء الملحوظة في التقطير بالبخار بسبب ارتفاع درجة الحرارة ووجود الماء ، وفقا لتشن وزملائه [60]، فإن الزيوت التي تم الحصول عليها بواسطة هذه التقنية لها نكهات مشابهة جدا لتلك المواد الخام النباتية الطازجة ، علاوة على ذلك ، فإن جودة تلك الزيوت التي تم الحصول عليها بواسطة ال CO_2 في حالته دون الحرجة أفضل بكثير من تلك الزيوت التي تم الحصول عليها بواسطة الماء دون الحرج [43].

III -5-5 الاستخلاص بالميكروويف micro-onde

تم استخدام الأمواج المايكروويفية كطريقة استخلاص للزيوت العطرية مع تطور مفهوم الاستخلاص الأخضر والحاجة إلى طرائق جديدة لتوفير الوقت والطاقة.

إن موجات المايكروويف هي موجات كهرومغناطيسية ترددها يتراوح بين 300 MHZ و GHZ 30 وطول موجتها من 1 cm إلى 1 m ، إن التردد المستخدم عادة هو 2450MHZ والذي يتوافق مع طول موجة يبلغ 12.2cm.

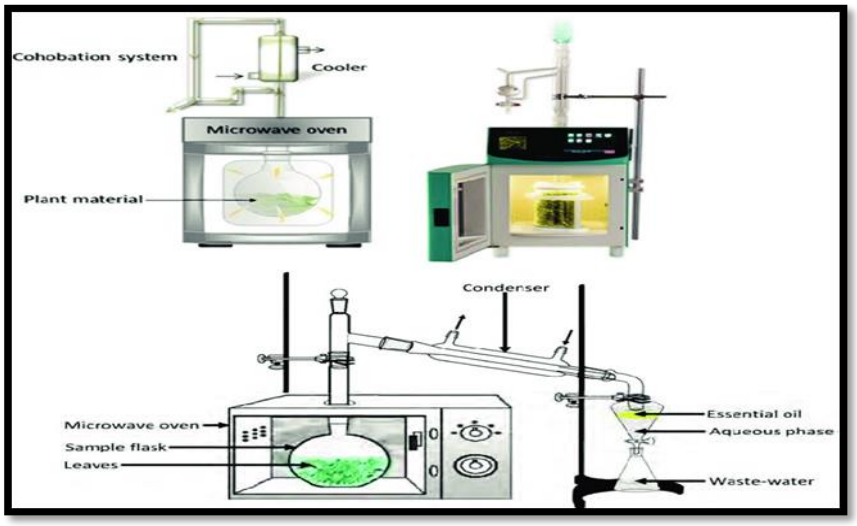


الشكل12.III : تردد الأمواج المايكروية

وقد ازداد الاهتمام لاستخدام المايكروويف في استخلاص الزيوت العطرية فبدأ من التقطير بالمايكروييف باستخدام الهواء المضغوط (CAMD) ، والجرف ببخار الماء باستخدام المايكروييف تحت التفريغ (VMHD) ، أدى الابتكار في استخلاص الزيوت بمساعدة المايكروويف(MAE) إلى تطوير عدد كبير من طرائق مثل : الاستخلاص بالجرف بمساعدة المايكروويف ، الاستخلاص دون استخدام مذيبات (SFME) ، التقطير بالبخار المعجل بالمايكرويف (MASD)، تقطير المياه بمساعدة المايكروويف (MAHD)

III -5-6 الاستخلاص بواسطة المايكروويف دون استخدام المذيب(SFME)

تم تطوير هذه التقنية من قبل chemate و زملائه[61] ، وتعتمد هذه التقنية على الطاقة الحرارية للأمواج المايكرووفية والتقطير الجاف ، حيث يتم التقطير الجاف بالمايكروويف عند الضغط الجوي للنبات الطازج دون إضافة الماء أو أي مذيب عضوي ، وبالتالي فإن التسخين الإنتقائي للمحتوى المائي الموجود داخل المواد النابتية ، يؤدي إلى تضخيم الأنسجة ويجعل الغدد الزيتية تنفجر ، مطلقة الزيت العطري الذي يتبخر تلقائيا عن طريق التقطير الايزوتروبي مع الماء الموجود في المادة النباتية ، تم استخلاص العديد من الزيوت العطرية بواسطة هذه التقنية ، والتي تسمح بعزل وتركيز المركبات الطيارة خلال 30 دقيقة فقط في حين تتطلب طريقة التقطير المائي التقليدية مدة ساعتين[43] .

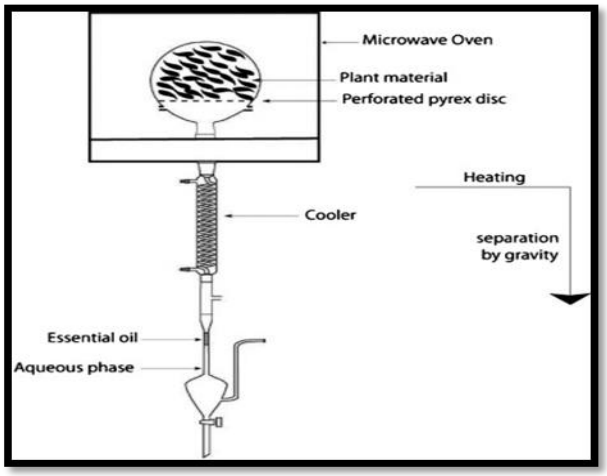


الشكلIII.13: الاستخلاص بواسطة SFME

III-5-7 الاستخلاص بواسطة المايكروويف باستخدام الانتشار المائي والجاذبية MHG

تم تصميم MHG وتطويره من قبل تشي مات وزملائه [62] ، حيث يتم وضع المواد النباتية في المايكروويف المعكوس ، كما في الشكل ، ويسخن بواسطة الأشعة المايكروووية تسخينا داخليا مما يؤدي الى تمزيق الغدد الحاوية على الزيت العطري ، وبالتالي يخرج كل من الماء والزيت من النبتة وبفضل الجاذبية الارضية يتدفق هذا المزيج خارج المايكروويف ، ومنه الى المبرد تم تصميم هذه التقنية للحصول على الميزات التالية :

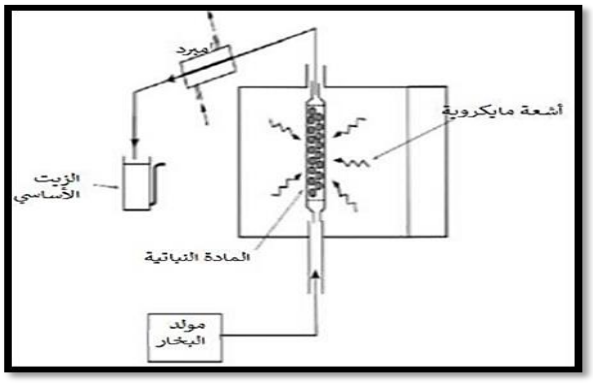
- تقليل وقت الاستخلاص الى 20 دقيقة .
- توفير الطاقة المستهلكة .
- الحد من التأثير البيئي [43].



الشكلIII.14: الاستخلاص بواسطة MHG

III-5-8 الاستخلاص بالتقطير بالبخار بواسطة المايكروويف دون استخدام المذيب MASD

استخدمت هذه التقنية من قبل الباحثة نعيمة الصحراوي [63]، باستخلاصها الزيت العطري لقشور كل من البرتقال واللافندر ، وبمقارنة هذه التقنية بطريقة التقطير التقليدية ، فإن هذه التقنية المبتكرة هي أكثر فعالية ، بسبب قصر زمن الاستخلاص ويكون مردود مماثل لطريقة التقطير التقليدية (6 دقائق لطريقة MSD مقابل ساعتين لطريقة SD)، دون أي تغييرات كبيرة في تركيبة الزيت العطري[43] .



الشكلIII.15.: الاستخلاص بواسطة MASD

III-5-9 تقطير المياه بمساعدة المايكروويف MAHD

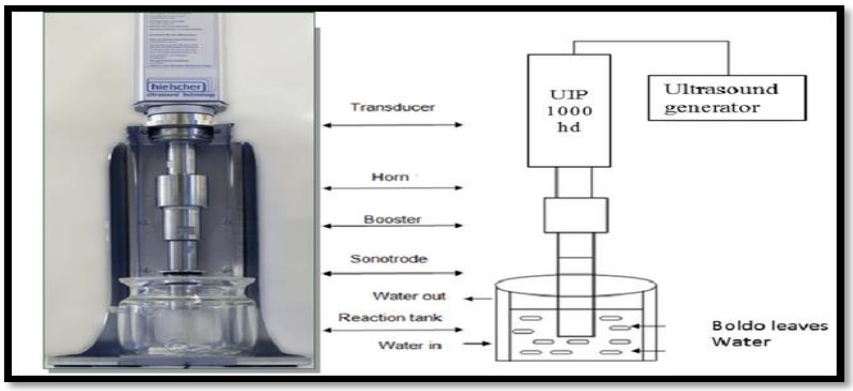
تقطير المياه بمساعدة المايكروويف هو تقنية متقدمة لتقطير الماء تستخدم فرن ميكروويف في عملية الاستخلاص . ذكرت بعض الدراسات المنشورة مؤخرا انها استخدمت بنجاح فرن الميكروويف تعتمد بشدة على ثابت العزل الكهربائي للماء والعينة . التقنيات التقليدية لاستخراج المكونات النشطة تستهلك الوقت و المذيبات ، وغير آمنة حراريا ، ويقتصر تحليل العديد من المكونات في المواد النباتية بخطوة الاستخلاص . تعد قدرة أداة الاستخلاص العالية و السريعة مع استهلاك أقل للمذيبات والحماية المقدمة للمكونات القابلة للحرارة من بعض الميزات الجذابة لتقنية تقطير الماء الجديدة الواعدة بمساعدة المايكروويف في عمليات الفصل والاستخلاص أنه يقلل من وقت الاستخلاص وحجم المذيب المطلوب ، ويقلل من التأثير البيئي عن طريق انبعاث أقل من ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي و استهلاك جزء بسيط فقط من الطاقة المستخدمة في طرق الاستخلاص التقليدية . يمكن أن يوفر استخدام تقطير المياه بساعدة الميكروويف في معالجة المواد الصناعية ويمثل أداة متعددة الاستخدامات لمعالجة العديد من أنواع المواد في ظل مجموعة واسعة من الظروف . تقطير المياه بمساعدة المايكروويف هي تقنية حالية لاستخلاص المواد البيولوجية وقد تم اعتبارها بديلا مهما في في تقنيات الاستخلاص نظرا لمزاياها

التي تتمثل أساسا في تقليل وقت الاستخلاص والمذيبات والانتقائية والتدفئة الحجمية وعملية التسخين القابلة للتحكم . يعتمد مبدأ التسخين بإستخدام تقطير المياه بمساعدة الميكروويف على تأثيره المباشر مع المواد / المذيبات القطبية ، وتحكمه فيها (2002 ، christen ، kaufmann and). [64]

III-5-10 الاستخلاص بإستخدام الأمواج الفوق الصوتية

يعتبر الاستخلاص بمساعدة الموجات الفوق الصوتية عملية جيدة لتحقيق مركبات ذات قيمة عالية ويمكن أن تنطوي على زيادة في تقدير بعض المنتجات الغذائية الثانوية عند استخدامها كمصادر للمركبات الطبيعية أو المواد النباتية . ستكون الأهمية الكبرى هي الاستخلاص الأكثر فعالية ، وبالتالي توفير طاقة، وكذلك استخدام متوسط درجات الحرارة ، وهو أمر مفيد للتركيبات الحساسة للحرارة . تم تطوير هذه التقنية في عام 1950 في جهاز المختبر .تسمح الأمواج فوق الصوتية بإستخراج الزيوت الأساسية بشكل إنتقائي وتكثيفها عن طريق اطلاقها من المواد النباتية عند استخدامها مع تقنيات أخرى مثل استخلاص المذيبات وتقطير الماء . ظهرت تقنية الموجات الفوق الصوتية كطريقة قيمة في عمليات هندسة الأغذية و المصانع ، وأصبح هذا المجال من التقنيات النشطة .

في هذه التطبيقات تزيد الموجات الفوق الصوتية القوية من متوسط تبخر رطوبة السطح وتسبب سرعة متذبذبة في الواجهات ، مما قد يؤثر على الطبقة الحدودية للانتشار ويولد سلسلة سريعة من التوسعات البديلة للمادة ، مما يؤثر على نقل الكتلة .يغمر المادة الخامل لنباتات في الماء أو مذيب آخر (ميثانول أو إيثانول أوي شخص من المذيبات) وفي نفس الوقت تخضع لعمل الموجات فوق أو صوتية . تم استخدام هذه التقنية في استخلاص العديد من الزيوت العطرية خاصة من الأزهار أو الأوراق أو البذور[49] (Heaham et all ; 2016)[65]



الشكلIII.16 : الاستخلاص بواسطة الأمواج الفوق صوتية

الفصل الرابع

مناقشة دراسات تأثير طرق

الاستخلاص على جودة الزيوت

توطئة

نظرا للظروف التي فرضها الوباء العالمي COVID-19 توقف العمل التطبيقي ، و تم الإعتماد على دراسة نظرية ، و من خلال البحث في محركات البحث, , تمكنا من التوصل إلى دراسات ذات صلة و التي شملت 9 مقالات بعد الغربلة و الفرز حسب معايير التضمين و الاستبعاد التي تضمنت موضوع الدراسة، نوع المرجع، اللغة وتوفر النص الكلي، تم توقيف مرحلة البحث سنة 2022.

الدراسة رقم1:

تأثير طرائق الاستخلاص في كمية زيت النعناع Menthaspicata و مكوناته الكيميائية

المؤلف:

فاطمة عبد الله حامد أحمد.

الجامعة:

جامعة إفريقيا العالمية ،2021.

الأجهزة و المواد المستخدمة :

تم إحضار عينات من عشبة النعناع من منطقة سماح ، الحلفايا ، الخرطوم البحري ، السودان خلال الفترة بشكل رئيسي بين ديسمبر 2018 وجانفي 2019 م .

تم تجفيف عشبة النبات (الأوراق و الفروع و الساق) لمدة ثلاثة أيام في أكياس البولي ايثيلين الى حين الاستخلاص

جهاز التقطير بالبخار ، قارورة دائرية 2000 مل ، جهاز Clevenger لتقطير الزيت العطري، مكثف ، موقد كهربائي، قارورة مفتوحة الجانبين ، ميزان الحساس ، قطارة ،وحدة التقطير الدقيق ، أنبوبة عينات ، جهاز كروماتوغرافيا و مطيافية الكتلة (GC_MS).

النتائج و المناقشة:

تأثير طرق الاستخلاص على مردود زيت النعناع

جدول1.IV:يمثل تأثير طرق الاستخلاص على مردود الزيت النعناع *Menthaspicata*

الرقم	طريقة الاستخلاص	نسبة الزيت(w/ v) (%)
1	التقطير بالبخار	0.6
2	التقطير المائي	0,5
3	البخار و التقطير المائي	1.0

كما هو موضح في الجدول أعلاه يظهر تأثير طرق الاستخلاص الزيت العطري حيث أن التقطير بالبخار و الماء أنتج أعلى نسبة للزيت (1.0%) يليه التقطير بالبخار (0.6%) و أخيرا التقطير المائي(0.5%) . حيث أن نتيجةالتقطير بالبخار جاءت مطابقة ل (2003)Schooley الذي وجد أن نسبة الزيت العطري في النعناع البلدي(0.6%) ، ونسبة الزيت من التقطير بالماء كانت في المدى الذي حدده كل من (Verma et al, 1979,Elansary and Ashmawy, 2013) [67][66] وهو (0.3%) و (Buleandran et al ,2016) [68] وهي (0.4%).

تأثير طرق الاستخلاص الزيت على مكونات الزيت الأساسي:

الجدول التالي يوضح الفرق في طرق الاستخلاص الثلاثة وفقا للنتائج المتحصل عليها بواسطة جهاز GC /MS.

جدول2.IV: يمثل تأثير طرق الاستخلاص الزيت على مكونات الزيت الأساسي*Menthaspicata*

عدد المركبات	اسم المركب في الزيت	التقطير بالبخار	التقطير بالماء	التقطير المائي البخاري
1	Furan,2,5, dietyletrahydro-	_	_	0.04
2	Beta-pinene	0.024	0.39	0.05
3	Alpha-phellandrene	_	0.68	0.01
4	Alpha-pinene	0.86	0.52	0.51
5	Bicyclo(3.1.0) hexane ,4-methylene-1-(1-methylethyl)	_	_	0.38
6	Bicyclo(3 .1 .0)heptane,6,6-dimethyl-2-methylene-, (1s)	1.14	_	0.90

7	Beta-myrcene	2.96	1.28	1.75
8	3-octanol	_	0.11	0.14
9	Beta-ocimene	_	_	0.07
10	Cyclohexene ,1-methyl-(1-methlethylidene)-	_	_	0.04
11	o-octanol	_	_	0.06
12	Beta-ocimene	17.35	15.30	25.65
13	Eucalyptol	4.05	2.46	2.56
14	Beta-ocimene	_	_	0.05
15	Gamma-terpinene	_	0.03	0.09
16	1-octanol	_	_	0.08
17	(+)-4-carne	_	0.03	0.08
18	Benzene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	_	_	0.04
19	3-nonanol	_	_	0.04
20	1,6-octadine-ol,3,7-dimetyl-	_	0.22	0.08
21	Nonanol	_	_	0.06
22	Terpinen-4-ol	_	0.25	0.42
23	L-alpha-Terpineol	_	0.12	0.17
24	Cyclohexanol,2-methyl-5-(-1-metylethenyl)	_	_	2.07
25	3-Tetradecyne	_	_	1.40
26	Cyclohexaonone,2-methyl-5-(1methlethenl)-trans	_	1.07	0.22
27	2-cyclohexen-1-ol,2-methyl-5-(1-methyenyl)-cis	_	_	1.19
28	Careol	_	0.64	0.52
29	Cyclohexanone,5-methyl-2-(1-methylethylidene)	_	_	0.27
30	(-)-carvone	_	_	53.07
31	2H-1-benzopyran,3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2,5,5,8a,tetramethyl-,(2,alpha,4a,alpha,8aalpha .)	_	0.22	0.37
32	Isopulegol acetate	_	_	0.06
33	p-Menth-8-en-3-ol,acetate	_	_	0.08

34	(-)-8-p-Menthen-2-yl,acetate,trans	2.87	1.41	2.66
35	Phenol,2-metoxy-3-(2-propenyl)	_	_	0.49
36	2-cyclohexen-1-ol,2-methyl-5-(1-methylethenyl)-,acetate,(1R-cis)-	_	_	1.17
37	(-)-beta-Bourbone	0.93	_	0.97
38	Caryophyllene	0.53	1.85	1.30
39	Beta-copaene	_	0.80	0.15
40	(E)-beta-Famesene	_	0.52	0.28
41	Bicyclo(2 .2.1)heptane,2-cycloproplidene-1,7,7-trimthyl	_	_	0.36
42	Caryophyllene	_	_	0.10
43	Butanoic acide,2-methyl-,3-methlbutuyl ester	0.05	0.05	_
44	3-octanol,acetate	_	0.11	_
45	Cyclohexanonbe ,2-methyl-5-(1-methylthenyl)-	0.18	2.49	_
46	D-Carvone	62.18	64.16	_
47	Traicetin	_	0.08	_
48	2-Cyclohexen-1-ol,2-methyl-5-(1-methylethenyl), acetate	1.47	1.24	_
49	(-)-beta,-Bourbonene	_	0.87	_
50	Beta,-phellandrene	0.77	_	_
51	Trans- ,beta,-Ocimene	0.14	_	_
52	1,3,6 –Octatriene,3,7-dimethyl-,(z)	0.10	_	_
53	Bicyclo(3 ,1 ,0)hexan-2-ol,2-methyl-5-(1-methylethyl)-(1 .alpha.,2.beta ,5.alpha.)	0.04	_	_
54	(+) -4-Carene	0.04	_	_
55	1,6-octadine-3-ol,acetate	0.04	_	_
56	1-octen-1-ol, acetate	0.06	_	_
57	3-octanol,acetate	0.31	_	_
58	7-oxabicyclo(4.1.0)heptane,1-methyl-4-(1-methylethenyl)	0.11	_	_
59	Spiro(4.5)decane,6-methylene	0.03	_	_
60	4-Octene-2,7-diol,2,7-dimethyl, z-	0.11	_	_

61	Terpinen-4-ol	0.08	_	_
62	1-Tridecene	0.07	_	_
63	Alpha,-Terpineol	0.05	_	_
64	Nerolidyl aetate	0.37	_	_

تم توضيح نتائج طرق استخلاص الزيت على مكونات الزيت العطري حيث نتج عن التقطير بالبخار (29) مكونا للزيت، ونتج عن التقطير بالماء (27) مكونا للزيت ، و أنتج تقطير الماء بالبخار (42) مكونا، مجموع المكونات الموجودة في الطرق الثلاث (64).

المكون الرئيسي هو cavone في جميع طرق الاستخلاص. أنتج بخار الماء أعلى مكونات الزيت على التبخير بسهولة و عدم تعطلها. بينما يعتبر تقطير الماء هو الأقل لتحلل بعض مكونات الزيت الطيار في الماء ، وتتفق هذه النتائج التي تحصل عليها(Costa et al 2012) [69].ومع ذلك فإن هذه التقنية (التقطير بالماء) تقدم العديد من العيوب مثل فترات الاستخلاص الطويلة و التي تؤدي إلى تحلل المركبات غير مشبعة (بسبب ارتفاع درجة الحرارة ،والتي تبلغ حوالي 100 درجة مئوية) و انخفاض الإنتاجية و فقدان المركبات المتطايرة (Costa et 2012)[69].

وكذلك النتائج تتفق أيضا مع (Herzi et al 2013)[70] .الذي افترض أن ناتج الزيت العطري قد يتحسن مقارنة بتقطير الماء ،على الأرجح بسبب انخفاض التحلل الحراري للمركبات المستخرجة .وهذه النتائج تتطابق مع (Wesolowska et al 2016)[71] أثبت أن طريقة التقطير لها تأثير معنوي على التركيب الكيميائي للزيت العطري للزعتر (Wesolowska et al 2016) [71].

جدول 3.IV : يمثل نسبة مردود الزيت و عدد مكونات الزيت المستخلص *Menthaspicata*

طريقة الاستخلاص	المردود	عدد مكونات الزيت المستخلص
التقطير بالبخار الماء	%1.0	42
التقطير بالبخار	%0.6	27
التقطير بالماء	%0.5	25

الاستنتاج

نستنتج ان الاستخلاص بالتقطير بالبخار الماء الطريقة المناسبة للحصول على زيت النعناع بمكونات و مردود معتبر.

الدراسة رقم 2:

Extraction and Characterization of Vegetable Oils fromCherry Seed by Different Extraction Processes .

المؤلف:

Maria Cristina Straccia,Francesco Siano, Raffaele Coppola, FrancescoLa Cara, Maria Grazia Volpe .

المجلة:

CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS,(2012) .

النتائج والمناقشة

جدول IV.4 : يمثل محتوى فيتوسترول (ملغ / غ) في بذور الكرز

Phytosterols	Soxhlet	SFE
Beta-sitosterol	0.569 ±0.038	0.725 ±0.047
Campesterol	0.025 ±0.001	0.083 ±0.004

جدول IV.5: يمثل نسبة الأحماض الدهنية لزيت بذور الكرز

الأحماض الدهنية	SFE	Soxhlet
Undecanoic (C11:0)	0.33 ±0.09	**0.06 ±0.01**
Lauric (C12:0)	0.14 ±0.01	**0.28 ±0.02**
Tridecanoic (C13:0)	0.28 ±0.03	**0.22 ±0.02**
Palmitoleic (C16:0)	8.42 ±0.72	**11.20 ±0.98**
Eptadecanoic (C17:0)	0.29 ±0.04	**0.27 ±0.03**
Oleic (C18:1)	2.96 ±0.53	**3.90 ±0.89**
Linoleic (C18:2)	32.25 ±1.52	**35.85 ±1.24**
Linolenic (C18:3)	0.50±0.03	
Arachidic (C20:0)	41.19 ±2.72	**37.57 ±1.61**
Cis-11,14eicosadienoic (C20:2)		**0.10 ±0.01**
Cis-5,8,11,14,17 eicosapentenoic (C20:5)		**0.09 ±0.02**
Nervonic(C24:1)	6.36±0.78	**4.83 ±0.95**

يمثل الجدول أعلاه نسبة الأحماض الدهنية لزيت بذور الكرز حيث نلاحظ في الاستخلاص سوكسلي كان الحمض Arachidic ذو نسبة عالية تقدر ب (41.19%) ثم يليه حمض Linoheic الذي يقدر ب(32.19%) ،ثم تنخفض نسب الأحماض الأخرى إلى أدنى قيمة لها (0.01 %) للحمض Lauric من إجمالي الأحماض الدهنية المشبعة التي كانت نسبتها(48.6%) ونسبة الأحماض الدهنية غير مشبعة (17.74%) وأيضا نسبة الأحماض الدهنية المتعددة غير مشبعة (32.75%).

أما في طريقة SEF-CO_2 أنتج (19.93%) من الأحماض الدهنية غير مشبعة و(36.04%) من الأحماض الدهنية المتعددة ، و (38.43%) من الأحماض المشبعة حيث لوحظ أن الحمض الدهني الرئيسي الغالب هو arachaidic بنسب(37.57%) ثم يليه linoleic بنسبة (35.85%) و أقل نسبة للحمض Undecanoic تقدر ب (0.01%).

تم تحسين سوكسلي soxhlet من أجل تقصير وقت الاستخلاص لأنه يتضمن سلسلة عمليات الفصل و استخدام مذيبات العضوية الخطرة و درجة الحرارة المرتفعة مضرة للبيئة بدلا من ذلك SEF استخدام مذيبات أقل ، تكرير وإزالة الروائح الكريهة من الدهون أو الزيوت و استعمال ثاني أكسيد الكربون كمذيب فعال وانتقائي و آمن .

الاستنتاج

كان استخدام ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج أفضل من الناحية الكمية من طريقة سوكسلي وكونها طريقة صديقة للبيئة للحصول على منتج ذو جودة عالية.

الدراسة رقم3:

Investigation the efficiency of various methods of volatile oil extraction from *Trichodesma africanum* and their impact on the antioxidant and antimicrobial activities

المؤلف:

Nidal Amin Jaradat1 , Abdel Naser Zaid2 , Aladdin Abuzant1 , Ramzi Shawahna3

المجلة:

Journal of Intercultural Ethnopharmacology،2016.

المواد والطرق المستعملة

تم استخلاص الزيت الطيار *Trichodesma africanum* باستخدام الميكروويف ، الموجات فوق الصوتية ، الميكروويف والموجات فوق الصوتية ، وطريقة التقطير المائي التقليدية. تم تقييم الزيت المستخلص من حيث مضادات الأكسدة والميكروبات أنشطة. تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة بواسطة مقايسة الكسح DPPH ، بينما تم تقييم النشاط المضاد للميكروبات من خلال الطريقة النشاط المضاد للميكروبات من تم فحص الزيوت الطيارة ضد بكتيريا Staphylococcus aureus و Escherichia coli و Pseudomonas aeruginosa.

النتائج والمناقشة:

تأثير طرق الاستخلاص على مردود الزيت الطيار *Trichodesma africanum* بدلالة الزمن:

جدول6.IV: يوضح تأثير طرق الاستخلاص على مردود الزيت الاساسي *Trichodesma africanum* (عند درجة حرارة 100C°) مقابل وقت الاستخلاص.

طريقة الاستخلاص	مردود الاستخلاص (% v/w)	وقت الاستخلاص(min)
Hydrodistillation	0.69±0.3	120
Microwave	0.47±1.2	15
Ultrasonic-assisted	0.5±0.43	120
Microwave-ultrasonic	0.59±1.8	10

بمقارنة كمية الزيت المتطاير التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة بواسطة طرق الاستخلاص الأربعة ، أظهرت طريقة التقطير المائي عن أصغر كمية مع محصول بالوزن الجاف يبلغ حوالي(0.03%) بعد ساعتين من وقت الاستخلاصهما كما هو موضح في الجدول أعلاه ، حيث أنتجت طريقة الميكروويف ناتج وزن يومي يبلغ حوالي(1.2%) بعد حوالي 15 دقيقة من وقت الاستخلاص ، زادت كمية الزيت

الطيار التي تم الحصول عليها بطريقة المساعدة بالموجات فوق الصوتية مع إنتاج وزن جاف يبلغ حوالي (0.43%) بعد 120 دقيقة من وقت الاستخلاص وتم الحصول على أكبر كمية من الزيت بواسطة طريقة الميكروويف بالموجات فوق الصوتية أعطى ناتج وزن جاف (1.8%) بعد 10 دقائق فقط.

جدول IV.7: نشاط مضاد للأكسدة باستخدام ترولوكس كمكافئ قياسي

طريقة الاستخلاص	IC_{50}±SD	of inhibition, ± SD %
Hydrodistillation	0.43±21.5	0.79±15.16
Microwave	0.87±8.6	0.84±37.91
Ultrasonic-assisted	0.77±6.45	0.88±50.54
Microwave-ultrasonic	(ns) 0.74±3.55	1.1±91.83
Trolox	(reference) 0.54±3.06	(reference) 1.1±100

حيث:

NS: ليست ذات دلالة إحصائية ، SD: الانحراف المعياري ،

IC_{50} : نسبة التثبيط عند 50٪ من تركيز الزيت المستخلص

طرق استخلاص التقطير المائي من حيث كل من وقت الاستخلاص والعوائد التي تم الحصول عليها من الزيوت المتطايرة. وعليه يمكن استنتاج أن الميكروويف وطرق الاستخراج بالموجات فوق الصوتية هي أكثر كفاءة وكذلك من حيث الطاقة المستهلكة اللازمة لعملية الاستخلاص أيضًا، في الحقيقة ما توصل إليه هو وفقًا لدراسة أخرى مماثلة تم إجراؤها أجريت على نفس المصنع حيث توجد الزيوت المستخرجة تم تحديدها وتحليلها باستخدام تقنيات GC-MS. وفقًا لهذا البحث ، فإن المكونات الرئيسية كانت زيوت المتطايرة عبارة عن أكسيد كاريوفيلين (15.6%) ،(13.7%) γ-eudesmol ، α–muurolene (10.5%)، α إليمول (7.0%) ، كارفون (6.8%)، بيتا–كاريوفيلين (6.6%) بينما ظهر ألفا بينين (0.1%) بكميات صغيرة .

الاستنتاج

تم في هذه الدراسة تقييم الطرق الصديقة للبيئة و التي تم تطويرها مؤخرا لاستخراج الزيوت الطيارة من حيث كفاءتها الكمية و النوعية مقارنة بطريقة التقطير المائي التقليدية ،أشارات النتائج إلى أن طرق الاستخلاص و العوائد التي تم الحصول عليها و كذلك من حيث أنشطتها المضادة للأكسدة ومضادات الميكروبات. بالإضافة إلى ذلك يشير هذا إلى أن طرق الاستخلاص الحديثة هذه من المرجح أن تكون أكثر اقتصادا من حيث الطاقة المستهلكة والمياه والتكلفة المالية اللازمة لعملية الاستخلاص من بين الطرق الاستخلاص الأربعة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة دائما ما يعطي الأفضل من حيث العائد.

الدراسة رقم 4:

The Effect of Different Extraction Methods on Extraction Yield,Physicochemical Properties, and Volatile Compounds fromField Muskmelon Seed Oil(2022) .

المؤلف:

Huijun Zhang , Yushu Yuan , Xiuxiu Zhu , Runzhe Xu , Huishan Shen ، Qian Zhang 2 and Xiangzhen Ge.

المجلة:

Publisher's note: mdpi stays neutralwith regard to jurisdictional claims inpublished maps andinstitutional affiliations.

النتائج و المناقشة:

جدول IV.8 : طرق استخلاص زيت بذور الشمام وشروط كل طريقة .

طريقة الاستخلاص	شروط التجربة	المذيب المستعمل
SE:الاستخلاص بجهاز سوكسلي	40C°	إيثر البترولي
AE:الاستخلاص المائي	50C°	ماء مقطر
PE:الاستخلاص بالضغط	90C°	–
OSE:الاستخلاص بمذيب عضوي	55C°	هكسان

الجدول IV.9: تأثير طرق الاستخلاص على المردود والخصائص الفيزيائية و الكيميائية من زيت بذور الشمام.

Determination	Oils			
	PE	OSE	SE	AE
Extraction yield (%)	22.90 ± 0.24^{bc}	24.64 ± 0.14^{b}	34.47 ± 0.39^{a}	18.57 ± 0.39^{c}
Acid value (mg KOH/g)	0.676 ± 0.010^{b}	0.224 ± 0.001^{d}	0.448 ± 0.157^{c}	2.349 ± 0.004^{a}
Peroxide value (m eq O_2/kg)	1.18 ± 0.05^{b}	0.58 ± 0.10^{c}	0.67 ± 0.09^{c}	3.61 ± 0.35^{a}
Saponification value (mg KOH/g)	191.91 ± 5.90^{b}	223.52 ± 6.76^{a}	215.44 ± 3.54^{a}	227.42 ± 6.32^{a}
Iodine value (g I/100 g)	104.42 ± 0.04^{c}	114.71 ± 0.96^{b}	126.48 ± 1.13^{a}	111.82 ± 0.37^{b}
α-Tocopherol (mg/100 g)	1.25 ± 0.03^{d}	1.33 ± 0.21^{c}	2.14 ± 0.12^{a}	1.88 ± 0.06^{b}
β-Tocopherol (mg/100 g)	1.25 ± 0.05^{d}	1.55 ± 0.01^{c}	2.71 ± 0.17^{a}	2.21 ± 0.06^{b}
γ-Tocopherol (mg/100 g)	11.26 ± 1.30^{c}	14.79 ± 1.18^{b}	20.63 ± 0.14^{a}	7.56 ± 0.08^{d}

[A] PE: press extraction; SE: Soxhlet extraction; OSE: organic extraction; AE: aqueous extraction. [B] Values are the means of three replicates ± standard deviation. Means with different letters within a row are significantly different at $p < 0.05$.

نلاحظ أن الاستخلاص بطريقة سوكسلي(SE) لديها أعلى مردود لزيت بنسبة (34.47٪) ،مما يشير إلى أنه كان أكثر الطرق فعالية في الاستخلاص زيت نباتي.و كانت أعلى معدلات الاستخلاص التالية 24.64٪ و 22.90٪ من قبل الاستخلاص بمذيب عضوي (OSE)والاستخلاص بالضغط (PE) على التوالي.

وكان العائد من طريقة استخلاص بالتقطير المائي(AE) أقل بكثير من الطرق الثلاثة الأخرى (18.57٪). كان معدل الاستخلاص لطرق الاستخلاص المختلفة مختلفا تماما، والتي كانت متسقة مع نتائج بحث(Péres et al.2006) [75]، يستخدم كل من الاستخلاص بسوكسلي واستخلاص بالمذيب العضوي مبدأ التفاعل بين المذيبات العضوية ودهون الأنسجة لاستخراجها من الزيت. قد تكون أسباب ارتفاع معدل الاستخلاص في عينة المستخلصة بسوكسلي هي أن العينة تم الاتصال (ملامسة) بها بشكل متكرر بمذيب جديد (طازج) لضمان الاستخلاص الكامل ؛ الحرارة المطبقة على دورق التقطير تمتد إلى حجرة الاستخلاص إلى حد معين لإبقاء النظام في درجة حرارة أعلى.

استخلاص بالضغط هي عملية استخلاص تعتمد على القوى الميكانيكية الخارجية لكسر جدران الخلايا النباتية وإجبار الزيت على الانضغاط (الخروج) من الخلايا النباتية، صعوبة خروج الزيت الناتج في هذه العملية هو السبب الرئيسي لمعدل الاستخلاص المنخفض . كمية كبيرة من المستحلب تم إنتاجه عند استخدام استخلاص بالتقطير المائي ،مما أثر على فصل الزيت الحر ، و مما أدى إلى انخفاض معدل الاستخلاص بشكل عام.

جدول10.IV.: يمثل تكوين الأحماض الدهنية لزيوت بذور الشمام.

Property	Content (%)			
	PE	OSE	SE	AE
Saturated fatty acid (SFAs)				
Palmitic acid (C16:0)	7.00 ± 0.54^{a}	2.73 ± 0.25^{c}	5.01 ± 0.01^{b}	2.62 ± 0.17^{c}
Stearic acid (C18:0)	6.78 ± 0.22^{a}	3.62 ± 0.14^{b}	3.64 ± 0.47^{b}	2.82 ± 0.11^{c}
Behenic acid (C22:0)	6.14 ± 0.47^{b}	2.83 ± 0.14^{d}	10.16 ± 0.77^{a}	3.51 ± 0.15^{c}
Lignoceric acid (C24:0)	1.37 ± 0.02^{c}	1.61 ± 0.24^{b}	0.65 ± 0.04^{d}	1.87 ± 0.07^{a}
Eicosanoic acid (C20:0)	0.84 ± 0.00^{c}	5.76 ± 0.44^{a}	0.22 ± 0.0^{d}	4.78 ± 0.41^{b}
Unsaturated fatty acid (UFAs)				
Monosaturated Fatty Acid (MUFAs)				
Oleic acid (C18:1)	49.60 ± 0.45^{b}	62.12 ± 0.14^{a}	55.61 ± 0.52^{b}	54.99 ± 1.14^{b}
Palmitoleic acid (C16:1)	1.02 ± 0.23^{c}	1.47 ± 0.04^{b}	0.11 ± 0.00^{d}	2.73 ± 0.11^{a}
Polysaturated fatty acids (PUFAs)				
Linoleic acid (C18:2)	26.60 ± 0.32^{a}	17.36 ± 0.78^{c}	24.07 ± 0.88^{a}	23.26 ± 1.03^{b}
Linolenic acid (C18:3)	0.67 ± 0.08^{c}	2.51 ± 0.10^{b}	0.53 ± 0.03^{c}	3.43 ± 0.17^{a}
SFAs	22.12 ± 2.36^{a}	16.55 ± 1.14^{c}	19.68 ± 0.25^{b}	15.59 ± 0.23^{d}
MUFAs	50.62 ± 0.52^{c}	63.59 ± 1.23^{a}	55.72 ± 0.47^{b}	57.71 ± 0.25^{b}
PUFAs	27.27 ± 1.53^{a}	19.86 ± 0.23^{b}	24.60 ± 0.22^{c}	26.70 ± 1.47^{a}
PUFA/SFA	1.23 ± 0.04^{b}	1.20 ± 0.03^{b}	1.25 ± 0.47^{b}	1.71 ± 0.23^{a}

[A] PE: press extraction; SE: Soxhlet extraction; OSE: organic extraction; AE: aqueous extraction. [B] Values are the means of three replicates ± standard deviation. Means with different letters within a row are significantly different at $p < 0.05$.

بشكل عام ، نلاحظ نسب عالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة (UFAs) ، وخاصة نسبة عالية من الأحماض الدهنية الأحادية غير المشبعة (MUFAs) ، والتي كانت مشابهة للدراسات التي تم الإبلاغ عنها سابقًا. حمض الأوليك (C18: 1) هو الحمض الأساسي الأحماض الدهنية في جميع عينات زيت البذور ، يليه حمض اللينوليك (C18: 2).

كان محتوى حمض الأوليك (C18: 1) في عينات بيئة نظام التشغيل الأعلى (62.12٪). يمكن تفسير ذلك من خلال قطبية المذيب ، الذي يحتوي على نسبة أعلى من حمض الأوليك . محتوى حمض اللينوليك (C18: 2) في عينات البولي إيثيلين هي الأعلى بنسبة 26.60٪ ، وكان محتوى بيئة نظام التشغيل الأدنى عند 17.36٪. بالإضافة إلى ذلك ، احتوت عينات البولي إيثيلين على مستويات عالية من حمض البالمتيك (C16: 0). كان محتوى الأحماض الدهنية المشبعة من طرق الاستخلاص بالضغط و بالمذيب العضوي ناتجا بسبب أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة التي تتأكسد بسهولة بسبب ارتفاع درجة الحرارة والتعرض طويل المدى للهواء.

خصائص مضادات الأكسدة

زادت أنشطة الكسح الجذري DPPH بشكل طردي مع محتوى زيت البذور، نتيجة لذلك كان لعينة المستخلصة بطريقة سوكسلي أقوى نشاط كسح جذري لـ DPPH بنسبة(mmol /g oil 16.00–67.32) ، متبوعًا بطريقتي الاستخلاص بالتقطير المائي و بالمذيب عضوي ، ثم الاستخلاص بالضغط (.59–13.03) كان الأضعف.

وبالمثل فإن أعلى مسح جذري لـ ABTS النشاط في محتوى زيت البذور لوحظ في الاستخلاص بسوكسلي (18.22–64.61 mmol /g oil) ، متبوعًا بالاستخلاص بالتقطير المائي والاستخلاص بالضغط ، وكانت أقل عينة في المستخلصة بالمذيب العضوي و في الوقت نفسه ، بالنسبة لـ FRAP ، عرضت عينات المستخلصة بطريقتين الاستخلاص بالضغط و الاستخلاص بسوكسلي نطاق أضيق (8.36–1.90 mmol /g oil) ، (8.63–3.28 mmol /g oil) مقارنة بعينات المستخلصة بالتقطير المائي و التقطير بالمذيب العضوي(0.83–3.79 mmol / g oil) و1.31–5.64 mmol/g

الاستنتاج

حصلت هذه الدراسة على زيت بذور الشمام من طرق استخلاص مختلفة (استخلاص بالضغط ، استخلاص سوكسلي ، استخلاص بالمذيب عضوي ، استخلاص مائي). كان للزيوت التي تم الحصول عليها باستخدام مستخلص سوكسلي مزايا معنوية في معدل الاستخلاص و القدرات المضادة للأكسدة ، و امتلكت عينات الاستخلاص المائية أعلى نسبة قيم حمضية ولكل أكسيد مقابل ، وتحتوي على نسب عالية من اليود الزيتي وكانت نسبة الأحماض الدهنية الغير مشبعة في جميع عينات الزيوت عالية جدا حيث أن حمض الأوليك وحمض اللينوليك أهمها ،وتم اكتشاف 63 مركبا متطايرا بواسطة طرق التحليل .

وفي النهاية يعتبر استخلاص سوكسلي طريقة مناسبة للحصول على زيت بذور الشمام وله أداء أفضل في مردود الزيت و جودته.

الدراسة رقم 5

عنوان الدراسة :

EFFECT OF EXTRACTION SYSTEMS ON QUALITY CHARACTERISTICS OF EXTRA VIRGIN OLIVE OIL

المؤلف:

Abd El-Hamied1* W.A., Girgis1 A.Y. and Magda H. Allam2

المجلة :

Arab Univ. J. Agric. Sci., Ain Shams Univ., Cairo, Egypt 27(4), 2167-2176, 2019

الأجهزة والمواد المستخدمة :

صنفين من ثمار الزيتون(Olea europa L) صنف Carotina و صنف karonaki في نهاية نوفمبر 2018 تم جمعهما من محافظة البحيرة ، مصر وتم نقلهما في نفس اليوم لإستخلاص الزيت .

جميع المواد الكيميائية والكواشف والمذيبات المستخدمة في الدراسة التحليلية تم الحصول عليها من وكيل سيجما(sigma agent) ، بالولايات المتحدة الأمريكية وشركات مخبر القرنية في مصر .

جهاز العصر التقليدي أو الضغط (press system).

جهاز الطرد المركزي ذو مرحلتين (Two phases system) .

جهاز الطرد المركزي ذو ثلاث مراحل (Three phases system) .

كروماتوغرافيا الغاز (CPG).

الطرق التحليلية :

قرينة الانكسار ، درجة الحموضة ، قيمة البيروكسيد ، مواد غير قابلة للتصبن ، ، الاختبار الحسي مؤشر الجودة ، محتوى الفينولات ، الأصبغة ، التوكوفيرول ، محتوى الفلافنويد ، الثبات التأكسدي ، النشاط المضاد للأكسدة .

مناقشة النتائج :

حددت المنظمة الأوروبية (1991 ; EC) the european regulations [77] والمجلس الدولي للزيتون (2013; IOC) [78] جودة زيت الزيتون بناء على عدة معايير : الحموضة ، قيمة البيروكسيد PV ، ، التقييم الحسي .

لم يتم ضم بعض المعايير في جودة زيت الزيتون مثل : محتوى الفينول المعروف بتأثيره الكبير في إستقرار زيت الزيتون وخصائصه الحسية من طرف (IOC ;2013) و(Ec standards;1991).

الجدول IV.11: تأثير طرق الإستخلاص على بعض معايير جودة زيت الزيتون

Parameters		Olive varieties					
		Coratina			Koronakii		
		Extraction systems					
		Press	Two-phases	Three-phases	Press	Two-phases	Three-phases
Refractive index at 25 °C		1.4664a	1.4664a	1.4663a	1.4665a	1.4665a	1.4664a
Free acidity (as oleic acid)%		0.63a	0.29c	0.52b	0.68a	0.39c	0.65a
Peroxide value (meq.O2/Kg oil		7.53bc	5.91d	9.16a	7.70b	6.59cd	10.49a
Unsaponifiable matters %		0.88ab	0.90a	0.81c	0.86b	0.89a	0.78d
Sensory attributes	Fruity	4.75c	6.50a	5.50b	4.25d	6.25a	5.25b
	Bitter	5.10b	5.65a	4.25de	4.50cd	5.25ab	4.00e
Overall quality index (OQI)		4.49c	6.87a	5.24b	3.90d	6.36a	4.79c

Means with the same letter in the same horizontal column are not significantly different at 5% level.

من النتائج الواردة في الجدول(11) يمكن ملاحظة عدم وجود فروق كبيرة في النتائج المتحصل عليها بين أصناف الزيتون وطرق الاستخلاص ، حيث ظهر معامل الإنكسار متماثل تقريبا ، وكذلك فإن الحموضة ، قيمة البيروكسيد ، قد تأثرت إحصائيا ومع ذلك ظلت قيمتها ضمن القيم المقبولة لزيت الزيتون البكر الممتاز التي وضعتها (EU ; 2013) [79]،(IOC ;2016)[80]، (ESS ;2016) [81].

كانت حموضة الزيوت المستخلصة بالعصر (0.63–0.68 ٪) والمستخلصة بالطرد المركزي ذو ثلاث مراحل (0.52–0.65 ٪) أعلى من حموضة الزيوت المستخلصة بالطرد المركزي ذو مرحلتين لصنفي الزيتون (كوراتينا وكوروناكي)على التوالي ، قد تكون هذه الزيادات بسبب إضافة الماء في نظام ثلاث مراحل أكثر من مرحلتين ، وكذلك الزيت المستخلص بطريقة العصر يبقى النظام مع الماء النباتي معا حتى الفصل عن طريق الترسيب ، وبالتالي يحدث التحلل المائي للدهون الثلاثية و إطلاق الأحماض الدهنية الحرة وهذه النتائج متوافقة مع Torres and Maes-tri (2006) [82].

حيث كانت قيمة الحموضة الحرة (Free acidity) لجميع الزيوت المستخرجة بالطرد المركزي ذو ثلاث مراحل متوافقة مع (IOC ;2016)،(ESS ;2016) حيث كانت أقل من 0.8٪ ، مكافئة لحمض الأوليك لزيت الزيتون البكر .

إختلفت قيم البيروكسيد (PV) للزيوت المستخلصة بالضغط والطرد المركزي ذو ثلاث مراحل لكلا الصنفين من ($meq.o_2/kg$ oil) 7.53 إلى 10.49حيث كانت هذه القيم أعلى بكثير من تلك الخاصة بالطرد المركزي ذو المرحلتين والتي كانت في حدود (5.91- 6.59) ، قد تكون هذه النتائج بسبب المحتوى العالي من مضادات الأكسدة الطبيعية في الزيوت التي تم الحصول عليها عن طريق العصر والطرد المركزي ذو مرحلتين مقارنة بالطرد المركزي ذو ثلاث مراحل(الجدول12) و أيضا بسبب عدم وجود كمية كبيرة من الماء المستخدمة في مرحلتين مقارنة مع نظام ثلاث مراحل هذه الملاحظات متفق عليها (2002) Di Giovacchino et all [83].

من الجدول (11.IV) نلاحظ قيم المواد الغير قابلة للتصبن لكلا الصنفين المستخرجة بالطرق الثلاثة للإستخلاص تقريبا متماثلة .

كما لخص الجدول (11.IV) التقيم الحسي للزيوت المدروسة حيث أشارت النتائج إلى أن زيت الزيتون الذي تم الحصول عليه بالطرد المركزي ذو مرحلتين حصل على أعلى قيم مقارنة بالزيوت التي تم الحصول عليها بالضغط والطرد المركزي ذو ثلاث مراحل ، تصنف الخصائص الحسية لزيت الزيتون البكر إلى صفات إيجابية وسلبية ، تظهر النتائج أن المركبات المسؤولة عن الصفات السلبية لم تكن موجودة في جميع الزيوت ذات طرق الاستخلاص المختلفة ، تنتج هذه المركبات كمنتجات ثانوية للأكسدة أو التفاعلات الإنزيمية ، نتيجة استخلاص زيت الزيتون من زيتون رديء الجودة أو سوء إجراءات التصنيع والمعاملة (2015 khdair et all) [84].

التحليل الحسي

صفة لحمية الثمرة (Fruity): هي ميزة إيجابية في زيت الزيتون .

تم الحصول على نسبة عالية في نظام الاستخلاص بالطرد المركزي ذو مرحلتين وثلاث مراحل مقارنة بالإستخلاص بالضغط ،حيث كانت أعلى نسبة عند الاستخلاص بالطرد المركزي ذو مرحلتين وأقل نسبة عند الإستخلاص بالضغط و هذا بسبب التلامس المطول مع المياه الموجودة في ثمار الزيتون.

صفة المرارة (Bitterness) : هي ميزة إيجابية في التقيمات الحسية وهي من أهم الخصائص الحسية لVOO (ogutcu and yilmaz,2009) [85]، حيث كانت النتائج المتحصل عليها كما يلي :

تم الحصول على نسبة عالية في نظام الاستخلاص بالطرد المركزي ذو مرحلتين تليها الاستخلاص بالضغط بينما حصلت نظام الإستخلاص بالطرد المركزي ذو ثلاث مراحل على أقل نسبة ترجع هذه النتائج إلى المحتوى العالي من مادة polyphenol من الزيوت المستخرجة بالضغط والطرد المركزي ذو مرحلتين ، حيث وجد أن المركبات الفينولية الكلية تساهم في نكهة الزيت ورائحته التي تتميز بالطعم المر لزيت الزيتون .

كشفت البيانات أن ارتباط الطعم المر لزيت الزيتون البكر بتركيز البوليفينول الكلي هي دراسة سابقة ل (Salvador et all , 2003) [86] و (Ogutcu et all , 2013) [87] و تدعم النتائج المتوصل إليها .

يتميز زيت الزيتون التي تم الحصول عليه بالطرد المركزي ذو مرحلتين بأعلى قيم مؤشر الجودة (QQI).

يليها الطرد المركزي ذو ثلاث مراحل ، مما يدل على الجودة العالية لزيت الزيتون ذو الطرد المركزي ذو مرحلتين ، هذه النتائج تتفق مع (khdair et all ,2015)[84].

حسب التقيم الحسي والتحاليل الكيميائية تم الحصول على زيت زيتون بجميع طرق الاستخلاص مصنفة على أنها زيت زيتون بكر ممتاز (EVOO) أنظر الجدول 11.

جدول IV.12: تأثير طرق الاستخلاص على بعض مركبات مضادة للأكسدة لزيت الزيتون

Extraction systems of olive varieties	Natural antioxidant				
	Total tocopherols (ppm)	β- carotene (ppm)	Chlorophyll (ppm)	Total flavonoids (mg QE/kg)	Total phenols (mg Gallic acid / 100 g oil)
Coratina					
Press	155.42^{a}	2.067^{d}	2.89^{d}	9.39^{a}	217.37^{a}
Two-phases	151.08^{a}	2.827^{a}	4.853^{c}	10.57^{a}	207.31^{a}
Three-phases	103.37^{c}	2.870^{a}	8.009^{a}	6.17^{b}	160.00^{b}
Koronakii					
Press	131.44^{b}	1.075^{e}	2.48^{d}	9.70^{a}	161.87^{b}
Two-phases	132.53^{b}	2.475^{c}	6.908^{b}	10.03^{a}	159.81^{b}
Three-phases	88.91^{d}	2.665^{bc}	6.346^{b}	6.84^{b}	112.18^{c}

Means with the same letter in the same horizontal column are not significantly different at 5% level.

أثناء المعالجة يتم فقد كمية كبيرة من مضادات الأكسدة مع مياه الصرف أو البقاء في الثفل كما هو مبين في الجدول (12.IV).

تأثر إجمالي التوكوفيرول بأصناف الثمرة وطرق الاستخلاص ، حيث كان أعلى في كاروتينا بالنسبة لكروناكي ، وكانت نسبة التوكوفيرول أعلى في الطرق المستخلصة بالضغط والطرد المركزي ذو مرحلتين ، وكانت أقل نسبة بالطرد المركزي ذو ثلاث مراحل .

تم الحصول على β- كاروتين أعلى نسبة بكثير في الزيوت التي تم الحصول عليها بالطرد المركزي ذو مرحلتين وثلاث مراحل وكانت أقل نسبة عند الاستخلاص بالضغط في كلا الصنفين وهذه النتائج تتفق مع (2009)Issaoui et all [88].

تعتبر أصباغ زيت الزيتون من معايير الجودة الهامة لأنها ميزة أساسية لتصنيف جودة زيت الزيتون و أوضح ذلك (1991) Minguez-Mosquera et all [89].

يعمل الكلروفيل كمواد مؤكسدة أثناء التخزين في الضوء ، في حين يقلل β- كاروتين من أكسدة الدهون .

كما موضح في الجدول (12.IV) فإن نسبة الكلروفيل عالية في حالة الاستخلاص بالطرد المركزي ذو مرحلتين وثلاث مراحل ، وأقل نسبة في الاستخلاص بالضغط في كلا صنفي ثمار زيت الزيتون.

تبين أن الزيوت المستخرجة عن طريق الضغط والطرد المركزي ذو مرحلتين تحتوي على نسب عالية من الفينول الكلي وأقل نسبة من الفينول الكلي في الاستخلاص بالطرد المركزي ذو ثلاث مراحل تعود هذه الاختلافات إلى درجات الحرارة المطبقة والحجم الكلي للمياه المستخدمة تسبب في إنخفاظ في البوليفينول لأنه يتم تمديد (dilution) لمعجون زيت الزيتون لفصل الزيت بواسطة ثلاث مراحل في نظام الطرد المركزي وفقا لما تحصل عليه (2001) Gutierrez et all[90] ،
(2002)Di Giovacchino et all ; [92] (2002) Gimeno et all [91]

جدول 13.IV: تأثير طرق الاستخلاص على الأحماض الدهنية (مكونات زيت الزيتون)

Fatty acids	Olive varieties					
	Coratina			Koronakii		
	Extraction systems					
	Press	Two-phases	Three-phases	Press	Two-phases	Three-phases
C14:0	0.01^{a}	0.01^{a}	0.01^{a}	0.01^{a}	0.01^{a}	0.01^{a}
C16:0	12.92^{a}	13.41^{a}	13.37^{a}	14.55^{b}	14.05^{b}	15.23^{b}
C16:1	0.64^{c}	0.88^{b}	0.69^{c}	1.18^{a}	0.94^{b}	1.24^{a}
C17:0	0.04^{a}	0.04^{a}	0.04^{a}	0.04^{a}	0.04^{a}	0.06^{b}
C17:1	0.06^{b}	0.06^{b}	0.06^{b}	0.06^{b}	0.06^{b}	0.09^{a}
C18:0	2.66^{d}	2.43^{b}	2.42^{b}	2.36^{a}	2.36^{a}	2.59^{c}
C18:1	73.46^{a}	71.87^{bc}	71.97^{bc}	72.11^{b}	70.70^{c}	69.99^{c}
C18:2	8.35^{c}	9.41^{a}	9.62^{a}	8.06^{c}	10.00^{a}	9.03^{b}
C18:3	0.75^{b}	0.80^{bc}	0.80^{bc}	0.68^{a}	0.81^{c}	0.84^{c}
C20:0	0.52^{a}	0.50^{a}	0.47^{a}	0.48^{a}	0.48^{a}	0.48^{a}
C20:1	0.45^{a}	0.45^{a}	0.42^{a}	0.34^{b}	0.39^{ab}	0.31^{b}
C22:0	0.13^{a}	0.13^{a}	0.11^{a}	0.12^{a}	0.13^{a}	0.13^{a}
*Total SFA	16.28^{b}	16.52^{b}	16.42^{b}	17.56^{ab}	17.07^{ab}	18.50^{a}
**Total USFA	83.71^{a}	83.47^{a}	83.56^{a}	82.43^{ab}	82.90^{ab}	81.50^{b}

*Total saturated fatty acids. **Total unsaturated fatty acids.
Means with the same letter in the same horizontal column are not significantly different at 5% level.

أظهرت النتائج الموضحة في الجدول(13.IV) وجود إختلافات طفيفة في نسب تكوين الأحماض الدهنية لزيت الزيتون المستخلصة بالطرق الثلاثة لصنفي ثمار زيت الزيتون .

نلاحظ تنوع في الأحماض الدهنية لVoo وفقا ل (Uceda and Hermoso , 1999) [93]، حيث ظهر حمض الأوليك $C_{18:1}$ هو الحمض السائد في زيت الزيتون ، وأعطى نسبة أعلى قليلا في الزيوت التي تم الحصول عليها عن طريق الضغط مقارنة بالطرد المركزي ذو مرحلتين وثلاث مراحل .

نلاحظ إختلافات طفيفة في محتوى إجمالي الأحماض الدهنية المشبعة (Total SFA) و إجمالي الأحماض الدهنية غير المشبعة (Total USFA) من الزيوت المستخلصة من الصنفين وهذه النتائج وفقا ل Salvador et all(2003) and [86] ، Torres and Maestri (2006) [82]

جدول14.IV: تأثير أنظمة الاستخلاص على الثبات التأكسدي

والنشاط المضاد للأكسدة لزيت الزيتون

Extraction systems of olive varieties	Oxidative stability (h) at 100°C (Induction period)	% Inhibition DPPH
Coratina		
Press	60.00[b]	92.68[b]
Two-phases	66.00[a]	96.88[a]
Three-phases	44.60[c]	80.67[c]
Koronakii		
Press	42.00[c]	96.02[a]
Two-phases	58.60[b]	98.20[a]
Three-phases	32.80[d]	66.63[d]

Means with the same letter in the same horizontal column are not significantly different at 5% level.

النشاط المضاد للأكسدة للزيوت المستخلصة مقاوم للأكسدة بسبب محتواها العالي من المركبات النشطة بيولوجيا وقلة محتواها من الأحماض الدهنية غير المشبعة .

يمكن ملاحظة أن الثبات التأكسدي سجل علاقة إرتباط موجبة بين نشاط مضادات الأكسدة والمركبات الفينولية .

من الجدول (14.IV) يعني أن الإختلاف في النشاط المضاد للأكسدة للزيوت المدروسة ربما يكون له علاقة لمحتويات الفينول ، حيث أن نسب عالية من الفينولات تمتلك الكثير من النشاط المضاد للأكسدة للقضاء على الجذور الحرة وهذه الملاحضات تتفق مع (2009)Issaoui et all [88].

من النتائج المتحصل عليها يمكن القول :

زيت كوراتينا المستخرج بطرق الاستخلاص الثلاثة يتميز بمحتواها العالي من البوليفينول أكثر من زيت كروناكي ، ولذلك فهي تسجل أفضل ثبات أكسيدي .

الاستنتاج

يمكن الاستناج أن نظام إستخلاص الزيت بالطرد المركزي على مرحلتين في كلا الصنفين أنتج زيت زيتون عالي الجودة عن ذلك الذي تم الحصول عليه بواسطة الضغط والطرد المركزي ذو ثلاث مراحل ، من حيث إرتفاع الخواص الكيميائية ، مدة الصلاحية ، ونتائج التقيم الحسي العالية .

أعطت صنف الزيتون كوراتينا زيت ذو مقاومة أعلى للأكسدة ، وكانت درجة حسية أعلى مقارنة بصنف كروناكي ، لذلك يشجع المزارعين على التوسع في زراعة صنف كوراتينا و إستخدام نظام الاستخلاص الطرد المركزي ذو مرحلتين لإنتاج زيت زيتون عالي الجودة مع ثبات أكسدة عالي .

الدراسة رقم 6

عنوان الدراسة :

Extraction, Production And Analysis Techniques For Menthol.

الباحثين :

Iqra Batool1 , Shafaq Nisar1 , Lamia Hamrouni2 and Muhammad Idrees Jilani1.

المجلة

International Journal of Chemical and Biochemical Sciences (ISSN 2226-9614)2018 .

الأجهزة والمواد المستعملة

- نبات النعناع Mentha arvensis. L (Lamiaceae)
- الإستخلاص بالجرف البخاري steam distiliation
- الاستخلاص التقطير المائي hydrodistiliation
- الإستخلاص بالميكرويف Microwave extraction
- الاستخلاص بالموئع الفوق الحرجة supercritical fluid extraction

مناقشة النتائج

الجدول IV.15: مردود ومكونات الزيت العطري النعناع *Mentha arvensis* المستخلص بتقنيات مختلفة

طريقة الاستخلاص	الشروط	مردود الزيت العطري	مكونات الزيت
الإستخلاص بالجرف البخاري	(35-40) °C	0.43 – 1.06 %	Alpha-pinene. Sabinene, beta pinene, myrcene, 3- octanal, limonene, eucalyptol, isopulegon, menthone, isomenthone, menthol, piperitone and beta bourbonene
التقطير المائي	30 °C	1.77 %	Menthol and isomenthone are major components
الإستخلاص بالميكرويف	أقل من 70 °C	0.36 – 0.61 %	Menthone, menthofuran and menthol are major components
الإستخلاص بالموائع الفوق الحرجة	تقليل الضغط من 400 إلى 200 بار	1.63% – 2.38%	Menthol, carvon and isomenthone are major components

تأثير طرق الاستخلاص على المردود :

تم استخلاص زيت النعناع(Menthol) من خلال عدة تقنيات المتمثلة في التقطير المائي ، الإستخلاص بالجرف البخاري ، الإستخلاص بالميكرويف ، الإستخلاص بالموائع الفوق الحرجة فكانت النتائج كالتالي :

من الجدول نلاحظ أن طريقة الإستخلاص بالموائع الفوق الحرجة أعطت مردود مرتفع (2.38٪-1.63٪) تليها طريقة التقطير المائي بمردود (1.77٪) ثم الإستخلاص بالجرف البخاري بمردود (1.06٪-0.43٪) و أخيرا الإستخلاص بالميكرويف بمردود (0.61٪-0.36٪) .

تأثير طرق الاستخلاص على مكونات الزيت الأساسي :

لفصل وتحديد المركبات تم استخدام كروماتوغرافيا الغاز ومطيافية الكتلة (GCMS) فكانت النتائج كالآتي:

الإستخلاص بالجرف البخاري وجد أن الزيت العطري يتكون من المركبات Alpha-pinene ، Sabinene، beta pinene ،3- octanal ، myrcene ، limonene ،eucalyptol ، isopulegon ، menthone، isomenthone ، menthol ، piperitone ، beta bourbonene

طريقة التقطير المائي وجد أن Menthol و isomenthone هما المركبين الرئيسيين حسب الدراسة .

طريقة الإستخلاص بالميكروويف وجد أن Menthone ، menthofuran ، menthol هما المركبات الرئيسية الموجودة في الزيت .

طريقة الإستخلاص بالموائع الفوق الحرجة وجد أن Menthol ، carvon ، isomenthone هما المركبات الرئيسية الموجودة في الزيت .

الدراسة رقم 7

عنوان الدراسة :

Effect of Different Extraction Methods on Yield and Quality of Essential Oil from Four *Rosa* Species

المؤلف :

Adnan Younis[1*] • Muhammad Aslam Khan[1] • Asif Ali Khan[2] • Atif Riaz[1] • M. Aslam Pervez[1]

المجلة :

Floriculture and Ornamental Biotechnology، 2007

الأجهزة والمواد المستعملة :

تم جمع أربعة أنواع من الورد وهي R. damascena ، R.centifolia، R .borboniana ، « Rosa « Gruss an teplitz ، 35 بتلة من الزهرة تم الإحتفاظ بها لمدة 24 ساعة في الظل فقط لإزلة الرطوبة الزائدة ، ولكن ليس من أجل الجفاف ثم إستخدامها للإستخلاص .

الإستخلاص بالجرف البخاري .

الإستخلاص بالمذيبات (هكسان و إيثر) بواسطة سوكسلي .

تم استخدام كروماتوغرافيا الغاز لتحليل العينات .

النتائج والمناقشة :

جدول16.IV: تأثير طرق الاستخلاص على خصائص زيت الورد (Rosa centifolia)

Extraction method	Specific gravity at 15°C	Optical rotation	Refractive Index at 25°C	№ esters	Total alcoholic content (%)
Distillation	0.8650	32.7+46.4	1.4630	15.5	75.6
Solvent (ether)	0.873	33.2+45.3	1.4721	14.3	80.0
Solvent (n-hexane)	0.877	-32.5+45.3	1.4256	14.10	84.2

أظهرت النتائج في الجدول أن هناك تباينا طفيفا في قيم رقم الأستر ، قرينة الانكسار ، الدوران البصري ، جاذبية معينة (بإستثناء المحتوى الكلي الكحولي) في خواص الزيت عند استخلاصه بطرق مختلفة.

جدول17.IV:دراسة تأثير طرق الإستخلاص على مردود الزيت العطري لأربع أنواع من الورد ROSA

Extraction method	R. centifolia	R. 'Gruss an Teplitz'	R. damascena	R. borboniana
Solvent extraction (n–hexane)	21.3 ± 0.67 c	7.7 ± 0.33 g	28.0 ± 0.58 a	9.7 ± 0.33 f
Solvent extraction (ether)	13.7 ± 0.33 e	3.5 ± 0.29 i	19.7 ± 0.33 d	8.4 ± 0.31 g
Distillation	14.0 ± 0.58 e	6.3 ± 0.33 h	26.3 ± 0.33 b	7.7 ± 0.33 g

Different letters indicate significance at $P<0.05$ according to DMRT.

من الجدول(17.IV) يثبت أن طريقة الاستخلاص بالمذيبات بإستخدام (n–hexane) هي أفضل طريقة إستخلاص لجميع أنواع الورد وكان الاستخلاص بالتقطير بالبخار ثاني أفضل طريقة لاستخلاص الزيت لجميع أنواع الورد ، حيث كانت كمية الزيت المستخلصة بطريقة المذيب العضوي (n–hexane) مختلفة إختلافا كبيرا عن الطريقتين الأخريين (التقطير بالبخار والمذيب العضوي الإيثر) وهذه النتائج موضحة في الجدول أعلاه.

من بين أنواع الورد كان R. damascena (الورد الدمشقي) هو الأفضل كميا ونوعيا في مردود الزيت وكان R.centifolia هو الأقرب إلى R. damascena بينما تم استخلاص أقل كمية في النوع « Gruss an teplitz » . R ، حيث لوحظ فروق ذات دلالة إحصائية إعتمادا على طريقة الاستخلاص وجنس الورد .

جدول IV.18. : تحديد المكونات المختلفة للزيت العطري المستخلص بواسطة (n-hexane) لأنواع الورد الأربعة بإستخدام كروماتوغرافيا الغاز

Component	R. damascena	R. centifolia	R. borboniana	R. 'Gruss an Teplitz'
Citronellol	62.134	54.745	27.231	12.854
Methyl eugenol	4.214	3.901	2.534	3.564
Geraniol	1.254	2.684	1.364	2.974
Geranyl acetate	3.524	2.524	4.235	14.587
Phenyl ethyl alcohol	19.254	30.691	40.234	47.235
Linalool	1.247	1.687	1.243	1.875
Nerol	0.234	–	0.456	1.351
Benzaldehyde	0.234	1.156	1.020	2.045
Benzyl alcohol	1.257	0.085	5.254	3.214
Rhodinyl acetate	2.345	1.951	5.364	2.985
Citronellyl acetate	1.810	0.789	2.458	0.786
Benzyl acetate	0.941	0.245	1.257	0.568
Phenyl ethyl formate	0.781	0.879	2.354	3.014

الجدول IV.19: تحديد المكونات المختلفة للزيت العطري المستخلص بواسطة (ether) لأنواع الورد الأربعة بإستخدام كروماتوغرافيا الغاز

Component	R. damascena	R. centifolia	R. borboniana	R. 'Gruss an Teplitz'
Citronellol	57.247	52.737	21.789	13.483
Methyl eugenol	3.781	3.324	2.131	3.217
Geraniol	1.132	1.982	1.432	2.792
Geranyl acetate	3.532	2.501	4.234	15.245
Phenyl ethyl alcohol	22.721	33.789	43.145	46.432
Linalool	1.107	1.723	0.979	0.899
Nerol	–	–	–	–
Benzaldehyde	0.432	0.973	1.972	1.321
Benzyl alcohol	1.543	0.321	4.351	4.512
Rhodinyl acetate	–	1.512	2.498	3.710
Citronellyl acetate	1.243	1.832	1.234	2.481
Benzyl acetate	–	–	–	–
Phenyl ethyl formate	–	–	–	–

تم العثور على 13 مركب ، المركبات الرئيسية كانت : Citronellol ، Methyl eugenol ، Phenyl eyhyl alcohol .

مقارنة النسب المؤوية لمكونات الزيت في جميع الأصناف :

كان Citronellol (62.1) هو المكون الرئيسي في الصنف (R. damascena) يليه (54.7) في الصنف (R.centifolia) يليه (27.2) في الصنف (R .borboniana) ويليه (12.9) في الصنف « Gruss an teplitz » . R

المركب الرئيسي الثاني في الزيت هو Phenyl eyhyl alcohol حيث سجلت أعلى نسبة قدرت ب (47.2) في النوع « Gruss an teplitz » . R يليه (40.2) في النوع (R .borboniana) وأقل نسبة في (19.3) في النوع (R. damascena) ، حيث وجد أن المركبات Nerol ، Benzyl acetate ، Phenyl ethyl formate لا يمكن إستخراجهما عند الاستخلاص بالمذيب العضوي الإيثر ، مما يشير إلى أن الإيثر لديه قدرة أقل على استخلاص جميع المكونات من بتلات الورد .

و أظهرت نتائج هذا البحث أن أنواع مختلفة من نباتات الورد كان لها تباين في محتواها من الزيت يتراوح من 0.03٪ إلى 0.1 ٪ وهذه النتائج تتفق مع (1998) Kokkini and Vokon [94]، اللذان تحصلا عن محتوى زيتي بنسبة 0.1٪ في الورد الدمشقي (R. damascena) .

و تراوحت نسبة الزيت في (R.centifolia) من 0.075٪ إلى 0.11٪ ، وهذا حسب Karousou et all.(1998) .

يفيدنا هذا الاختلاف في محتوى و كمية الزيت لمعرفة إختيار النوع ذو الجودة والكمية العالية للزيت ومن المعروف أن التركيب الكيميائي للزيوت المتطايرة المعزولة من النابات العطرية يعتمد بشدة على طريقة الإستخلاص

يختلف الزيت العطري المعزول عن طريق التقطير بالبخار في تكوينه عن تلك التي تحدث بشكل طبيعي في بتلات الورد الحاملة للزيت نظرا لأن ظروف التقطير بالبخار تتسبب في حدوث تفاعلات كيميائية معينة لذلك فإن الزيت العطري يتأثر بسبب الظروف الحرارية للتقطير بالبخار (Clifford 1999)[95] .

الاستنتاج

نستنتج أن الإستخلاص بالمذيب أظهر كفاءة إستخلاص أعلى من طريقة التقطير بالبخار ، حيث أظهرت مقارنة جميع التجارب في ظل الظروف المختارة أن الاستخلاص بالمذيب هو أكثر فعالية لزيت الورد الأساسي .

الدراسة رقم 8

عنوان الدراسة :

Comparison of the Chemical Constituents in Michelia alba Flower Oil Extracted by Steam Distillation, Hexane Extraction and Enfleurage Method.

المؤلف :

Worraruethai Pensuk, Tanit Padumanonda, Chayan Pichaensoonthon.

المجلة :

Journal of Thai Traditional & Alternative Medicine, Vol. 5 No. 1 January-April 2007.

الأجهزة والمواد المستعملة :

مصدر زهور(M. alba):

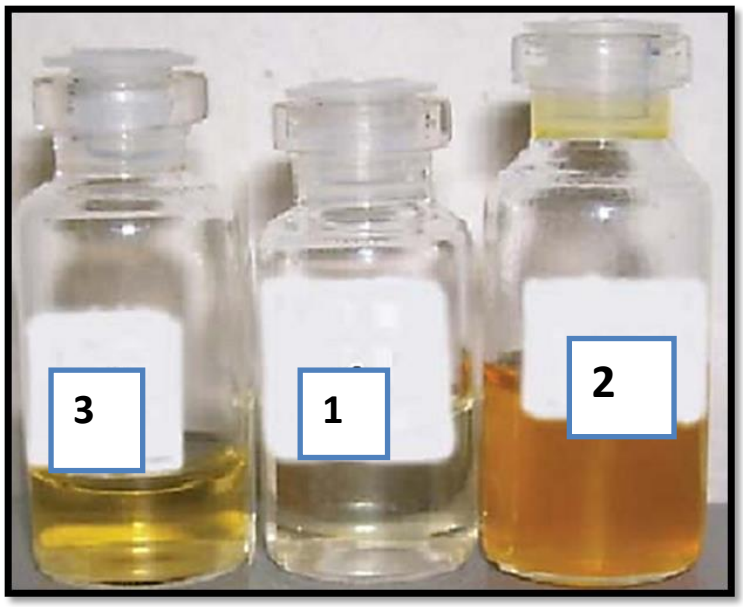
- تم شراء زهور (M. alba) من أكتوبر 2006 حتى فبراير 2007 وإستخدمت في الإستخلاص مباشرة بعد الشراء .
- دهن الجاموس .
- استخلاص زيت (M. alba) بطريقة الإستخلاص بالدهون enfleurage ، الاستخلاص بالجرف البخاري ، بواسطة المذيب الهكسان.
- تحليل التركيب الكيميائي بواسطة مطيافية الكتلة و كروماتوغرافيا الغاز(GCMS) .

النتائج والمناقشة :

مقارنة المظهر الفيزيائي لزيت الزهرة المستخرج بالتقطير البخاري ،الهكسان ،طريقة التشبع :

الجدول IV.20 : المظهر الفيزيائي للزيت M.alba

طريقة الإستخلاص	مظهر الزيت
التقطير البخاري steam distillation 1	عديم اللون ، لايمتزج مع الماء ، رائحة شبيهة برائحة زهور M.alba المغلية
الاستخلاص بالهكسان Hexane extraction 2	محلول برتقالي عميق ، لايمتزج مع الماء ، رائحة شبيهة ب M.alba الطازجة
الاستخلاص بالدهون Enfleurage method 3	محلول مصفر خفيف ، لايمتزج مع الماء ، رائحة تشبه M.alba الطازجة



الشكل IV.1: عينات زيت زهور M.alba المستخلصة بثلاث طرق مختلفة للاستخلاص

جدول21.IV: التركيب الكيميائي لزيت الزهرة (M. alba) المستخلص بطريقة الاستخلاص بالدهون بواسطة المذيب الهكسان، التقطير البخاري

الاستخلاص بالجرف البخاري		الاستخلاص بالمذيب الهكسان		الاستخلاص بالدهون	
المركب	النسبة %	المركب	النسبة	المركب	النسبة %
trans-linalool oxide	< 0.5	trans-linalool oxide	1.14	ethyl-2-methyl butyrate	3.18
trans-linalool oxide	< 0.5	trans-β-ocimene	<0.5	methyl-2-methylbutyrate	5.24
Cis ocimene	1.81	Cis ocimene	<0.5	Trans linalool oxide	< 0.5
ethyl-2-methyl butyrate	6.76	methyl benzoate	0.40	2-methyl butanoic acid	<0.5
methyl-2-methylbutyrate	7.77	linalool	28.92	linalool	3.09
β-elemene	1.34	cis-linalool oxide	1.43	cis linalool oxide	0.90
linalool	66.92	phenyl ethylalcohol	<0.5	phenylethyl alcohol	8.28
cis-linalool oxide	0.28	epoxylinalool	0.53	germacrene D	6.02
eugenol	4.52	Phenyl ethylalcohol	4.52	Indole (1H-indole)	35.49
Transcaryophyllene	0.72	2-methylbutanoic acid	33.01	phenylethyl-2-methyl butyrate	6.80
trans-β-ocimene	2.26	methyl eugenol	3.07	2-methylbutyl-2-methylbutyrate	0.79
		Phenetyl-2-methyl benzoate	5.06	hexadecanoic acid	13.18

مقارنة المكونات الكيميائية لزيت زهرة (M. alba) المستخرجة بواسطة التشبع ، التقطير البخاري ، الاستخلاص بالهكسان :

من دراسة المقارنة بإستخدام كروماتوغرافيا (GCMS) كانت المكونات من الطرق الثلاثة متشابهة بشكل عام في الفئات الكيميائية (أسترات ، كحول ، مشتقات التربين) ، لكن النسب مختلفة .

تم العثور على **Linalool** ، ومشتقاته في جميع عينات الزيت بمحتويات تتراوح من (أقل من 0.5) إلى 66 ٪ .

كان الإختلاف في **Indole** والذي وجد أنه يتواجد بكمية كبيرة في عينة الزيت المستخلصة بطريقة التشبع.

كما تم تحليل عينة شاهدة من مستخلص دهن الجاموس بواسطة GCMS و أظهر الكروماتوغرام عدم وجود ذروة Indole لذلك فإن نسبة عالية من **Indole** في عينة الزيت المأخوذة عن طريق التشبع تم التأكد من أنها من أزهار (M. alba) الطازجة نفسها

Linalool هو المكون الرئيسي في زيت زهرة(M. alba) المستخلص عن طريق التقطير بالبخار (66.94٪) أي كان مشابها للنتائج التي توصلت إليها دراستنا الحالية والتي وجد أيضا أن Linalool هو المركب الرئيسي حيث بلغ (66.92٪) حيث يحتوي كذلك على مركبات بنسب قليلة وهي : ethyl–2–methyl butyrate (6.76%)، methyl–2–methylbutyrate (7.77%) و وجد أن باقي المكونات تحتوي على نسبة أقل من 5 ٪ .

Linalool مركب شائع كمركب رئيسي ل(M.alba Flowers) وهو كحول تربين موجود في العديد من التطبيقات التجارية ، له رائحة زهرية لطيفة ، ومع ذلك فإن حالة التركيز العالي ، قد تكون رائحة Linalool قوية جدا ويجب أن يتجنبها الأشخاص المصابون بالحساسية إتجاه العطور ، رغم أن Linalool له رائحة طيبة بشكل عام .

ومن المثير للإهتمام أنه تم العثور على Linalool و مشتقاته(trans–،cis–linalool oxide linalool oxide) في جميع عينات الزيت من ثلاث طرق المختارة تشير إلى حدوث تفاعلات أكسدة أثناء عملية الإستخلاص .

Indole هو المكون الرئيسي لزيت زهرة (M. alba) المستخرج بواسطة طريقة التشبع ، لديه خاصية فريدة من نوعها كمركب تثبيت ، حيث كان أحد المركبات الشائعة في العديد من تركيبات العطور المستخدمة للإطالة .

محتوى **Indole** كان في عينة الزيت المستخلصة بطريقة التشبع بنسبة كبيرة ، والتي قد تكون مرتبطة برائحتها الفريدة يختلف عن الزيت المستخرج عن طريق التقطير بالبخار أو الهكسان .

عند النظر في طرق الاستخلاص فإن طريقة التشبع هي تقنية لطيفة للأزهار الطازجة حيث يتم وضعها ببساطة على دهن الجاموس والعطر تم إمتصاصه تدريجيا دون أي ناقل بينما في عملية التقطير بالبخار زهرة (M. alba) معرضة مباشرة للبخار عالي الضغط مما قد يؤدي إلى فقدان محتوى **Indole** .

الأندول Indole لم يتم العثور عليه في عينة الزيت التي تم استخراجها عن طريق الاستخلاص بالهكسان ، على الرغم من أن أزهار (M. alba) لم تتعرض لأي منها على ظروف قاسية .

قد تؤدي قطبية الهكسان وعامل الإمتزاج الخاص بها إلى عدم وجود Indole في الزيت الذي يستخرج بواسطة هذا المذيب ، حيث وجدت المكونات الرئيسية في زيت زهرة (M. alba) المنتج عن طريق الاستخلاص بالهكسان هي (33.01%) 2-methylbutanoic ، (28.92%) linalool.

يرجع ذلك إلى الحقيقة أن التقطير بالبخار هو وسيلة التي تم إستخدامها بالفعل لإستخراج الزيت من زهرة (M. alba) في عدة دراسات ، أظهرت النتائج تركيبات كيميائية متشابهة جدا .

الاستناج

استخلصت الدراسة الحالية الزيت من أزهار (M. alba) إحدى أشهر الأزهار العطرية في العالم بإستخدام التقطير بالبخار ، وإستخراج المذيبات ، وطريقة التشبع من الطرق التقليدية بإستخدام دهن الجاموس ، عند مقارنة بيانات GCMS لعينات الزيت التي تم الحصول عليها من هذه الطرق الثلاثة وجد أن هي عبارة عن مركبات أستر ، كحول التربين هو الأكثر شيوعا .

المكونات في عينات الزيت ، مع بعض الإختلاف في المحتويات حيث كان Linalool و 2- methyl butanoic acid هما الإثنين المكونات الرئيسيين في عينات الزيت المأخوذة من التقطير بالبخار وإستخراج الهكسان(66.92 و 33.01 ٪) على التوالي تم العثور أيضا علىLinalool في عينة الزيت المأخوذة من إستخلاص الهكسان (28.92٪).

كان **Indole** مركب رئيسيا موجودا في عينة الزيت التي تم الحصول عليها بواسطة طريقة التشبع ٪ 35.49

المكونات الرئيسية في أزهار (M. alba) مثل **Indole** ، **Linalool** .

الدراسة رقم 09

عنوان الدراسة :

The Effect Of Extraction Methods On The Essential Oils Of Some Plants Cultivated In Syrian Environment.

اسم المؤلف :

Essam Mohamad Ghazi Khankan.

الجامعة :

Albaath University.2019.

الأجهزة والأدوات والمواد الكيميائية المستخدمة :

- ✓ جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني RMN$C^{13}H^{1}$ نموذج MHz400 من شركة Bruker السويسرية
- ✓ جهاز الكروماتوغرافيا الغازية الموصول بمطياف الكتلة MS–GC والمزود بكاشف من نوع Quadrapole مع عمود من نوع DB5.
- ✓ جهاز كالفنجر.
- ✓ مايكرويف منزلي باستطاعة2400 wتم تعديله ليصبح جاهزا
- ✓ جهاز الجرف ببخار الماء.
- ✓ مبخر دوار نموذج 91.4 (من شركة Normschi ألمانية).
- ✓ عمود فصل كروماتوغرافي
- ✓ ألواح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من أاللمنيوم مطلية بالسليكاجل F25460قياس 20*20من شركة Merck ألمانية.
- ✓ سيليكاجيل(gel Silica) المخصص للأعمدة الكروماتوغرافية من شركة MERK نعومته (230X400mesh).
- ✓ كبريتات الصوديوم الالمائية من إنتاج شركةCHEMIC LOBAL
- ✓ خالت الإيثيل و إيتانول من شركةMerkالألمانية.
- ✓ ماء مقطر
- ✓ نبات الكزبرة *Coriandrum Sativum*

✓ استخلاص نبات الكزبرة ببخار الماء ، جهاز كلافنجر ، بالمايكرويف ، بالمايكرويف بدون مذيب.

دراسة التركيب الكيميائي للزيت العطري لنبات الكزبرة المستخلص بطريقة الجرف ببخار الماء

تم تحليل الزيت العطري المستخلص بواسطة GC–MS فبلغ مردود الزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة(0.65%).

إن تحليل كروماتوغرامGC-MSالموافق للزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة بطريقة الجرف ببخار الماء سمح بتحديد(17) مكونا تشكل هذه المكونات ما نسبته(97.15%) وهذا ما يوضحه الجدول التالي:

الجدولIV.22: التركيب الكيميائي للزيت العطري لبذور الكزبرة المستخلص بطريقة الجرف ببخار الماء

Peak number	Compound	HD		
		RT	%	Qual
1	Sextone	4.20	0.2	94
2	α- pinene	5.31	22.73	91
3	Myrcene	6.79	2.10	83
4	γ-Terpinene	8.05	13.17	59
5	p-Cymene	8.43	19.13	97
6	Terpinolene	9.07	2.81	93
7	Nonanal	9.3	0.27	97
8	cis-Linalool oxide	10.42	0.15	98
9	Citronellal	10.65	0.04	91
10	Camphor	11.35	0.06	70
11	Linalool	11.95	34.83	96
12	Terpinen-4-ol	12.60	0.2	78
13	Myrtenyl acetate	13.43	0.06	35
14	Carvone	14.54	0.3	95
15	Tetradecanoic acid	15.86	0.5	98
16	Pentadecanoic acid	17.29	0.3	95
17	Palmitic acid	31.70	0.3	91
Yield (w/w)%			**0.65 %**	
Monoterpenes hydrocarbons			**60.14**	
Monoterpenes oxygenated			**37.01**	
Total			**97.15**	

نلاحظ من خلال تحليل الـ GC–MS للزيت العطري المستخلص بالطريقة السابقة:

احتواءه على تربينات أحادية بنسبة (60.14%) وتربينات أوكسجينة بنسبة (37.01 %) والتي تشكل ما نسبته (97.15%) من الزيت العطري.

المكونات الأساسية للزيت العطري (34.83%) linalooL و (22.73%)α–pinene و γ–Terpinene(13.17%) و p–Cymene (19.13%).

دراسة التركيب الكيميائي للزيت العطري المستخلص باستخدام جهاز كالفنجر

تم تحليل الزيت العطري المستخلص بواسطة ال GC–MS حيث بلغ مردود الزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة (0.7%)

إن تحليل كروماتوغرامGC– MS الموافق للزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة بطريقة كالفنجر سمح بتحديد (30) مكوناً تشكل هذه المكونات ما نسبته (97.15%) وهذا ما يوضحه الجدول التالي :

جدول IV.23: دراسة التركيب الكيميائي للزيت العطري لنبات الكزبرة المستخلص باستخدام جهاز كالفنجر

Peak number	Compound	Clavenger		
		RT	%	Qual
1	α- pinene	5.27	10.1	97
2	β- pinene	6.74	0.3	91
3	Myrcene	7.20	0.2	97
4	Limonene	8.07	0.3	98
5	γ-Terpinene	8.35	0.2	93
6	p-Cymene	8.86	9.58	93
7	γ-Terpinene	8.86	0.2	93
8	Terpinolene	9.09	0.1	97
9	Nonanal	9.3	0.1	78
10	trans-Linalool oxide	10.12	0.1	74
11	cis-Linalool oxide	10.42	0.3	81
12	Citronellal	10.65	0.1	79
13	Decanal	11.11	0.1	86
14	Camphor	11.39	0.6	75
15	linalol	11.50	60.6	98
16	Octanol	12.41	0.4	97
17	Terpinen-4-ol	12.62	0.4	97
18	Citronellyl acetate	12.76	0.1	85
19	Myrtenyl acetate	13.36	0.1	82
20	α-Terpineol	13.57	0.3	91
21	Borneol	13.69	0.1	60
22	Neryl acetate	14.27	0.1	75
23	Carvone	14.54	0.2	77
24	Geranyl acetate	15.35	4.4	96
25	(E)-2-Dodecenal	17.30	0.4	72
26	Geraniol	18.70	3.5	81
27	Dodecanoic acid	24.24	0.1	88
28	Tetradecanoic acid	27.27	1.8	88
29	Pentadecanoic acid	29.17	1.2	95
30	Palmitic acid	29.80	0.9	85
Yield (w/w)%			**0.7 %**	
Monoterpenes hydrocarbons			**21.06**	
Monoterpenes oxygenated			**76.1**	
Total			**97.16**	

نلاحظ من خلال تحليل ال GC–MS–للزيت العطري المستخلص بالطريقة السابقة:

احتواءه على تربينات أحادية بنسبة (21.06%) وتربينات أوكسجينة بنسبة (76.1%) والتي تشكل ما نسبته (97.16%) من الزيت العطري .

المكونات الأساسية للزيت العطري هي linalol (60.6%) و)10.1%(α–pinene و p– Cymene (9.58%)

دراسة التركيب الكيميائي للزيت العطري لنبات الكزبرة المستخلص باستخدام المايكروويف

حيث تم تحليل الزيت العطري المستخلص بواسطة الـ GC–MSفبلغ مردود الزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة (% 1.2)

إن تحليل كروماتوغرام GC–MS الموافق للزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة بطريقة MAHD سمح بتحديد(29) مكوناً تشكل هذه المكونات ما نسبته (79.3%)

وهذا ما يوضحه الجدول التالي:

الجدول24.IV :التركيب الكيميائي للزيت العطري لبذور الكزبرة المستخلص بطريقة المايكروويف MAHD

Peak number	Compound	MAHD		
		RT	%	Qual
1	α- pinene	5.27	4.4	94
2	β- pinene	6.72	0.2	91
3	Myrcene	7.25	0.2	83
4	Limonene	8.09	0.2	59
5	γ-Terpinene	8.24	5	93
6	p-Cymene	8.75	3.2	93
7	Terpinolene	9.00	0.1	57
8	Nonanal	9.20	0.1	88
9	trans-Linalool oxide	10.20	0.1	81
10	cis-Linalool oxide	10.42	0.1	98
11	Citronellal	10.65	0.1	98
12	Decanal	11.10	0.1	81
13	Camphor	11.38	0.7	87
14	Linalol	11.98	63.2	95
15	Octanol	12.40	0.7	94
16	Terpinen-4-ol	12.60	0.3	77
17	Myrtenyl acetate	13.36	0.4	92
18	α-Terpineol	13.56	0.1	91
19	Borneol	13.69	0.1	55
20	L-beta-Bisabolene	14.35	0.3	86
21	Geranyl acetate	15.65	6.4	93
22	Trans-2-Dodecena	17.31	0.6	99
23	Geraniol	19.53	6.2	78
24	Caryophyllene oxide	20.78	0.2	74
25	Methyl eugenol	21.78	0.2	88
26	Dodecanoic acid	25.89	0.1	66
27	Tetradecanoic acid	26.87	1.8	98
28	Pentadecanoic acid	28.20	1.2	94
29	Palmitic acid	29.80	0.9	95
Yield (w/w)%			**1.2%**	
Monoterpenes hydrocarbons			**13.4**	
Monoterpenes oxygenated			**83.9**	
Total			**97.3**	

نلاحظ من خلال تحليل الـGC– MS للزيت العطري المستخلص بالطريقة السابقة:
احتواءه على تربينات أحادية بنسبة (13.4%) وتربينات أوكسجينة بنسبة (83 .9%) و التي تشكل ما نسبته (97.3%) من الزيت العطري.

المكونات الأساسية للزيت العطري هيlinalool(63.2 %) وpinene–4.4)α%)
وp–Cymene (3.2%)Geranylacetate(6.4%).

دراسة التركيب الكيميائي للزيت العطري المستخلص باستخدام المايكروويف بدون مذيب

تم تحليل الزيت العطري المستخلص بواسطة الـ GC– MS فبلغ مردود الزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة (1.5%)

إن تحليل كروماتوغرامGC– MSالموافق للزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة بطريقة SFME سمح بتحديد(31) مكونا تشكل هذه المكونات ما نسبته (98.1%) وهذا ما يوضحه الجدول التالي:

الجدول25.IV: التركيب الكيميائي للزيت العطري لبذور الكزبرة المستخلص بطريقة المايكروويف SFME

Peak number	Compound	SFME		
		RT	%	Qual
1	α- pinene	5.34	1.2	85
2	β- pinene	6.85	0.3	92
3	Myrcene	7.34	0.2	79
4	Limonene	8.07	0.3	88
5	γ-Terpinene	8.35	0.5	81
6	p-Cymene	8.86	2.7	98
7	Terpinolene	9.09	0.1	95
8	Nonanal	9.30	0.1	93
9	trans-Linalool oxide	10.12	0.1	97
10	cis-Linalool oxide	10.52	0.3	89
11	Citronellal	10.65	0.1	75
12	Decanal	11.11	0.1	97
13	Camphor	11.39	0.9	99
14	Linalol	12.00	82.7	98
15	Octanol	12.21	0.4	76
16	Terpinen-4-ol	12.62	0.1	82
17	Citronellyl acetate	12.76	0.1	88
18	Myrtanyl acetate	13.36	0.1	71
19	α-Terpineol	13.61	0.3	65
20	Borneol	13.69	0.2	80
21	Neryl acetate	14.27	0.1	80
22	Carvone	15.22	0.3	71
23	Geranyl acetate	15.55	1.5	92
24	Trans-2-Dodecena	17.50	0.1	92
25	Geraniol	19.02	1.5	88
26	Caryophyllene oxide	20.59	0.1	55
27	Methyl eugenol	21.56	0.1	86
28	Dodecanoic acid	25.56	0.1	78
29	Tetradecanoic acid	26.29	2.5	78
30	Pentadecanoic acid	27.80	0.2	62
31	Palmitic acid	29.80	0.6	89
	Yield (w/w)%		1.5%	

Monoterpenes hydrocarbons	5.4
Monoterpenes oxygenated	92.7
Total	98.1

نلاحظ من خلال تحليل الـGC-MS للزيت العطري المستخلص بالطريقة السابقة :

احتواءه على تربينات أحادية بنسبة (5.4%)وتربيناتأوكسجينة بنسبة (92.7%) والتي تشكل ما نسبته (98.1%) من الزيت العطري .

المكونات الأساسية للزيت العطري هيlinalool(82.7 %) وα-pinene(1.2 %) و p-Cymene (2.7%) و(Geranylacetate1.5%).

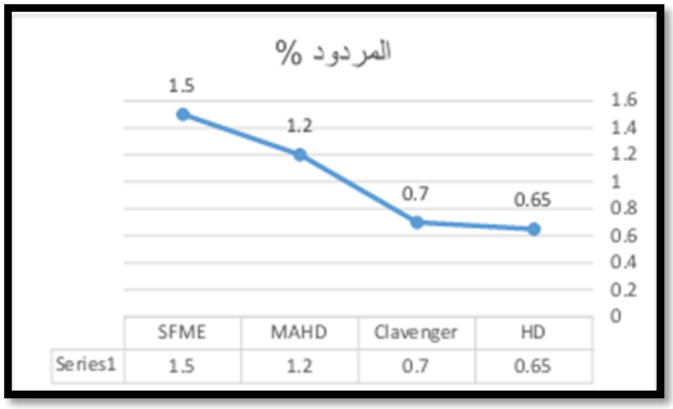
مقارنة تأثير الطرائق السابقة على التركيب الكيميائي للزيت العطري المستخلص

الجدول26.IV:مقارنة بين تأثير طرائق الإستخلاص على تركيب الزيت العطري المستخلص من بذور الكزبرة

Peak number	Compound	HD	Clavenger	MAHD	SFME
		%	%	%	%
1	α- pinene	22.73	10.1	4.4	1.2
2	β- pinene	-	0.3	0.2	0.3
3	Myrcene	2.1	0.2	0.2	0.2
4	Limonene	-	0.3	0.2	0.3
5	γ-Terpinene	13.17	0.2	5	0.5
6	p-Cymene	19.13	9.58	3.2	2.7
7	Terpinolene	2.81	0.1	0.1	0.1
8	Nonanal	0.27	0.1	0.1	0.1
9	trans-Linalool oxide	-	0.1	0.1	0.1
10	cis-Linalool oxide	0.15	0.3	0.1	0.3
11	Citronellal	0.04	0.1	0.1	0.1
12	Decanal	-	0.1	0.1	0.1
13	Camphor	0.06	0.6	0.7	0.9
14	Linalol	34.83	60.6	63.2	82.7
15	Octanol	-	0.4	0.7	0.4
16	Terpinen-4-ol	0.2	0.4	0.3	0.1
17	Citronellyl acetate	-	0.1	Tr	0.1
18	Myrtenyl acetate	0.06	0.1	0.4	0.1
19	α-Terpineol	-	0.5	0.1	0.3
20	Borneol	-	0.1	0.1	0.2
21	Neryl acetate	-	0.1	Tr	0.1
22	L-beta-Bisabolene	-	Tr	0.3	-
23	Carvone	0.3	0.2	-	0.3
24	Geranyl acetate	-	4.4	6.4	1.5
25	(E)-2-Dodecen-1-al	-	0.4	0.6	0.1
26	Geraniol	-	3.5	6.2	1.5
27	Caryophyllene oxide	-	Tr	0.2	0.1
28	Methyl eugenol	-	Tr	0.2	0.1
29	Myristicin	-	Tr	-	0.1
30	Decanoic acid	-	Tr	-	-
31	Dodecanoic acid		0.1	0.1	0.1
32	Tetradecanoic acid	0.5	1.8	1.8	2.5
33	Pentadecanoic acid	0.3	1.2	1.2	0.2
34	Palmitic acid	0.3	0.9	0.9	0.6
Yield (w/w)%		**0.65**	**0.7**	**1.2**	**1.5%**
Monoterpenes hydrocarbons		**60.14**	**21.06**	**13.4**	**5.4**
Monoterpenes oxygenated		**37.01**	**76.1**	**83.9**	**92.7**
Total		**97.15**	**97.16**	**97.3**	**98.1**

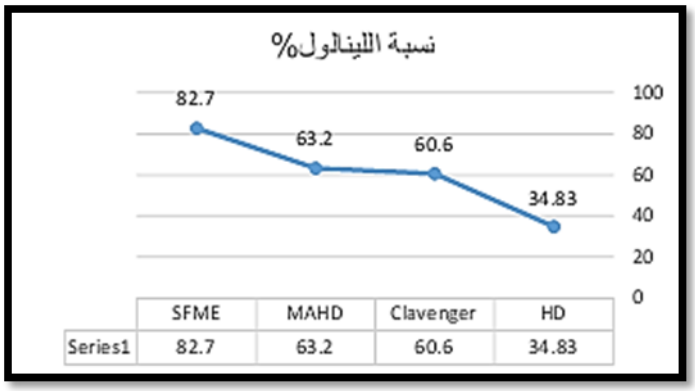
نلاحظ من خلال الدراسة السابقة ما يلي :

اختلاف مردود الزيت العطري المستخلص في كل من طرائق الإستخلاص الأربع والذي بلغ في كل من طريقة الجرف ببخار الماء(HD) وطريقة كالفنجر(Clavenger) وطريقة المايكرويف (MAHD) و طريقة المايكرويف دون مذيب(SFME)على الترتيب(0.65 %)(0.7%)، (1.2%)، (1.5%) .



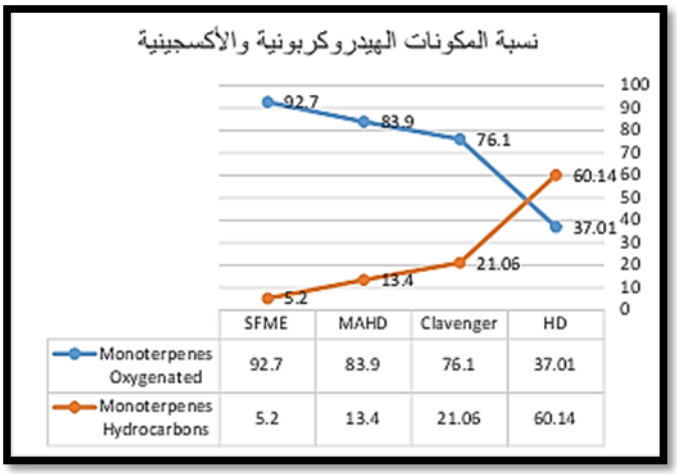
الشكل2.IV :مقارنة مردود الزيت العطري المستخلص من نبات الكزبرة بالطرائق السابقة

إن المكون الرئيسي في الزيت المستخلص في كل من الطرائق الأربع هو اللينالولفي حين تباينت كميته في كل من تلك الطرائق وكانت على الترتيب السابق (34.83%) و (59.6%) و(63.2%) و(28.7%) وهذا ما يتوافق مع الدراسات المرجعية .



الشكل 3.IV: مقارنة نسبة اللينالول في الزيت العطري المستخلص بالطرائق السابقة

- الإختلاف الكبير في نسبة المكونات الهيدروكربونية في كل من الطرائق الأربع السابقة والتي كانت على الترتيب (60.14%) و (21.06%) و (13.4%) و(5.2%)
- الإختلاف الكبير في نسبة المكونات الأوكسجينية في كل من الطرائق الأربع السابقة والتي كانت على الترتيب (37.01%) و(76.1%) و(83.9%) و(92.7%) .



الشكل4.IV: مقارنة نسبة المكونات الأوكسجينية والهيدروكربونية في الزيت العطري المستخلص بالطرائق السابقة

الخلاصة

هدفت هذه الدراسة المنهجية لتقيم ما ورد في الدراسات السابقة بخصوص دراسة تأثير طرق استخلاص الزيوت النباتية على تركيبها وفعاليتها، حيث تم الإعتماد في الدراسة على إختيار 09 مقالات بشكل عشوائي ومن ما سبق كان استخدام طريقة ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج أفضل من الناحية الكمية من طريقة سوكسلي وكونها طريقة صديقة للبيئة للحصول على منتج ذو جودة عالية ، في حين كان للزيوت التي تم الحصول عليها باستخدام جهاز سوكسلي فروق معنوية في معدل الاستخلاص و القدرات المضادة للأكسدة ، و امتلكت عينات المستخلصة بطريقة التقطير المائي أعلى نسبة قيم حمضية ولكل أكسيد مقابل ، وتحتوي على نسب عالية من اليود الزيتي وكانت نسبة الأحماض الدهنية الغير مشبعة في جميع عينات الزيوت عالية جدا حيث أن حمض الأوليك وحمض اللينوليك أهمها ، وتم اكتشاف 63 مركبا متطايرا بواسطة طرق التحليل

ولذلك نستنتج أن استخلاص سوكسلي طريقة مناسبة للحصول على زيت بذور الشمام وله أداء أفضل في مردود الزيت و جودته.

يمكن الاستناج أن نظام إستخلاص الزيت بالطرد المركزي على مرحلتين في كلا الصنفين زيت الزيتون أنتج زيت زيتون عالي الجودة عن ذلك الذي تم الحصول عليه بواسطة الضغط والطرد المركزي ذو ثلاث مراحل ، من حيث إرتفاع الخواص الكيميائية ، مدة الصلاحية ، ونتائج التقيم الحسي العالية ، و أعطت صنف الزيتون كوراتينا زيت ذو مقاومة أعلى للأكسدة ، وكانت درجة حسية أعلى مقارنة بصنف كروناكي ، لذلك يشجع المزارعين على التوسع في زراعة صنف كوراتينا و إستخدام نظام الاستخلاص الطرد المركزي ذو مرحلتين لإنتاج زيت زيتون عالي الجودة مع ثبات أكسدة عالي.

المراجع والمصادر

المراجع والمصادر

[1] – م.فكريود .عمران،النباتات الطبية والعطرية واستخدامتها الطبية،22 p .

[2]– رميصاء باديجة ،اسمهان بالهاني ، تحسين مردود استخلاص الزيت العطري و دراسة الفاعلية المضادة للأكسدة لنبتة *Anacyclus clavatus*،مذكرة ماستر، جامعة ورقلة 2021.

[3] – بلقسام عبد الوهاب ، دراسة الزيوت الأساسية ،المركبات الفينولية و فعاليتها البيولوجية في بعض الأنواع التابعة للفصيلتين:السذبية *Rutaceae* و المركبة *Compositae*،رسالة دكتوراه ،جامعة أم بواقي2017.

[4]– د.رباب حسن عبد الله، تكنولوجيا زيوت و دهون ، قسم علوم و تكنولوجيا الأغذية، الفرقة الرابعة بجامعة الازهر2020.

[5]–غميط سهيلة ، لميز دنيا، عبديش نورة، دراسة فيزيوكيميائية لنوعية نوعين من المواد الدسمة واسعة الاستهلاك في سوق الجزائري ، مذكرة التخرج لنيل شهادة الدراسات الجامعية التطبيقية،جامعة جيجل 2016.

[6]– سعدية عثمان محمد أحمد،مريم كباشي محمد أحمد، مواهب محمد أحمد البدوي ،هديل الطاهر محمد عثمان، استخلاص الزيت الثابت من بذور نبات المورينقا و تحديد بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية و تقدير نسب بعض العناصر ،رسالة بكالوريوس الشرف في الكيمياء، جامعة السودان للعلوم و التكنولوجيا 2017.

[7]– بن عثمان عبير،حجاج هالة ،التركيب الكيميائي ، الفعالية البيولوجية و الخصائص الفيزيوكيميائية لزيت النبق، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة 2019.

[8]– مصطفى بوقوادة ، دراسة فيتوكيميائية للبيبيدات و الفينولات في بعض أنواع التمر المحلي ، مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة2008.

[9]– بن علي مصطفى، دراسة الجزء الليبيدي و الفينولي لبعض أصناف التمور المحلية ،رسالة دكتوراه جامعة ورقلة 2018.

[10]– نشوى سهيل الياس ،دراسة بعض المكونات النباتية الناتجة عن النباتات المزروعة في البيئة السورية ،مذكرة ماجستير ،جامعة حلب 2016.

[11]– خضرة عزري ، دراسة الليبيدات و الفينولات في بعض أنواع التمر المحلي، مذكرة ماجستير جامعة ورقلة2013.

[12]–أنور الحاج علي ،شادن سليم ،تأثير مضادات الأكسدة الطبيعية المستخلصة من أوراق إكليل الجبل في ثباتية زيت فول الصويا المعرض للأكسدة الحرارية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية ،العدد الأول2020.

[13]– محمد بن صالح سنبل ، زيت فول الصويا ، مجلة العلوم و التقنية ،العدد98 ،1432هـ.

[15]– بن قدوج صورية، المساهمة في دراسة المحتوى الكيميائي و الفيزيائي لزيت دوار الشمس المزروع بالوادي، مذكرة ماستر ،جامعة الوادي 2018.

[16]– ثناء البظ ، تحديد الأحماض الدسمة و الخواص الفيزوكيميائية الأكثر أهمية لزيت حبة البركة و زيت الحلبة المنتجة في سورية ، مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلمية ،سلسلة العلوم البيولوجية ،العددالأول2017.

[21]– فراس السويد ، تأثير بعض العوامل في محتوى زيت الزيتون الصوراني على مضادات الأكسدة في المعاصر الحديثة ،رسالة ماجستير ،جامعة حلب2012.

[22]– د.فهد بن محمد الجساس، مواصفات الزيوت النباتية و الدهون الحيوانية ، مجلة العلوم والتقنية العدد98، 1432هـ.

[23]– يحياوي أصالة ،زعموش اناس، دراسة سلوك صنف هجين من السلجم الزيتي مدرجا حديثا في الزراعة القسنطينية على موعدين من البذر ،مذكرة ماستر ،جامعة قسنطينة 2021.

[24]– BeterThoenes ، المحاصيل الزيتية و مشتقاتها: لمحة عامة عن الأسواق،2021.

[25]– سود جهينة ، بوراس رميصاء ، دراسة بعض الخواص الكيميائية للزيوت النباتية ، مذكرة ماستر جامعة ورقلة2019.

[32]– زردومي سليمان، دراسة تشريحية ودراسة النشاطية الضد بكترية والضد تأكسدية لزيتها الأساسي *Aretemisia campestris L* في منطقة آريس، رسالة ماجستير ،جامعة سطيف2015.

[33]– عبد القادر سبوعي، عبد الوهاب كساب ، نور الدين سليماني ، دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لنبات شيحة الإبل *cotule cinerea* ،مذكرة ماستر، جامعة الوادي 2020.

[34]– سعداوي فريال،عثمان، علال صبرين ، اهم طرق استخلاص المواد الفعالة من النباتات الطبية ،مذكرة ماستر ،جامعة الوادي2021.

[35]– لهليلي حليمة ، تواتي أسيا ، بن عثمان لمياء، استخلاص و تعيين الزيوت الطيارة لبعض أنواع جنس*Thymus* ،مذكرة التخرج لنيل شهادة الدراسات العليا D.E.S ، جامعة جيجل 2005.

[36]– بن عيسى أميرة ،عمارين أسماء، استخلاص و تقييم الفاعلية المضادة للبكتريا على الزيت الأساسي للنبات شيحة الإبل *Brocchiacinereadel* ، *مذكرة ماستر*،جامعة الوادي 2021.

[38]- رحماني ايمان، زنو فطيمة ، دراسة منهجية للمراجع حول العوامل المؤثرة على الزيت الأساسي لبعض أنواع جنس Artenisia , Asteraceae مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة 2020.

[40]- حبيبة بوخبتي، النباتات الطبية المتداولة في المنطقة الشمالية لولاية سطيف دراسة تشريحية لنوعين من جنس Mentha و النشاطية ضد البكتريا لزيوتها الأساسية ، مذكرة ماجستير، جامعة سطيف 2010.

[41]- جدة يوسف الصديق الفكي ، سماح أحمد الطيب عبد الرزاق،استخلاص الزيت و دراسة خواصه الفيزيوكيميائية ،بحث تكميلي لنيل درجة بكالاريوس، جامعة السودان للعلوم و التكنولوجيا 2014.

[43]- عصام محمد غازي خانكان ، تأثير طرائق الاستخلاص على الزيوت العطرية لبعض النباتات المزروعة في البئية السورية ،رسالة ماجستير في الكيمياء العضوية ،جامعة البعث 2019

[44]- عبادي عبد الرزاق، Extraction, composition, propriétés anti oxydantes et l'activité biologique dl'huile essentielle de *Ruta graviolens L* , Brocchia cinerea collectée dans les régions saharienne رسالة دكتورا ، جامعة ورقلة 2019.

[46]- إسماعيلي الطاهر ، دراسة الزيوت الأساسية ، المركبات الفينولية وفعاليتها البيولوجية في بعض الأنواع التابعة للفصيلة الخيمية(Umbe) ،رسالة دكتورا ، جامعة أم البواقي، سنة 2015.

[49]- فاطمة عبد الله حامد أحمد ، تأثير طرق الاستخلاص في كمية زيت النعناع ومكوناته الكيميائية ، مذكرة ماجستير ، جامعة افريقيا العالمية ،2021.

[52] - بنيلوب أودي. الكامل في الأعشاب و النباتات الطبية : معجم لاتيني . إنجليزي . فرنسي . عربي ، أكديميا انترناشيونال ، بيروت 1999.

[53]- ابتسام بورقعة ، سندس سوداني ،استخلاص الزيوت الاساسية من بذور البرسيم منطقة مرجاجة (تقرت) ودراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية ، مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة 2019.

[56]- مهند حسن حسن ، دراسة وتحديد مكونات المستخلصات المأخوذه من نبات الطيون Inula viscosal المنتشر في الساحل السوري ، مذكرة ماجستير ، جامعة تشرين 2018.

[57]- د.خالد وليد الجنابي، الاستخلاص بالطور الصلب ، قسم الكيمياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة إبن الهيثم .

المراجع باللغة الأجنبية :

[14]- sarkar, a.; golay, p.-a.; acquistapace, s.; craft, b.d. 2015. Increasing the oxidative stability of soybean oil through fortification with antioxidants, international journal of food science and technology, 50(3), 666–673.

[17]- aftab, a. K., mahesar, s. A., khaskheli, a. R., sherazi, s. T. H., sofia, q.and zakia, k. *Gas chromatographic coupled mass spectroscopic study of fatty acids composition of nigella sativa l. (kalonji) oil commercially available in pakistan*. International food research journal. 21(4), 2014,1533-1537.

[18]- ali, m.a., sayeed, m.a., alam,m.s., yeasmin,m.s., khan, a.m., muhamad, i.i. *Characteristics of oils and nutrient contents of nigella sativa linn. And trigonellafoenum-graecum seeds*. Bull. Chem. Soc. Ethiop. 26, 2012, 55–64.

[19]- padhye, s., banerjee, s., ahmad, a., mohammad, r. And Sarkar, f. H. *From here to eternity-the secret of pharaohs: therapeutic potential of black cumin seeds and beyond.* Cancer ther. 6(b), 2008, 495–510.

[20]- ahmad, a., husain, a., mujeeb, m., khan, s.a., najmi, a.k., Siddique, n.a., damanhouri, z.a., anwar.f. *Areview on therapeutic potential of nigellasativa: a miracle herb*. Asian pac j trop biomed . 3(5),2013, 337-352.

[26] - benmoussa fatima zohra , bougaffa abla , contribution à l'étude de l'huile essentielle de la plante de lavandula pubesscens decne ,diplôme de master ,ouargla 2017.

[27]- c- besombes ,contribution a l'étude des phenomens d éxtraction hydrothmomecanique d'herbes application gencrabiees thèse doctorat , université de la rachelle (2008) .

[28]- hart k.j., yánez-ruiz d.r., duval s.m., mcewan n.r., newbold c.j., (2008). Plant extracts to manipulate rumen fermentation. *Animal feed science andtechnology*. 147 : 8–35.

[29]- burt s., (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potentialapplications in foods–a review. *International journal of food microbiology*. 94 :223–253

[30]- bakkali f., averbeck s., averbeck d., idaomar m., (2008). Biological effects of essentialoils. *Food chemical toxicology*. 46 : 446–475.

[31]- binet. Et, brunel j.-p., (1968).physiologie végétale. Tome ii. Edit., doin.

[39]- bencheikh ,s, etud de l'activité desdes huiles essentielles de la plante teucrium polium ssp aurasianum labiatae , thése doctorat , université ouargla 2017.

[36]-bouhali,h.caractérisation des huiles essentiielles de citrus sinensis et étudede leur activité antioxydante :etude comparative entre l'huile essentielles des des écorces sèches et fraiches , mémoire de magister ,université bedjaia 2015.

[42]- https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/essential-oils-market .

[45]- nabil bousbia‹extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produit agroalimentaires‹these docteur ecole nationale supérieure agronomique , 2011.

[47]- bruneton, j. (1999). Pharmacognosie, phytochimie des plantes médicinales, 3ème éditions, editiontec&doc.

[48]- guenther e., 1949 : the essential oils. D. Van nostrand co., new york, n.y.

[50]- serbal moldoveanu , victor david , chapter: 6 solvent extraction ,2015.

[51]- mekhelfi tarak ,techniques d'extraction,polycopie du cours,faculte mathematique et de science de la matiere ouargla,2020.

[54]- beneteaud, e. (2011). Les techniques d'extraction . Comité français du parfum.

[55]- bruneton, j. (1999). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales, monoterpènes et sesquiterpènes, tec-doc, 3, 484.

[58]- rozzi, n.l., phippen, w., simon, j.e., singh, r.k. (2002). Supercritical fluid extraction of essential oil components from lemon-scented botanicals. Lebensm –wiss.u-technol, 35:319-324.

[59]- brennecke, j.f., eckert, c.a. (1989). Phase equilibria for supercritical fluid process design .aiche journal. 35(9): 1409-1423.

[60] - chan, y.-h., chen, b.-h., chiu, c.p., lu, y.-f., 2004. The influence of phytosterols on the encapsulation effi ciency of cholesterol liposomes. Int. J. Food sci. Technol. 39, 985–995.

[61] - lucchesi, m.e., chemat, f., smadja, j., 2004a. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydrodistillation. J. Chromatogr. A 1043, 323–327.

[62]- vian, m.a., fernandez, x., visinoni, f., chemat, f., 2008. Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. J. Chromatogr. A 1190, 14–17.

[63]- naima sahraoui, m.a.v., 2011. Valorization of citrus by-products using microwave steam distillation (msd). Innov. Food sci. Emerg. Technol. 12, 163–170.

[64]- kaufmann b, christen p (2002). Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurized solvent extraction. Phytochemistry analysis, 13: 105-113.

[65]- hesham h. A. Rassem, abdurahman h. Nour, rosli m. Yunus. (2016). Techniques for extraction of essential oils from plants: a review. Aust. J. Basic and appl. Sci., 10(16): 117-127.

[66]- verma, r.s.; rahman, l.; verma, r. K.; chauhan, a.; yadav a. K. And singh, a. (1979). Essential oil composition of menthol mint (mentha arvensis) and peppermint (mentha piperita) cultivars at different stages of plant growth from kumaon region of western himalaya. Journal of medicinal and aromatic plants, 1(1): 13-18.

[67]- elansary, h. O. And ashmawy, n.a. (2013) essential oils of mint between benefits and hazards, journal of essential oil bearing plants, 16:4, 429-438.

[68]- buleandraa, m; opreab, e.; dana elena popaa, d. E.; davida, i. G. Moldovana, z.; mihaia, i and badeaa, i. A. (). Comparative chemical analysis of mentha piperita and m. Spicata and a fast assessment of commercial peppermint teas. Natural product communications, 11 (4): 551 -555.

[69]- costa, p., grosso, c., goncalves, s., andrade, p. B., valentao, p. And bernardo-gil, m. G. (2012). Supercritical fluid extraction and hydrodistillation for the recovery of bioactive compounds from lavandula viridis l'her. Food chemistry, 135:112–121.

[70]- herzi, nejia and bouajila, jalloul and camy, séverine and romdhane, mehrez and condoret, jean-stéphane. (2013). Comparison of different methods for extraction from tetraclinisarticulata: yield, chemical composition and antioxidant activity. Food chemistry, 141(4): 3537-3545.

[71]- wesolowska, a.; grzeszczuk, m. And jadczak, d. (2016). Comparison of the chemical composition of essential oils isolated by watersteam distillation and hydrodistillation from garden thyme (thymus vulgaris l.). Teop, 19 (4): 832 – 842.

[72]- maria cristina straccia,francesco siano, raffaele coppola, francescola cara, maria grazia volpe (2012),extraction and characterization of vegetable oils fromcherry seed by different extraction processes ,isbn 978-88-95608-18-1; issn 1974-9791.

[73]- nidal amin jaradat1 , abdel naser zaid2 , aladdin abuzant1 , ramzi shawahna3(2016)،investigation the efficiency of various methods of volatile oil extraction from trichodesma africanum and their impact on the antioxidant and antimicrobial activities،journal of intercultural ethnopharmacology.

[74]- huijun zhang , yushu yuan , xiuxiu zhu , runzhe xu , huishan shen ، qian zhang 2 and xiangzhen ge, (2022),the effect of different extraction methods on

extraction yield,physicochemical properties, and volatile compounds fromfield muskmelon seed oil,publisher’s note: mdpi stays neutralwith regard to jurisdictional claims inpublished maps andinstitutional affiliations.

[75]- péres, v.f.; saffi, j.; melecchi, m.i.s.; abad, f.c.; de assis jacques, r.; martinez, m.m.; oliveira, e.c.; caramão, e.b. Comparison of soxhlet, ultrasound-assisted and pressurized liquid extraction of terpenes, fatty acids and vitamin e from piper gaudichaudianum kunth. J. Chromatogr. A 2006, 1105, 115–118. [crossref].

[76]- abd el-hamied1 w.a., girgis1 a.y. And magda h. Allam2 ,effect of extraction systems on quality characteristics of extra virgin olive oil,arab univ. J. Agric. Sci., ain shams univ., cairo, egypt 27(4), 2167-2176, 2019.

[77]- european community 1991. Commission regulation, 2568/91 on the characteristics of olive oil and olive residue oil and on the relevant methods of analysis. Official j. Of the european communities, july 11, l 248, 1-83.

[78]- international olive council 2016. Http://www. Internationaloliveoil.org.

[79]- european union 2013. Commission implementing regulation (eu) no 299/2013 of 26 march, official journal of the european union.

[80]- international olive council 2016. Http://www. Internationaloliveoil.org.

[81]- egyptian standards specifications 2016. Vegetable edible oils, part: 2; olive oils and olive pomace oils. Es: 49- 2, egyptian organization for standardization and quality, egypt.

[82]- torres m.m. And maestri d.m. 2006. The effects of genotype and extraction methods on chemical composition of virgin olive oils from traslasierra valley (córdoba, argentina). Food chemistry, 96, 507-511.

[83]- di giovacchino l., sestili l.s. And di vincenzo d. 2002. Influence of olive processing on virgin olive oil quality. Eur. J. Lipid sci. Technol., 104, 587-601.

[84]- khdair a.i., ayoub s. And abu-rumman g. 2015. Effect of pressing techniques on olive oil quality. American j. Of food technology 10(4), 176-183.

[85]- ögütcü m. And yilmaz e. 2009. Path analysis for the behavior of traditional olive oil consumer.

[86]- salvador m.d., aranda f., gomez-alonso s. And fregapane g. 2003. Influence of extraction system, production year and area on cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. Food chemistry, 80, 359-366.

[87]- ögütçü m., aydeniz b. And yılmaz e. 2013. Comparison of the virgin olive oils obtained from different points of common oil production systems. Gida, 38(2), 79-85

[88]- issaoui m., dabbou s., brahmi f., ben hassine k., hajaı¨j ellouze m. And hammami m. 2009. Effect of extraction systems and cultivar on the quality of virgin olive oils. Int. J. Of food sci. And technology, 44, 1713-1720.

[89]- minguez-mosquera m.i., rejano l., gandul b., sanchez a.h. And garrido j. 1991. Colorpigment correlation in virgin olive oil. J. Of the american oil chemists' society, 68, 322- 337.

[90]- gutiérrez f., arnaud t. And garrido a. 2001. Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. J. Sci. Food agric., 81, 1463- 1470.

[91]- gimeno e., castellote a.i., lamuela-raventós r.m., de la torre m.c. And lópez-sabater m.c. 2002. The effect of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, α-tocopherol, and β-carotene) in virgin olive oil. Food chem., 78, 207-211.

[92]- di giovacchino l., sestili l.s. And di vincenzo d. 2002. Influence of olive processing on virgin olive oil quality. Eur. J. Lipid sci. Technol., 104, 587-601.

[93]- uceda m. And hermoso m. 1999. La calidad del aceite de oliva. In: barranco, d., ferna´ndezescobar r. And rallo l. (eds.), el cultivo del olivo (pp. 571-596). Madrid: ediciones mundiprensa.

[94]- kokkini s, vokon d (1989) rosa damascena growing wild in greece. Economic botany 43, 192-281.

[95]- clifford aa (1999) extraction of natural products with superheated water. In: proceedings of the gvc-fachausschss high pressure chemical engineering, mar. 3-5, 1999, karlsruhe, germany.