



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة

Departement: Chemistry

Option: Materials Chemistry

كلية الرياضيات وعلوم المادة

القسم: الكيمياء

التخصص: كيمياء المواد

مذكرة مقدمة ضمن متطلبات نيل شهادة ماستر اكايمي في الكيمياء

تحت عنوان

طريقة صديقة للبيئة لتحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية باستخدام مستخلص أوراق
نبات الحنظل في وجود الجلوسول ودراسة نشاطه المضاد للفطريات مثل

Aspergillus niger و *Penicillium chrysogenum*

نوقشت يوم: / /

تحت اشراف: البروفيسور نجيمي محمد السعيد

من اعداد الطالبة : عبيد اميمة

امام اللجنة المكونة من:

رئيسة اللجنة

أستاذة محاضرة - ١ -

زروقي حياة

المناقشة

أستاذ تعليم عالي

المقدم خضرة

مؤطرا

أستاذ تعليم عالي

نجيمي محمد السعيد



2026

الأهداء

وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي ان تكون لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوفا
بالتسهيلات لكنني فعلتها ونلتها.

اهدي تخرجي:

الى الذي زين اسمي باجمل الألقاب من دعمني بلا حدود واعطاني بلا مقابل منذ صغري
كنت انت السند الذي لا يميل واليد التي تمسك بيدي لتضعني على اول الطريق من
علمني انا الدنيا كيفاح وسلاحها العلم والمعرفة داعمي في مسيرتي وسندي وقوتي
وملاذي بعد الله الى فحري واعتزازي

...ابي...

الى من جعل الله الجنة تحت اقدامها واحتضنتني قلبا قبل يدها

وسهلت لي الشدائد بدعائها

سر قوتي ونجاحي

...امي...

الى ضلعي الثابت والى من شددت عضدي بيهم فكانوا لي ينابيع ارتوي منها

..اخوتي..

يا من يرسم وجودكن البسمة على شفاه الأيام، وتملاً أصواتكن الجميلة أركان الحياة
بهجة لا توصف، أنتن النور الذي يضيء عتمة الأوقات، والظل الجميل في حر الحياة

...أخواتي...

أهديكم هذا الإنجاز وثمره نجاحي الذي لطالما تمنيته وسعيت إليه. ها أنا اليوم أكملت
وأتممت أول ثمراته بفضلته سبحانه وتعالى، ثم بدعمكم أنتم جميعاً. كانت رحلتي معكم
جميلة، وبكم كانت أسهل، ولكم كانت النجاحات.





شكر وعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، نحمده سبحانه وتعالى على توفيقه وإعانتة لإتمام هذا العمل.

أتقدم بخالص الشكر والتقدير والامتنان إلى الأستاذ المشرف دكتور النجيمي محمد السعيد، لما قدمه من توجيهات علمية قيمة ونصائح سديدة ومتابعة مستمرة طوال مراحل إنجاز هذه المذكرة. فقد كان لدعمه وتشجيعه الأثر الكبير في إتمام هذا العمل وإخراجه في صورته الحالية.

كما أتوجه بالشكر إلى جميع أساتذتي الكرام الذين ساهموا في تكويني العلمي، وإلى أعضاء لجنة المناقشة لتفضلهم بقراءة هذه المذكرة وتقييمها.

ولا يفوتني أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى عائلتي الكريمة على دعمها المتواصل ومساندتها الدائمة، وإلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل.



المخلص:

حظي التصنيع الأخضر للجسيمات النانوية في الآونة الأخيرة بتأييد واهتمام واسع النطاق وذلك نظرا لخصائصه المميزة والصديقة للبيئة. حيث هدفت هذه الدراسة في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية بطريقة خضراء وصديقة للبيئة باستخدام مستخلص أوراق نبات الحنظل والجلسرول، حيث أثبتت تقنيات التوصيف المختلفة (FTIR, UV-Vis, XRD, SEM, EDX) نجاح عملية التحضير وتميز الجسيمات ببنية بلورية عالية النقاوة. كما أظهرت جسيمات ZnO NPs المحضرة فعالية واضحة ضد الفطريات المسببة لتلف الأغذية (*P. chrysogenum* و *A. niger*). وبناءً على ذلك، تقدم هذه الدراسة بديلاً واعداءً آمناً بيئياً لمبيدات الفطريات الكيميائية التقليدية، مما قد يساهم في تقليل التلف الفطري للمحاصيل الغذائية أثناء التخزين.

ABSTRACT:

The results of this study demonstrated the success of synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) green and eco-friendly , using Leaf extract of Citrullus colocynthis and glycerol as reducing and stabilizing agents. The different characterization techniques

, including FTIR, UV–Vis, XRD, SEM, and EDX, confirmed the successful formation of the nanoparticles, as well as their high purity and crystallinity.

In addition , the biological assays revealed that the synthesized nanoparticles exhibited antifungal activity against both *Penicillium* ,*chrysogenum* and *Aspergillus niger*, two of the most important fungi responsible for food spoilage. These results that biosynthesized zinc oxide nanoparticles can serve as an effective and environmentally safe alternative to conventional chemical fungicides, contributing to the reduction of fungal deterioration in food products and improving their preservation and storage conditions.

1	الأفراد
2	شكر وعرفان
3	الملخص:
V	قائمة الجداول
VI	قائمة الاشكال:
VII	قائمة الرموز والاختصارات:
1	I المقدمة العامة:

الفصل الأول: المركبات النانوية وأهميتها في مكافحة الفطريات

3	1.I مدخل الى علم النانو وتقنية النانو :
3	1.1. I تعريف جسيمات النانوية:
4	2.1. I خصائص الجسيمات النانوية:
4	1. 2.1.I الخواص البصرية (الضوئية) :
4	2.2.1.I الخواص الكهربائية :
4	3.2.1.I الخواص التحفيزية:
5	4.2.1.I الخواص البيولوجية:
5	3.1. I تصنيف المواد النانوية من حيث الابعاد:
5	1.3.1. I المواد النانوية ذات الابعاد الصفرية [0D] :
5	2.3.1. I مواد نانوية أحادية البعد [1D] :
5	3.3.1. I مواد نانوية ثنائية البعد [2D] :
5	4.3.1. I مواد نانوية ثلاثية الابعاد [3D] :
6	2. I جسيمات أكسيد الزنك النانوي:
6	1.2. I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك :
6	1.1.2. I الخصائص الفيزيائية :
7	2.1.2. I الخصائص الكهربائية:
7	3.1.2. I الخصائص الضوئية:
7	4.1.2. I الخصائص البصرية:

8	2. طرق التحضير التقليدية (الكيميائية، والفيزيائية) لجسيمات أكسيد الزنك ومحدوديتها:
8	1.2. الطرق الكيميائية التقليدية لتحضير جسيمات أكسيد الزنك:
8	1.1.2. طريقة الترسيب الكيميائي CVD: Chemical Vapor Deposition
8	2.1.2. طريقة الصول جل Sol – gel Method:
8	3.1.2. التخليق الحراري المائي :
8	4.1.2. طريقة الحالة الصلبة:
8	2.2. الطرق الفيزيائية لتحضير جسيمات الزنك:
8	1.2.2. التبخر-التكثيف:
8	2.2.2. الاستئصال بالليزر:
8	3.2.2. الطحن عالي الطاقة:
8	4.2.2. الترسيب الفيزيائي من البخار (PVD):
9	2.2. إبرز المحوديات الفيزيائية والكيميائية:
9	3.2. التطبيقات المتنوعة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية:
9	1.3.2. التطبيقات الطبية:
9	2.3.2. التطبيقات البيئية:
9	3.3.2. صناعة الزجاج وسيراميك:
9	4.3.2. التطبيقات الزراعية:
10	3. I الأهمية الحيوية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية في مكافحة الفطريات:
10	1.3. I الية تأثير المضادة للفطريات:
10	2.3. I العوامل المؤثرة على الفعالية المضادة للفطريات:
10	1. 2.3. I حجم الجسيمات النانوية:
10	2. 2.3. I تركيز جسيمات ZnO:
10	3. 2.3. I طريقة التحضير (خضراء أو كيميائية):
11	4. 2.3. I الشكل المورفولوجي والتشتت:
11	3.3. I مزايا استخدام الجسيمات النانوية مقارنة بمبيدات الفطريات التقليدية:
	الفصل الثاني: التخليق الأخضر ودور نبات الحنظل في تحضير الجسيمات النانوية
13	II التخليق الأخضر: فلسفة ومبادئ
13	1.1.II تعريف التخليق الأخضر و أهميته في البيئة:

13	II 2.1. المقارنة بين التخليق الكيميائي والتخليق الأخضر:
13	II 3.1. مزايا التخليق الأخضر:
13	II 2. آليات التخليق الأخضر باستخدام النباتات
13	II 1.2. الدور الحيوي للمستخلصات النباتية كعوامل اختزال وتثبيت:
14	II 2.2. مركبات النشطة بيولوجيا في النباتات ودورها في التخليق:
14	II 3.2. العوامل المؤثرة في التخليق الأخضر:
15	II 1.3.2. الاس الهيدروجيني:
15	II 2.3.2. درجة الحرارة:
15	II 3.2.4. الضغط:
15	II 3. نبات الحنظل (<i>Citrullus Colocynthis</i>)
15	II 1.3. الوصف النباتي والتوزيع الجغرافي:
16	II 2.3. التركيب الكيميائي والمكونات الفعالة:
16	II 3.3. الاستخدامات التقليدية والطبية:
17	II 4.3. الدراسات السابقة في استخدام الحنظل لتخليق الجسيمات النانوية:
17	II 4. دور الجليسيرول في التخليق الأخضر
17	II 1.4. خصائص الجليسيرول كمذيب أخضر:
18	II 2.4. دور الجليسيرول كعامل مثبت ومغلف للجسيمات النانوية:
18	II 3.4. مزايا استخدام الجليسيرول في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية:
	الفصل الثالث: الجزء التطبيقي: تحضير وتوصيف وتقييم الفاعلية المضادة للفطريات
20	III المقدمة:
20	III 1. أوراق نبات الحنظل (<i>Citrullus Colocynthis</i>):
21	III 2. البرتوكول التجريبي لتخليق الأخضر لأكسيد الزنك ZnONPS:
21	III 1.2. المواد المستعملة:
21	III 2.2. تحضير المستخلص النباتي لأوراق نبات الحنظل:
22	III 3.2. تصنيع جسيمات أكسيد الزنك ZnONPS النانوية:
23	III 3. تقنيات التوصيف للجسيمات ZnO:
23	III 1.3. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT_IR:
24	III 2.3. التحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis):
25	III 3.3. التحليل الحيود الأشعة السينية (XRD):
25	III 4.3. التحليل المجهر الإلكتروني الماسح SEM:

26	III.5.3: تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية <i>EDX</i>
27	III.4: تحليل ومناقشة نتائج التشخيص:
	III.5: تقييم النشاط المضاد للفطريات للمركب النانوي ZnO باستعمال تقنية الانتشار في الآبار :
27	 (Agar Well Diffusion Method)
28	III.1.5: البروتوكول التجريبي المتبع:
29	III.2.5: تحليل ومناقشة النتائج:
31	III.6: الخلاصة:
32	III.7: دراسات مستقبلية:
33	: المراجع:

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول
الجدول I . 1	يمثل الجدول الخصائص الفيزيائية والكيميائية أكسيد الزنك
الجدول I . 2	يوضح الجدول ابرز المحدوديات الفزيائية والكيميائية لطرق التحضير
الجدول II . 1	يوضح الجدول مقارنة بين التخليق الكيماوي وتخليق الأخضر

قائمة الاشكال:

رقم الشكل	عنوان الشكل
الشكل I. 1	صورة الجسيمات النانوية .
الشكل I. 2	صورة لتصنيف المواد النانوية المختلفة بناءً على الأبعاد.
الشكل I. 3	صورة توضح أكسيد الزنك النانوي ZnO.
الشكل I. 4	الآلية التخليق الأخضر بواسطة النباتات لجسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnO.
الشكل II. 1	صورة نبات الحنظل (Citrullus colocynthis).
الشكل III. 1	صورة توضيحية لأوراق نبات الحنظل.
الشكل III. 2	صورة لأوراق نبات الحنظل بعد التجفيف.
الشكل III. 3	ملخص صور للخطوات تحضير مستخلص أوراق نبات الحنظل.
الشكل III. 4	ملخص الصور لتحضير جسيمات أكسيد الزنك.
الشكل III. 5	طيف FT- IR لجسيمات ZnONPS المحضرة.
الشكل III. 6	طيف الامتصاص للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية (UV-Vis) لجسيمات ZnONPS
الشكل III. 7	نمط حيود الأشعة السينية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية المحضرة.
الشكل III. 8	صورة لجسيمات أكسيد الزنك النانوي بالمجهر الالكتروني الماسح.
الشكل III. 9	طيف (EDX) لجسيمات ZnO المحضرة.

قائمة الرموز والاختصارات:

الرمز	الاسم الكامل
D0	الابعاد الصفرية
D1	أحادية البعد
D2	ثنائية البعد
D3	ثلاثية الابعاد
ZnO	أكسيد الزنك
CVD	طريقة الترسيب الكيميائي
<i>Sol – gel</i>	الصول جل
PVD	الترسيب الفيزيائي من البخار
ZnONPs	جسيمات أكسيد الزنك النانوي
PH	الرقم الهيدروجيني
FT_IR	التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء
UV-Vis	التحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية
XRD	التحليل الحيود الاشعة السينية
SEM	التحليل المجهر الالكتروني الماسح
EDX	تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية

المقدمة العامة

I المقدمة العامة:

لقد وهب الله لإنسان التفكير الإبداعي الذي مكنه من التدخل للسيطرة على البنية الداخلية للمادة وإعادة صياغتها وتعديل عناصرها وإعادة ترتيب ذراتها، حيث تعد المادة المعول الرئيسي والأول في بناء الحضارة البشرية لذا فهي تحتل المساحة الأضخم في البرامج البحثية والتجريبية للعلماء منذ إن فكر الإنسان في استخدام الأحجار والصخور الى ان توصل الى المواد النانوية [1].

ومن المتعارف عليه ان المواد تكون ضمن المقياس النانوية إذا كان أحد أبعادها ال يتجاوز 100 نانومتر، وتعد تقنية النانو من أهم التقنيات التي تدخل في مجالات متعددة، اذ تعتمد على تصنيع جسيمات بأبعاد نانوية، حيث تمتلك هذه الجسيمات خصائص مختلفة عن المواد التي تكونت منها. وتعود أهمية المواد النانوية بالدرجة الأولى الى ارتفاع نسبة سطحها الى حجمها نظار لتناهي صغرها، وهذه ميزة تزيد من سطح تماسها مع الأجسام الأخرى [2]. وقد زاد الاهتمام في السنوات الأخيرة في إنتاج المواد النانوية العضوية على المركبات المعدنية لما لها من استخدامات في مجالات متنوعة.

وقد أصبح موضوع استخدام تكنولوجيا النانو بالغ الأهمية نظرا لما حققته هذه التكنولوجيات من نتائج اذهلت العالم ولهذا تم استخدامها على نطاق واسع، بحيث أصبح معه من الصعب حصر مجالات استخدامها ذلك إنها شملت مجالات كثير ان لم نقل جميع المجالات ونذكر منها مجالات: الطب، الزراعة، الصناعة بجميع أنواعها، ومواد التجميل، البيئة.... الخ [3].

تشير التطورات الحديثة في تقنية النانو إلى الدور الكبير الذي تلعبه في تحسين وسائل التشخيص والتحليل العلمي، حيث ساهمت في تطوير أدوات متقدمة مثل الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء، إضافة إلى المجاهر الإلكترونية ومجهر القوة الذرية. وقد مكّنت هذه التقنيات من الحصول على صور دقيقة للجسيمات النانوية تصل إلى المستوى الذري، مما سمح بدراسة خصائص أسطح المواد بشكل مفصل. كما فتحت هذه الإنجازات آفاقاً جديدة أمام الباحثين، حيث أصبح بالإمكان تحليل الذرات وتحديد مواقعها والتحكم في حركتها بدقة عالية.

الفصل الأول: المركبات النانوية وأهميتها في مكافحة الفطريات

1.I مدخل الى علم النانو وتقنية النانو :

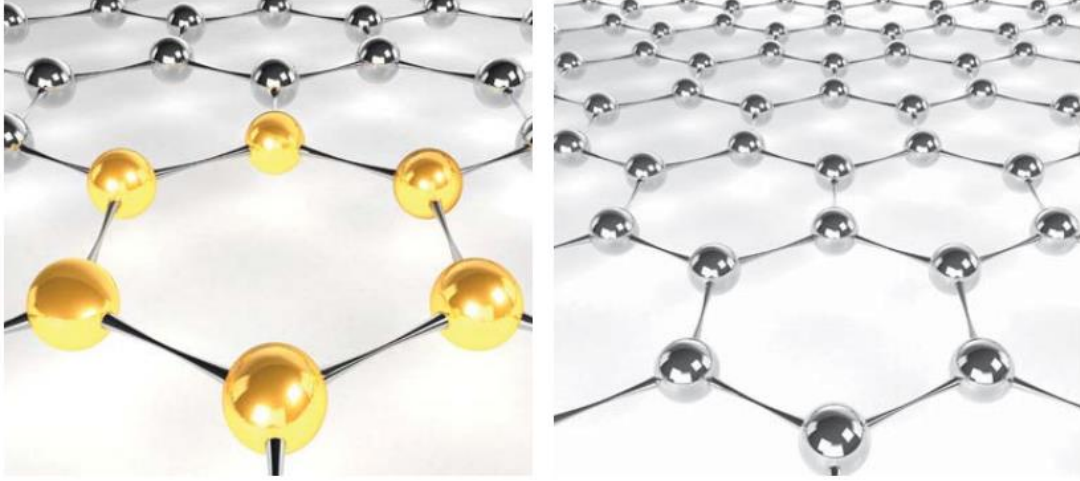
العلم بحر واسع وعجلة العلم في تقدم مستمر ولا تقف ابدا لذلك نجد كل يوم ما هو جديد في المجالات العلمية المختلفة، ومن بين هذه العلوم علم النانو الذي ظهر في منتصف القرن الماضي و أول من أثار الاهتمام والجدل حوله هو العالم الفيزيائي الشهير ""ريتشارد فمان" في محاضراته الشهيرة والذي أشار الى علم النانو في عبارته الشهيرة (هناك متسع في القاع) وان كان أصل علم النانو يعود الى الحضارة الإغريقية واليونانية حيث استعملوا تقنية النانو في صناعة الزجاج، وكلمة النانو تعني القزم باللغة الإغريقية حيث ان النانو مقياس يساوي واحد على مليار متر مربع [5] ، وسنتطرق لمفهوم علم النانو، وتقنية النانو.

- علم النانو: هو دراسة المواد التي تظهر خصائص ووظائف رائعة بسبب تأثير الأبعاد الصغيرة ويعد علم النانو بأنه تقارب للفيزياء والكيمياء وعلوم المواد والبيولوجيا، والذي يتعامل مع معالجة المواد على المقاييس الذرية والجزيئية.

- تقنية النانو: هي تقنية تختص بالتعامل مع الجزيئات والذرات المنفردة وتهتم هذه التقنية بتصنيع والتصميم المواد النانوية عن طريق إعادة تنظيم وهيكلة الذرات والجزيئات للحصول على منتجات فريدة وبصفات متميزة لتوظيفها في مختلف المجالات، وأصبحت تقنية النانو موضوع نقاش واسع النطاق بين الباحثين، في مجتمع الاستثمار وفي أماكن أخرى تتعلق تقنية النانو بالطرق الجديدة لصنع المواد. [4]

1.1. I تعريف جسيمات النانوية:

هي تجمع ذري أو جزيئي ميكروسكوبي حيث يتراوح عددها من بضع الذرات إلى المليون ذرة مرتبطة مع بعضها مشكلة كرة بنصف قطر أقل من 100 نانومتر فكل جسيم نصف قطره 1 نانومتر "25 ذرة" عندما يكون حجم الجسيم النانوي إلى بعد واحد يسمى "البئر الكمي (well Quantun)" وإذا كان الحجم الجسيم بمقياس بعدين فإنها تسمى "السلك الكمي (wire Quantun)" أما ثلثية البعد فتسمى "النقطة الكمية (Dots Quantun)". إن أي تغيير في الأبعاد له تأثيره على كل من الخصائص الإلكترونية والتي بدورها تؤثر على الخصائص الضوئية للتركيب النانوي.



الشكل I. 1: صورة الجسيمات النانوية

I. 2.1. خصائص الجسيمات النانوية:

لمواد النانوية خصائص فريدة تختلف عن المواد نفسها في الحجم العادي وفيما يلي بعض خواص المواد النانوية:

I. 2.1.1. الخصائص البصرية (الضوئية): تختلف الخصائص البصرية للمواد في حجم النانو فلون

الذهب الطبيعي (الأصفر الذهبي) يتغير إلى لون شفاف عند تصغير حبيباته إلى أقل من 20 نانومتر، كما تتحول ألوانه من الأخضر إلى البرتقالي ثم الأحمر مع زيادة تصغير أحجامها، وهذه الخاصية تمكن من صناعة شاشات عالية الدقة فائقة التباين ونقاء الألوان، مثل: شاشات التلفاز والحاسبات والتليفون النقال.[6]

I. 2.2.1. الخصائص الكهربائية: تتميز المواد النانوية بقدرتها الفائقة على توصيل التيار الكهربائي وتستخدم

الآن في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة والشرائح الإلكترونية والهواتف الخلوية.[6]

I. 3.2.1. الخصائص التحفيزية: تُعدّ الخاصية التحفيزية من أبرز الخصائص التي تميز المواد النانوية، حيث

تمتلك هذه المواد قدرة عالية على تسريع التفاعلات الكيميائية دون أن تُستهلك أثناء التفاعل. ويُعزى ذلك أساساً إلى صغر حجم الجسيمات النانوية، مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في المساحة السطحية وظهور عدد أكبر من المواقع النشطة القادرة على التفاعل مع المواد المتفاعلة. كما أن الذرات الموجودة على سطح الجسيمات النانوية تكون في حالة طاقة مرتفعة، ما يجعلها أكثر قابلية للتفاعل، وبالتالي يزيد من كفاءة العملية التحفيزية. وقد ساهمت هذه الخصائص في استخدام المواد النانوية بشكل واسع في مجالات متعددة، مثل تنقية المياه، ومعالجة التلوث، والصناعة الكيميائية، وإنتاج الطاقة.[7،8]

4.2.1.I الخواص البيولوجية: تتميز المواد النانوية بزيادة قدرتها على النفاذ عبر الحواجز البيولوجية التي تعوق وصول الأدوية والعقاقير العلاجية للجزء المصاب مثل الحاجز الدموي بالمش والاعشية. [6]

I 3.1. تصنيف المواد النانوية من حيث الأبعاد:

تنقسم المواد النانوية الى أنواع مختلفة بناء على أبعادها. يتم تصنيفها على أن أبعادها 0D، 1D، 2D، 3D يمكن أن تكون الجسيمات النانوية متبلورة أو غير متبلورة. تعرض أشكالاً وفقاً لأبعادها مثل الكرة المجوفة والأنابيب النانوية والألياف والاعشية النانوية والألواح النانوية. [9]

I 1.3.1. المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية [0D]: المواد التي يقل حجمها عن 100 نانومتر في جميع

الأبعاد، مثل: الجسيمات النانوية، النقاط الكمومية، الفوليرين. [10]

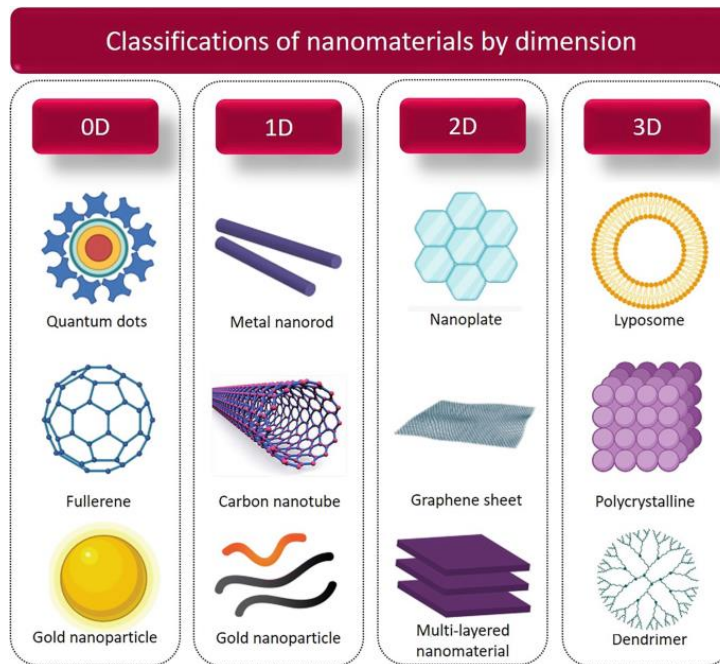
I 2.3.1. مواد نانوية أحادية البعد [1D]: هي المواد ذات البعد الواحد تكون مايكروسكوبية، واثنان من أبعادها الثلاثة في النطاق النانوي (أقل من 100 نانومتر) ، مثل القضبان النانوية والأسلاك النانوية والأنابيب النانوية. [10]

I 3.3.1. مواد نانوية ثنائية البعد [2D]: هي المواد التي يكون اثنان من أبعادها الثلاثة خارج النطاق

النانوي (أكبر من 100 نانومتر) ويكون البعد الثالث ضمن النطاق النانوي، مثل الطبقات النانوية والاعشية النانوية والطلاءات النانوية. [10]

I 4.3.1. مواد نانوية ثلاثية الأبعاد [3D]: هي المواد ذات الأبعاد التي تزيد عن 100 نانومتر،

والموجودة في الحالة الصلبة مثل: المواد النانوية المركبة، والبلورات المتعددة، إلخ... [10]



الشكل I 2: صورة لتصنيف المواد النانوية المختلفة بناءً على الأبعاد

I 2. جسيمات أكسيد الزنك النانوي: أكسيد الزنك النقي مركب صلب أبيض، يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية وهو مادة غير سامة بعكس مركبات الكاديوم، لا يذوب في الماء والكحول ويزوب في ((حامض الخليك، الحوامض المعدنية، المونيا، كربونات المونيوم والهيدروكسيدات القلوية)) لذا فهو أكسيد أمفوتيري. تعتمد المختبرات في تحضير أكسيد الزنك كيميائياً على حرق عنصر الزنك في الهواء أو بواسطة التهشم الحراري لكربوناته أو نتراتة [10]



الشكل I 3: صورة توضح أكسيد الزنك النانوي ZnO

I 1.2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك :

I 1.1.2. الخصائص الفيزيائية : يصنف الزنك ضمن مجموعة الأكاسيد الشفافة المعروفة والتي تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء القريبة مع توصيلية كهربائية من النوع السالب يمكن تلخيص الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك في الجدول التالي: [10]

الخاصية	ZnO
الكتلة المولية (g/mol)	81.37
درجة الانصهار °C	1975
درجة الغليان °C	2360
الكثافة (g/cm)	5.67
البنية البلورية	سداسي
الشكل	مسحوق أبيض
اللون	أبيض
معامل الانكسار	2.008

الجدول I. 1: يمثل الجدول الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك

I. 2.1.2. الخصائص الكهربائية: تُعدّ الأكاسيد الشفافة الناقلة من المواد التي تمتلك خصائص كهربائية فريدة، حيث تجمع بين الشفافية العالية في المجال المرئي والقدر على توصيل الكهرباء، مما يجعلها ذات أهمية في المجال المرئي والقدرة في التطبيقات الإلكترونية والبصرية. [11]

I. 3.1.2. الخصائص الضوئية: يعد أكسيد الزنك من المواد الشفافة ذات معامل انكسار يبلغ حوالي 2 في حالته الصلبة، ويتميّز بخواص بصرية جيدة ضمن نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي. يتمتع هذا الأكسيد باستجابة طيفية عالية في مجال الأشعة فوق البنفسجية. مما يجعله من بين الكواشف الضوئية الفعالة المستخدمة في هذا المجال، كما يمكن التحكم في استجابته الطيفية من خلال ضبط أبعاد الحبيبات، وذلك عبر تغيير ظروف التحضير أو بإدخال شوائب مثل أيونات المعادن الانتقالية. [12]

I. 4.1.2. الخصائص البصرية: يمتلك أكسيد الزنك نفاذية عالية للأشعة فوق البنفسجية، مما يجعله مناسباً للعديد من التطبيقات البصرية، مثل الطلاءات الواقية والمستشعرات الضوئية. كما يتميز بانعكاسية جيدة في نطاق الأشعة تحت الحمراء، مما يجعله مفيداً في تقنيات العزل الحراري. [13]

I 2. طرق التحضير التقليدية (الكيميائية، والفيزيائية) لجسيمات أكسيد الزنك ومحدوديتها:

I 1.2. الطرق الكيميائية التقليدية لتحضير جسيمات أكسيد الزنك:

I 1.1.2. طريقة الترسيب الكيميائي (CVD) Chemical Vapor Deposition : طريقة بسيطة وشائعة

لتحضير الجسيمات النانوية، حيث يتم إضافة مادة مرسبه الى المحلول يحتوي على الايونات المراد ترسيبها. تسمح هذه الطريقة بالتحكم في حجم الجسيمات من خلال التحكم بظروف الترسيب. [14]

I 2.1.2. طريقة الصول جل (Sol – gel Method) : تستخدم لتحضير المواد السيراميكية

والزجاجية والجسيمات النانوية. تعتمد على تكوين (محلول غرواني) يتحول إلى "جل" (شبكة صلبة) من خلال تفاعلات التحلل المائي والبلورة. تتميز بقدرتها على إنتاج مواد عالية النقاوة وبتوزيع حجمي متجانس، خاصة عند درجات حرارة منخفضة. [14]

I 3.1.2. التخليق الحراري المائي : يتم التفاعل في وعاء مغلق (أوتوكلاف) تحت ضغط ودرجة حرارة

مرتفعين، مما يسمح بتحضير مواد ذات درجات تبلور عالية وأشكال متنوعة. [15]

I 4.1.2. طريقة الحالة الصلبة: تتم بخلط المواد الصلبة الأولية (أكاسيد عادة) وطحنها جيداً ثم تسخينها

عند درجات حرارة عالية جداً. تعتبر من أبسط الطرق لتحضير المواد السيراميكية، لكنها تتطلب حرارة عالية وقد تنتج مواد غير متجانسة. [16]

I 2.2. الطرق الفيزيائية لتحضير جسيمات الزنك:

I 1.2.2. التبخر-التكثيف: يتم تسخين المادة في فرن أنبوبي حتى التبخر، ثم يتم تكثيف البخار الناتج على

سطح بارد لتكوين جسيمات نانوية. تنتج هذه الطريقة جسيمات نقية نسبياً. [17]

I 2.2.2. الاستئصال بالليزر: يتم تسليط نبضات ليزر قوية على هدف صلب مغمور في سائل أو غاز،

مما يؤدي إلى استئصال (تفتيت) أجزاء دقيقة جداً منه لتكوين جسيمات نانوية معلقة في الوسط المحيط. تتميز بقدرتها على إنتاج جسيمات نقية جداً وخالية من الملوثات الكيميائية. [17]

I 3.2.2. الطحن عالي الطاقة: تعتمد على طحن المواد الخام باستخدام كرات صلبة في أوعية دوارة

عالية السرعة، مما يؤدي إلى تفتيتها إلى جسيمات نانوية. تعتبر طريقة بسيطة واقتصادية للإنتاج بكميات كبيرة. [18]

I 4.2.2. الترسيب الفيزيائي من البخار (PVD): يتم تبخير المادة المراد ترسيبها في حجرة مفرغة

عالية، ثم يترسب البخار على سطح ما ليشكل طبقة رقيقة. تستخدم في صناعة الإلكترونيات والطلاءات. تنتج أغشية نقية وموحدة لكنها محدودة من حيث أنواع المواد القابلة للترسيب. [18]

I. 2.2. أبرز المحدوديات الفيزيائية والكيميائية:

أبرز المحدوديات الفيزيائية	أبرز المحدوديات الكيميائية
• استهلاك عالٍ جدًا للطاقة (حرارة عالية أو ليزر قوي). • تكلفة أولية وتشغيلية مرتفعة بسبب الحاجة لأجهزة متطورة (أفران، ليزر، أنظمة تبريد). • انخفاض الإنتاجية في الدفعة الواحدة، غير مناسبة للإنتاج الضخم تجاريًا. • محدودية تغطية الأسطح (مشكلة "خط الرؤية" في PVD) وعدم انتظام السمك. • صعوبة التحكم في الشكل الهندسي للجسيمات مقارنة بالطرق الكيميائية.	• تلوث بيئي وصحي كبير بسبب استخدام مذيبات وكواشف سامة. • استهلاك مرتفع للطاقة (خصوصًا الحالة الصلبة: حرارة عالية وأوقات طويلة). • حاجة لخطوات تنقية معقدة لإزالة الشوائب، مما يزيد التكلفة والوقت. • صعوبة التحكم الدقيق بشكل الجسيمات وتجانسها أحيانًا. • مخاطر السلامة من مواد وسيطة متفجرة أو حساسة.

الجدول I. 2: يوضح الجدول أبرز المحدوديات الفيزيائية والكيميائية لطرق التحضير [19][14]

I. 3.2. التطبيقات المتنوعة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية:

I. 3.2.1. التطبيقات الطبية: حظيت جسيمات أكسيد الزنك النانوية، باعتبارها نوعًا جديدًا من المواد النانوية منخفضة التكلفة والسمية، باهتمام بالغ في مختلف المجالات الطبية الحيوية، بما في ذلك مكافحة السرطان، ومكافحة البكتيريا، ومضادات الأكسدة، ومضادات السكري، ومضادات الالتهاب، حيث تُعتبر جسيمات أكسيد الزنك النانوية التي يقل حجمها عن 100 نانومتر متوافقة حيويًا نسبيًا، مما يدعم تطبيقاتها الطبية الحيوية ويُمثل ميزة قوية في تعزيز البحث الطبي الحيوي. [20]

I. 3.2.2. التطبيقات البيئية:

يستخدم أكسيد الزنك كمحفز ضوئي لتفكيك الملوثات العضوية في معالجة مياه صرف صحي. [21]

I. 3.2.3. صناعة الزجاج وسيراميك:

يستعمل كعامل صهر ويساهم في تحسين بياض ووضوح المنتجات النهائية. [22]

I. 4.3.2. التطبيقات الزراعية:

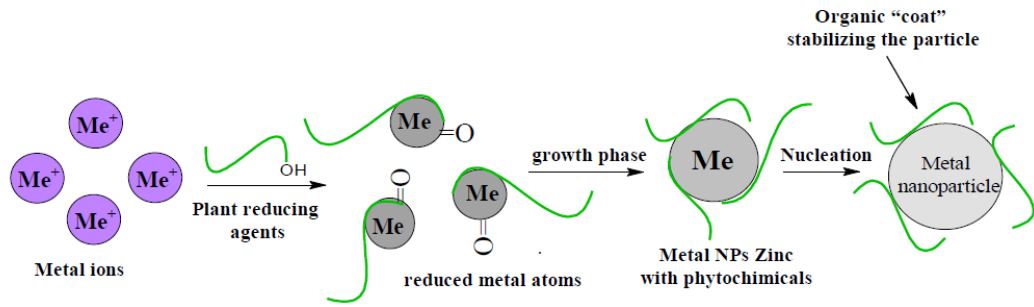
يستخدم كمادة نانوية لتحسين انبات البذور ونمو النباتات وكنصر غذائي تكميلي في الأسمدة لتعزيز غصوبة التربة. [23]

ويوجد العديد من التطبيقات لأكسيد الزنك منها:
الالكترونيات ومستحضرات التجميل وقطاعات أخرى متعددة...

I. 3. الأهمية الحيوية لجسيمات أكسيد الزنك النانوية في مكافحة الفطريات:

تُشير العديد من الدراسات إلى قدرة أنواع معينة من الجسيمات النانوية، وخاصة جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnONPs)، على تثبيط نمو البكتيريا الضارة والخمائر والفطريات الخيطية. كما أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية الفريدة لجسيمات أكسيد الزنك النانوية تجعلها جذابة لصناعة الأغذية لاستخدامها كعامل واعد مضاد للفطريات. [24]

I. 1.3. آلية تأثير المضادة للفطريات: طريقة التخليق الحيوي، نهجًا صديقًا للبيئة، وغير مكلف، وخالياً من التلوث. وقد يكون تخليق جسيمات أكسيد الزنك النانوية ناتجاً عن اختلاف في مستوى الرقم الهيدروجيني [PH]، مما يُنشّط إنزيمات الأكسدة والاختزال الحساسة للرقم الهيدروجيني. وقد أكدت تجارب النشاط المضاد للفطريات، التي أُجريت على مسببات الأمراض الفطرية المختلفة، بوضوح فعالية جسيمات أكسيد الزنك النانوية العالية ضد نمو الفطريات، وذلك لصغر حجم جسيمات هذه العينة مقارنةً بغيرها. [25]



الشكل I. 4: آلية التخليق الأخضر بواسطة النباتات لجسيمات أكسيد الزنك النانوية ZnO

I. 2.3. العوامل المؤثرة على الفعالية المضادة للفطريات:

I. 2.3. 1. حجم الجسيمات النانوية: كلما كان حجم جسيمات ZnO أصغر زادت المساحة السطحية وزادت الفعالية المضادة للفطريات أن النشاط الحيوي يزداد بسبب ارتفاع الكثافة الذرية السطحية والتفاعلية في الجسيمات النانوية. [26]

I. 2.3. 2. تركيز جسيمات ZnO: زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة قطر منطقة التثبيط

للفطريات. [27]

I. 2.3. 3. طريقة التحضير (خضراء أو كيميائية): الجسيمات المحضرة بالطريقة الخضراء أظهرت

نشاطاً مضاداً للفطريات مختلفاً مقارنةً بالتحضير الكيميائي. [27]

I. 2.3. 4. الشكل المورفولوجي والتشتت: تقنيات SEM و TEM تُستخدم لتحديد الحجم والشكل وتأثيرهما على الفعالية المضادة للفطريات و الشكل يؤثر على النشاط الحيوي. [28]

I. 3.3. مزايا استخدام الجسيمات النانوية مقارنة بمبيدات الفطريات التقليدية:

تعاني مكافحة الكيميائية من نقص المكونات الفعالة التقليدية المتاحة نتيجةً للوائح السلامة البيئية الصارمة، وهو ما يشكل، إلى جانب انخفاض فعالية مبيدات الفطريات بسبب تطور المقاومة، مشكلةً رئيسيةً في حماية المحاصيل المعاصرة. ويبدو أن الجسيمات النانوية لمحتوية على المعادن (MNPS) تمتلك جميع المقومات لتكون بدائل صديقة للبيئة لمبيدات الفطريات من الجيل التالي، وأداةً قيّمةً لإدارة مقاومة الفطريات. وتوجد إمكانية استخدام الجسيمات النانوية المحتوية على المعادن كمبيدات فطرية نانوية، سواءً كبدايل لمبيدات الفطريات التقليدية أو كشريك في مكافحة مقاومة مبيدات الفطريات، من حيث الفعالية، والآليات المضادة للميكروبات المحتملة، بالإضافة إلى خصائص التآزر مع مبيدات الفطريات التقليدية. مع ذلك، فإن إمكاناتها "الذهبية" لاستخدامها كبدايل وشركاء للمبيدات الفطرية التقليدية لمكافحة المقاومة والحد من التلوث البيئي، تواجه تحدياتٍ تتمثل في آثارها غير المرغوب فيها على الكائنات غير المستهدفة، مثل سمية النباتات، وسميتها للإنسان، وسميتها البيئية، مما يشكل مخاطر يجب أخذها في الاعتبار قبل طرحها تجاريًا كمبيدات نانوية على نطاق واسع. [29]

الفصل الثاني: التخليق الأخضر ودور نبات الحنظل في تحضير الجسيمات
النانوية

II التخليق الأخضر: فلسفة ومبادئ

II.1.1 تعريف التخليق الأخضر و أهميته في البيئة:

هو طريقة لتحضير المواد (خصوصًا الجسيمات النانوية) باستخدام النباتات ويعتبر صديق للبيئة بدل المواد الكيميائية السامة. يعتمد غالبًا على مستخلصات نباتية أو كائنات حية مثل البكتيريا والفطريات، ويهدف إلى تقليل التلوث واستهلاك الطاقة.[30]

II.1.2 المقارنة بين التخليق الكيميائي والتخليق الأخضر:

التخليق الكيميائي	التخليق الأخضر
• استخدام مواد كيميائية سامة • ملوث للبيئة • ذات تكلفة عالية • تطبيقاته محدودة	• استخدام مستخلصات نباتية • صديق للبيئة • غير مكلف • مناسب لتطبيقات الطبيعة والبيولوجية

الجدول II. 1: يوضح الجدول مقارنة بين التخليق الكيميائي وتخليق الأخضر[31]

II.3.1 مزايا التخليق الأخضر:

قد طُرحت عملية التخليق الحيوي للجسيمات النانوية كبديل فعال من حيث التكلفة وصديق للبيئة للطرق الكيميائية والفيزيائية. ويُعدّ التخليق الحيوي للجسيمات النانوية باستخدام النباتات نهجًا للكيمياء الخضراء يربط تقنية النانو بالنباتات. ومن ثم، تُطرح طرق جديدة لتخليق الجسيمات النانوية بشكل مثالي، بحيث تتشكل في درجات حرارة محيطية، ودرجة حموضة متعادلة، وبتكلفة منخفضة، وبطريقة صديقة للبيئة. وانطلاقًا من هذه الأهداف، تم تخليق المواد النانوية باستخدام مسارات متنوعة. ومن بين البدائل البيولوجية، تبدو النباتات ومستخلصاتها الخيار الأمثل. فالنباتات بمثابة "مصانع كيميائية" طبيعية، وهي فعالة من حيث التكلفة ولا تتطلب صيانة كبيرة. ويمكن حصر مزايا وعيوب تقنية النانو بسهولة. [32]

II.2 آليات التخليق الأخضر باستخدام النباتات

II.2.1 الدور الحيوي للمستخلصات النباتية كعوامل اختزال وتثبيت:

تُعدّ الطرق الخضراء التي تستخدم المستخلصات النباتية كعوامل اختزال وتغليف وتثبيت بدائل صديقة للبيئة وفعالة من حيث التكلفة وقابلة للتطبيق لتصنيع الجسيمات النانوية غير العضوية. يُسهم هذا النهج في

تحقيق أهداف التنمية المستدامة ومبادئ الاقتصاد الدائري. في السنوات الأخيرة، أُجريت دراسات عديدة حول التخليق الأخضر للجسيمات النانوية غير العضوية، مثل الذهب والفضة والزنك والنحاس، باستخدام مستخلصات نباتية من ثمار وأوراق وجذور وسيقان ولحاء وبذور وقشور أنواع نباتية مختلفة. تُظهر هذه الجسيمات النانوية المُصنَّعة بطريقة خضراء خصائص مثيرة للاهتمام، بما في ذلك خصائص مضادة للأكسدة، ومضادة للميكروبات، ومُحللة للأصباغ، وسامة للخلايا، ومسكنة للألم، ومهدئة، ومُعززة للالتئام الجروح، وواقية للبشرة، فضلاً عن كونها مُحفزات لنمو النبات، وتُظهر إمكانات واعدة في تطوير أجهزة استشعار لتطبيقات متنوعة. من جهة أخرى، يواجه تصنيع الجسيمات النانوية غير العضوية باستخدام المستخلصات النباتية العديد من التحديات التي ينبغي التغلب عليها (انخفاض المردود وإجراءات الاستخلاص) من أجل إنتاجها وتطبيقها عملياً. لذا، ثمة حاجة إلى مزيد من الدراسات لتوحيد عمليات التصنيع، ولا سيما ظروف الاستخلاص التي تسمح بتقليص الفجوة بين المختبرات البحثية والتوسع الصناعي. [33]

II.2.2 مركبات النشطة بيولوجياً في النباتات ودورها في التخليق:

يكتسب التخليق المُعتمد على النباتات شعبيةً هائلة. تلعب المركبات النشطة بيولوجياً الشائعة في النباتات، مثل القلويدات والتربينويدات والفلافونويدات والأحماض الفينولية، دوراً حاسماً في تصنيع الجسيمات النانوية. توجد الجسيمات النانوية الخضراء في المواد التي تلامس جسم الإنسان، وتُستخدم في مجالات علمية وصيدلانية متنوعة. لذا، تُعد الجسيمات النانوية المُستخلصة من المستقلبات الثانوية النباتية صديقةً للبيئة، وغير مكلفة، وأكثر كفاءة في استهلاك الطاقة، ومتوافقة حيوياً، وأكثر أماناً، وأقل سمية من نظيراتها المُصنَّعة كيميائياً. ونتيجةً لذلك، يتطور هذا القطاع باستمرار، وتُطور تقنيات جديدة باستمرار لتحسين خصائص الجسيمات النانوية الخضراء. وتصنيع الجسيمات النانوية الخضراء باستخدام المستقلبات الثانوية المشتقة من النباتات. للحصول على فوائد الجسيمات النانوية الخضراء في تطبيقات متنوعة، تشمل العلوم الصيدلانية والطبية الحيوية، وصناعة الأغذية، ومستحضرات التجميل، والزراعة، والطاقة المتجددة. [34]

II.3.2 العوامل المؤثرة في التخليق الأخضر:

تؤثر عدة عوامل على تصنيع الجسيمات النانوية، وخصائصها، وتطبيقاتها. وقد أشار العديد من الباحثين إلى تغير طبيعة الجسيمات النانوية كما أشار بعضهم إلى الطبيعة الديناميكية لمصنعة تبعاً لنوع المادة الممتازة ونشاط المحفزات المستخدمة في عملية التصنيع وهناك عوامل أخرى مهمة لهذه الجسيمات، وما يترتب عليها من أعراض وآثار مختلفة مع مرور الوقت وتغير البيئة، وغير ذلك تؤثر على تصنيع الجسيمات النانوية، منها درجة حموضة المحلول، ودرجة الحرارة، وتركيز المستخلصات المستخدمة،

وتركيز المواد وفيما يلي وصف لبعض العوامل الرئيسية التي تؤثر على التخليق الحيوي للجسيمات النانوية: [35]

1.3.2.II الاس الهيدروجيني: يُعدّ الرقم الهيدروجيني (pH) عاملاً هاماً يؤثر على تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام تقنيات صديقة للبيئة. وقد اكتشف الباحثون أن الرقم الهيدروجيني للمحلول يؤثر على حجم وبنية الجسيمات النانوية المُصنَّعة. لذا، يُمكن التحكم في حجم الجسيمات النانوية بتغيير الرقم الهيدروجيني للمحلول. وقد أوضح سوني وبراكاش تأثير الرقم الهيدروجيني على شكل وحجم جسيمات النانوية المُصنَّعة. [35]

2.3.2.II درجة الحرارة: تُعدّ درجة الحرارة عاملاً مهماً آخر يؤثر على عملية تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام الطرق الثلاث. تتطلب الطريقة الفيزيائية أعلى درجة حرارة (350 درجة مئوية)، بينما تتطلب الطرق الكيميائية درجة حرارة أقل من 350 درجة مئوية. في معظم الحالات، يتطلب تصنيع الجسيمات النانوية باستخدام التقنيات الصديقة للبيئة درجات حرارة أقل من 100 درجة مئوية أو درجة حرارة الغرفة. وتحدد درجة حرارة وسط التفاعل طبيعة الجسيمات النانوية المتكونة. [35]

3.3.2.II الزمن: تتأثر جودة ونوع الجسيمات النانوية المُصنَّعة باستخدام التقنيات الخضراء بشكل كبير بمدة حضانة وسط التفاعل وبالمثل، تتغير خصائص الجسيمات النانوية المُصنَّعة بمرور الوقت، وتتأثر بشكل كبير بعملية التصنيع، والتعرض للضوء، وظروف التخزين، وما إلى ذلك. قد تحدث هذه التغيرات الزمنية بعدة طرق، مثل تكثف الجسيمات نتيجة التخزين لفترات طويلة؛ وانكماشها أو تمددها أثناء التخزين؛ ووجود فترة صلاحية لها، وما إلى ذلك، مما يؤثر على إمكاناتها. [35]

3.2.II 4.الضغط: يُعدّ الضغط عاملاً مهماً في عملية تصنيع الجسيمات النانوية. ويؤثر الضغط المطبق على وسط التفاعل على شكل وحجم الجسيمات النانوية المُصنَّعة. وقد وُجد أن معدل اختزال أيونات المعادن باستخدام العوامل البيولوجية أسرع بكثير في ظروف الضغط الجوي المحيط. [35]

3.II نبات الحنظل (Citrullus Colocynthis)

1.3.II الوصف النباتي والتوزيع الجغرافي:

تُعدّ الفصيلة القرعية من أكثر مجموعات النباتات الغذائية تنوعاً جينياً تتميز نباتات هذه الفصيلة عموماً بتحملها للجفاف، وعدم تحملها للتربة الرطبة سيئة التصريف، وحساسيتها للصقيع. ومن أشهر أنواعها: التفاح المر، والقرع، والخيار، والبطيخ، واليقطين. ونظراً لزيادة وعي المستهلكين بالفوائد الصحية لنباتات وثمار القرعيات، فقد ازداد إنتاجها مع مرور الوقت. وخلال العقدين الماضيين، كانت الهند والصين أكبر منتجي القرعيات، تليهما روسيا، والولايات المتحدة الأمريكية، ومصر، وجمهورية إيران يُعدّ نبات الحنظل (*Citrullus colocynthis*) من النباتات القرعية القيّمة، وينتشر على نطاق واسع في المناطق

الصحراوية حول العالم، بما في ذلك باكستان، وله فوائد طبية وغذائية. وتُعرف ثمرة الحنظل بأسماء شائعة مثل: الحنظل/التفاح المر في الإنجليزية، والحنجال في الأردنية، والإندرايان في الهندية، والكاتو كاتوفيلاري في المالايالامية، والأنيدري في السنسكريتية، والراكال في البنغالية، والبسيتوماتي في التاميلية. تزايد عدد الأبحاث المنشورة سنويًا حول الحنظل. [36]



الشكل II.1: صورة نبات الحنظل (*Citrullus colocynthis*).

II.3.2 التركيب الكيميائي والمكونات الفعالة: سُجّلت في الأدبيات العلمية العديد من المركبات النشطة بيولوجيًا في ثمار نبات الحنظل (*Citrullus colocynthis*). وتُصنّف هذه المركبات إلى جليكوسيدات، وفلافونويدات، وقلويدات، وكربوهيدرات، وأحماض دهنية، وزيوت عطرية، إلا أن التقارير التي تناولت عزل وتحديد المكونات الكيميائية الفردية لهذه المركبات قليلة. وقد ذُكر أن الكوكوربيتاسينات هي المكونات الرئيسية لثمار الحنظل. [36]

II.3.3 الاستخدامات التقليدية والطبية:

يُعدّ هذا النبات دواءً تقليديًا، وعلاجًا معروفًا لداء السكري واليرقان والربو. وقد أُجريت مؤخرًا العديد من الدراسات حول الكيمياء النباتية وعلم السموم وعلم الأدوية. حتى الآن، لا توجد مراجعة محدّثة تُركّز على جميع جوانب هذه الثمرة القيّمة. وقد دفعنا تنوّع استخدامات هذا النبات كفاكهة مغذية، ودواء شعبي، ومكوّن غذائي وظيفي، إلى تجميع أحدث البيانات المتفرّقة المنشورة عنه في مراجعة شاملة. تُقدّم هذه المراجعة لمحة عامة عن استخداماته في الطب الشعبي، بالإضافة إلى الدراسات الحديثة المتعلّقة بعلم الأدوية الشعبي، والكيمياء النباتية، والفعاليات الدوائية، وعلم السموم لثمرة الحنظل. [36]

4.3.II الدارسات السابقة في استخدام الحنظل لتخليق الجسيمات النانوية:

بعض الدارسات السابقة:

- هدفت هذه الدراسة إلى تصنيع جسيمات نانوية من الفضة (Cc-AgNPs) باستخدام مستخلص ثمار نبات الحنظل (مستخلص Cc) كعامل مُختزل، ودراسة خصائصها المضادة للبكتيريا والمضادة لتكاثر الخلايا. أظهرت النتائج فعالية هذه الجسيمات النانوية المُحضّرة ضد بكتيريا الإشريكية القولونية والزائفة الزنجارية، كما بينت امتلاكها خصائص فريدة مضادة لتكاثر خلايا سرطان الثدي MCF7، مما يُشير إلى إمكانية استخدامها في علاجات مستقبلية مضادة للميكروبات والسرطان. [37]
- أُجريت هذه الدراسة المقارنة بين مستخلص ثمار نبات الحنظل الإيثانولي (EFECC) وجزئيات الفضة النانوية المُصنّعة (CC-AgNPs) لتقييم خصائصها المضادة للأكسدة والمضادة لالتهاب المفاصل النقرسي. [38]
- قدمت هذه الدراسة طريقة سهلة وسريعة وصديقة للبيئة لتصنيع جسيمات أكسيد الزنك النانوية باستخدام مستخلصات ثمار وأوراق نبات الحنظل (*Citrullus colocynthis*). وكشفت الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية عن حجم يتراوح بين 64 و82 نانومتراً تقريباً. وأكدت التحليلات الكيميائية النباتية أن تركيزات الفلافونويدات والفينولات والقلويدات الكلية كانت أعلى في المستخلصات الخام مقارنةً بالجسيمات النانوية. وأظهرت جميع مستخلصات نبات الحنظل (*Citrullus colocynthis*) المحتوية على جسيمات أكسيد الزنك النانوية، سواءً باستخدام الهكسان العادي أو أسيتات الإيثيل أو الميثانول أو المستخلصات المائية، زيادات ملحوظة في النشاط المضاد للأكسدة والسمية الخلوية مقارنةً بالمستخلصات الخام. تشير هذه الدراسة إلى إمكانية استخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية والمستخلصات الخام لنبات الحنظل كمصدر للمنتجات الصيدلانية، وينبغي إجراء المزيد من الدراسات عليها في مجال الطب الحيوي. والأهم من ذلك، أن جسيمات أكسيد الزنك النانوية المُصنّعة بطريقة صديقة للبيئة متوافقة حيوياً، مما يجعلها أقل ضرراً على البيئة وأقل سمية من الجسيمات النانوية المُصنّعة بطرق بديلة. يمكن اكتشاف أدوية جديدة من خلال إجراء دراسة شاملة لفصل المركبات النشطة في النباتات. [39]

4.II دور الجليسيرول في التخليق الأخضر

1.4.II خصائص الجليسيرول كمذيب أخضر: تُجرى عمليات التخليق العضوي عادةً في محاليل لإذابة كلّ

من المواد المتفاعلة والمحفزات، ولتوفير الحرارة. في هذه الدراسة، نُبين أن الجلسرين، وهو سائل غير

سام، قابل للتحلل الحيوي، وقابل لإعادة التدوير، ومُصنَّع من مصادر متجددة، يتمتع بإمكانات عالية ليكون مذيئاً صديقاً للبيئة بديلاً للتفاعلات العضوية. وقد أُجريت بنجاح عدة تفاعلات تحفيزية وغير تحفيزية في الجلوسرين، وحُققَت عوائد عالية للمنتجات وانتقائية ممتازة. إلى جانب ذوبان المواد المتفاعلة والمحفزات وسهولة فصل المنتج، يُوفر الجلوسرين العديد من المزايا الأخرى، مثل إعادة تدوير المحفزات، والتفاعل بمساعدة الموجات الدقيقة، وأنماط التفاعل ثنائية الطور والمستحلبات. [40]

II.2.4 دور الجلوسيرول كعامل مثبت ومغلف للجسيمات النانوية: استُخدم الجلوسرين بنجاح كمذيب، ومذيب مساعد مع الماء والإيثانول وأي مذيب قطبي آخر، في تصنيع مجموعة واسعة من المواد النانوية. وقد أُفيد مؤخراً أن الجلوسرين يمكن أن يعمل كمذيب وعامل مُختزل في آنٍ واحد. وبالنظر إلى التشتيعات البيئية الحالية، فضلاً عن استبدال مصادر الهيدروجين الأكثر استخداماً، يُعد استخدام الجلوسرين خياراً جذاباً من الناحية الاقتصادية، وبديلاً واعداً للغاية لتطوير عمليات تصنيع مستدامة للمواد لذا، فإن استخدام الجلوسرين كمذيب ومذيب مساعد وعامل مُختزل لا يُعد مجالاً بحثياً مثيراً للاهتمام فحسب، بل يحظى أيضاً باهتمام كبير في تطوير بروتوكولات مستدامة (تتماشى مع الكيمياء الخضراء) لتصنيع المواد النانوية. [41]

II.3.4 مزايا استخدام الجلوسيرول في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية:

تُعرف جسيمات أكسيد الزنك النانوية بأنها مواد آمنة ومتوافقة حيوياً، وقد استُخدمت كحاملات للأدوية وحشوات طبية، وكمواد ماصة للأشعة فوق البنفسجية في كريمات الوقاية من الشمس وفي تطبيقات الطلاء، وكموامل تصوير ضوئي في أجهزة الاستشعار الحيوية، أو كموامل مضادة للبكتيريا في عدد هائل من المنتجات الصناعية. وهناك ثلاثة طرق لمعرفة مزايا استخدام الجلوسيرين في تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية: تمثلت الطريقة الأولى في تخليق جسيمات أكسيد الزنك النانوية بطريقة خالية من المذيبات باستخدام نترات الزنك والجليسيرول، مما أنتج جسيمات بحجم النقاط الكمومية (2.06 نانومتر) بطريقة اقتصادية وصديقة للبيئة. أما الطريقة الثانية فاعتمدت على تفاعل كلوريد الزنك مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم في وجود الجلوسيرول كمثبت عند درجة حرارة الغرفة، حيث تبين أن الجلوسيرول يلعب دوراً مزدوجاً كمثبت ومعيق للتكتل، ويتحكم في شكل وحجم الجسيمات (من قضيبية إلى كروية) بناءً على النسبة المولية للجليسيرول وتركيز الهيدروكسيد، فكلما زاد محتوى الجلوسيرول صغر حجم الجسيمات وازداد تجانسها. أما الطريقة الثالثة فاستخدمت أكسيد الزنك النانوي لفهم التفاعلات السطحية بين الجلوسيرول وسطح الأكسيد، في سياق تطبيقات الحفز الكيميائي التي تشهد توسعاً سريعاً. ومنه الجلوسيرول هو المفتاح الرئيسي للتحكم بحجم جسيمات أكسيد الزنك النانوية ومنع تكتلها، والطرق البسيطة الخالية من المذيبات والمنخفضة التكلفة التي تعمل في درجة حرارة الغرفة وتعتبر واعدة وناجحة. [41]

الفصل الثالث: الجزء العملي: تحضير وتوصيف وتقييم الفعالية المضادة
للفطريات

III المقدمة:

تعد الفطريات من التحديات الرئيسية التي تواجه حفظ وتخزين الثمار، حيث تؤدي إلى تلف كبير في المحاصيل أثناء التخزين والنقل، مما يتسبب في خسائر اقتصادية هائلة. الطرق التقليدية لمكافحة الفطريات تعتمد غالبًا على المواد الكيميائية الاصطناعية، والتي قد تكون ضارة بالبيئة وصحة الإنسان، بالإضافة إلى احتمالية تطور مقاومة الفطريات لهذه المواد. من هنا، تبرز الحاجة إلى تطوير طرق بديلة وصديقة للبيئة لمكافحة الفطريات. في هذا السياق، تظهر جزيئات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) كحل واعد بسبب خصائصها المضادة للميكروبات، ولكن تحضيرها غالبًا ما يتطلب مواد كيميائية سامة وطرق معقدة. لذلك، يهدف هذا البحث إلى تطوير طريقة صديقة للبيئة لتحضير جزيئات أكسيد الزنك النانوية باستخدام مستخلص أوراق الحنظل (*Citrullus Colocynthis*) كعامل اختزال طبيعي، مع إضافة الجليسرول لتحسين عملية التحضير. بالإضافة إلى ذلك، يتم دراسة فعالية هذه الجزيئات النانوية في مكافحة الفطريات.

III.1 أوراق نبات الحنظل (*Citrullus Colocynthis*): هو نبات زاحف ينمو في المناطق الصحراوية، يتميز بأوراقه الخشنة وثمار كروية الشكل ذات طعم مر. تنمو أزهاره صفراء، وتكون الثمار صغيرة وثقيلة، وتحتوي على بذور رمادية قابلة للأكل ولكنها مرّة و يحتوي نبات الحنظل على العديد من المركّبات والعناصر الفعّالة، والتي تُعطيها العديد من الفوائد الصحيّة. وتم اختيار عينة البحث من قرية شقة بالحجيرة التابعة لولاية تفرّت



الشكل III.1: صورة توضيحية لأوراق نبات الحنظل

2.III البرتكول التجريبي لتخليق الأخضر لأكسيد الزنك ZnONPS:

1.2.III المواد المستعملة:

الرقم	اسم المادة	الصيغة الكيميائية
1	الماء المقطر	H ₂ O
2	نترات الزنك	Zn(NO ₃) ₂
3	الجلسيرول	
4	أوراق نبات الحنظل	

2.2.III تحضير المستخلص النباتي لأوراق نبات الحنظل:

- تم اختيار عينة أوراق نبات الحنظل من قرية شقة بالحجيرة ولاية تفرت.

- بعدها قمنا بغسل هذه الأوراق وتنظيفها بالماء جيدا.

- بعدها قمنا بتجفيف النبات تحت الظل ليوم كامل.



الشكل 2.III: صورة لأوراق نبات الحنظل بعد التجفيف

- اخذنا 31 غرام من أوراق نبات الحنظل نضعها في اربينة مع 300ml من الماء المقطر ونترك لمدة ساعتين فوق جهاز الرج المغناطيسي تحت درجة حرارة 60 درجة مئوية.

- بعد مرور ساعتين نقوم بترشيح المحلول بورق الترشيح للحصول على مستخلص نبات الحنظل ثم نتركه في قروره عاتمة وتحفظ في ثلاجة ليوم كامل.



اوراق نبات الحنظل المجفف



وزن اوراق نبات الحنظل



خليط 31g من اوراق نبات الحنظل
و 300ml من الماء المقطر فوق
جهاز الرج المغناطيسي تحت درجة
حرارة 60 درجة مئوية



ترشيح الخليط بعد مرور
ساعتين

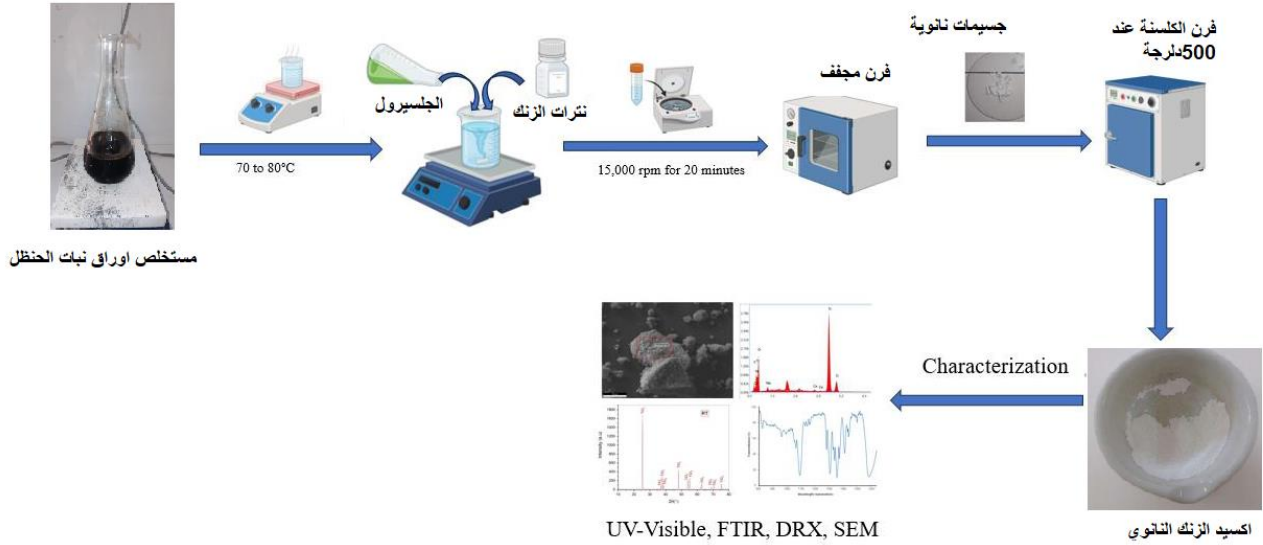


مستخلص اوراق نبات
الحنظل

الشكل 3.III: ملخص صور للخطوات تحضير مستخلص أوراق نبات الحنظل

3.2.III تصنيع جسيمات أكسيد الزنك ($ZnONPS$) النانوية:

- نأخذ 50ml من المستخلص النباتي ونضعه في ارلينة بإضافة 8g من نترات $Zn(NO_3)_2$ مع 4ml من الجليسرول و 50ml من الماء المقطر ثم نضعه فوق جهاز الرج المغناطيسي لمدة ساعتين.
- وبعد مرور ساعتين تحت الرج المغناطيسي تشكلت أسفل الارلينة جسيمات نانوية.
- تم فصل الجسيمات النانوية عن طريق جهاز الطرد المركزي.
- بعد عملية الطرد المركزي والفصل التام للجسيمات النانوية وضعت في المجفف تحت درجة حرارة 100 درجة مئوية لمدة ساعتين.
- بعد مرور ساعتين في الفرن نستخرج العينات.
- ثم توضع في العينة في بوتقات داخل الفرن لمدة 5 ساعات.
- في الأخير نستخرج العينات ونتحصل على الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك $ZnONPS$ النهائية المحضرة بواسطة المستخلص النباتي لأوراق نبات الحنظل.



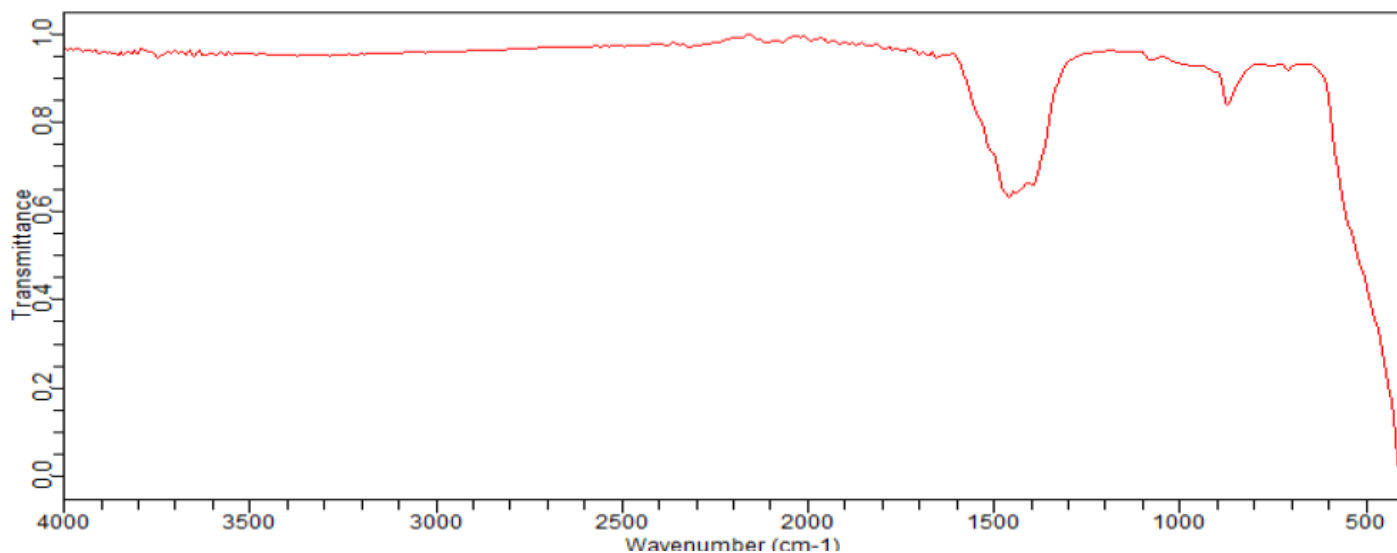
الشكل 4.III: ملخص الصور لتحضير جسيمات أكسيد الزنك.

3.III تقنيات التوصيف للجسيمات ZnO:

1.3.III التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR:

أظهر تحليل FTIR لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المحضرة عدة حزم امتصاص مميزة تؤكد نجاح تكوين جسيمات ZnO النانوية بالإضافة إلى وجود مركبات حيوية ناتجة عن المستخلص أوراق النبات الحنظل المستخدم في التخليق الأخضر. لوحظت حزمة امتصاص واضحة في المجال 1400–1500 سم⁻¹، والتي تُعزى إلى اهتزازات التمدد لمجاميع C=O و C=C العطرية، إضافةً إلى اهتزازات N–H و O–H المرتبطة بالمركبات الفينولية والأمينات. ويُحتمل أن تعود هذه المجاميع الوظيفية إلى المركبات الثانوية الموجودة في المستخلص أوراق نبات الحنظل، والتي تعمل كعوامل مختزلة ومثبتة أثناء عملية تحضير الجسيمات النانوية. كما ظهرت حزمة امتصاص أخرى في المجال 800–900 سم⁻¹، والتي تعود إلى اهتزازات روابط C–H الخاصة بالألكينات أو المركبات العطرية، مما يدل على ارتباط المركبات العضوية بسطح الجسيمات النانوية المتشكلة.

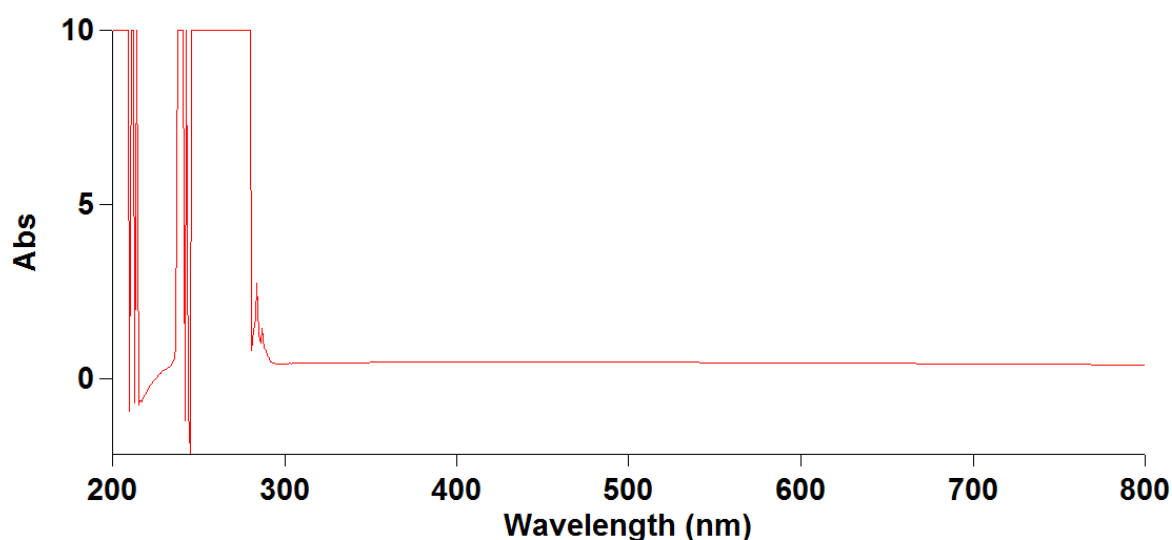
أما الحزمة الأكثر أهمية فقد ظهرت في المنطقة الأقل من 500 سم⁻¹، وهي حزمة مميزة لاهتزاز رابطة Zn–O، مما يؤكد التكوين الناجح لجسيمات أكسيد الزنك النانوية. وبذلك فإن نتائج FTIR تثبت أن المركبات الحيوية الموجودة في المستخلص النباتي لعبت دورًا مهمًا في اختزال وتثبيت وتغليف جسيمات ZnO النانوية المحضرة بالطريقة الخضراء. كما هو موضح في الشكل:



الشكل 5.III: طيف FT- IR لجسيمات ZnONPS المحضرة

2.3.III التحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis):

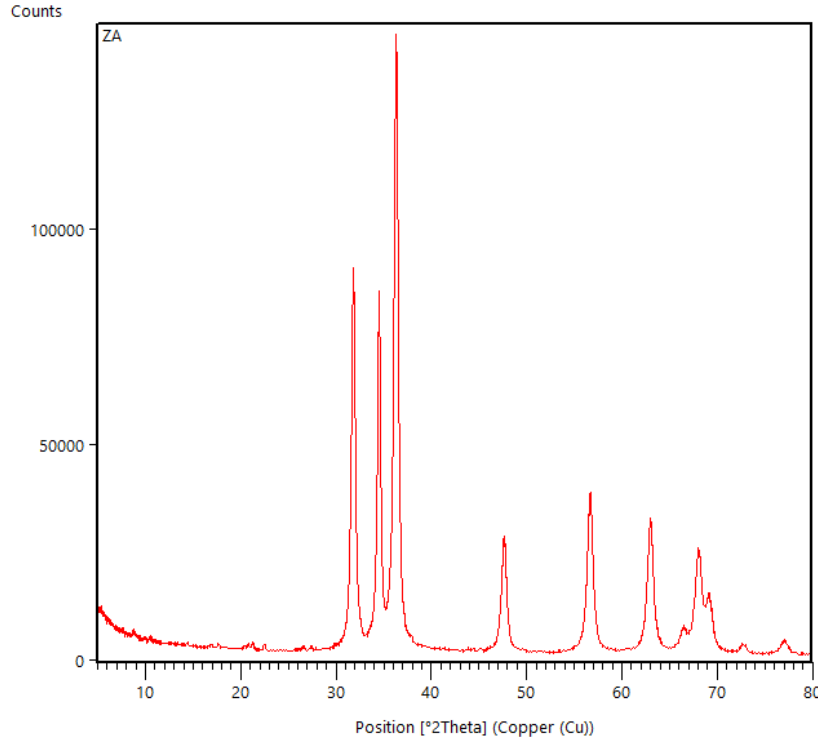
أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) للعينة وجود قمة امتصاص قوية في المجال فوق البنفسجي عند حوالي 267–274 نانومتر، وهي تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية في جسيمات أكسيد الزنك النانوية. يشير الامتصاص المرتفع إلى النشاط البصري العالي وتكوّن جسيمات نانوية صغيرة الحجم. كما لوحظ انخفاض حاد في الامتصاص بعد 300 نانومتر، مما يدل على أن المادة تمتص بشكل أساسي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية.



الشكل 6.III: طيف الامتصاص للأشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-Vis) لجسيمات ZnONPS المحضرة

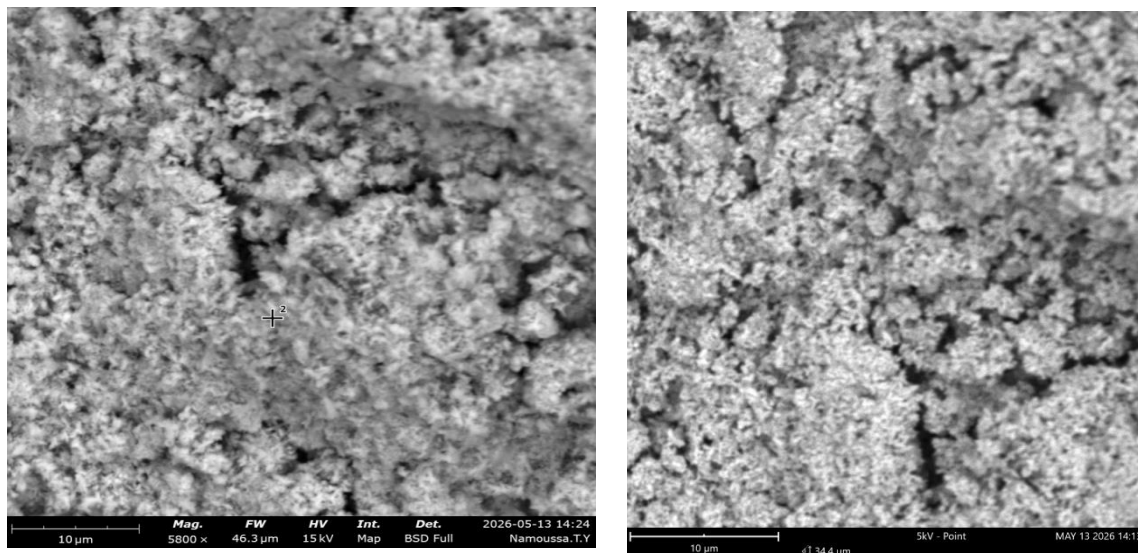
3.3.III: التحليل حيود الأشعة السينية (XRD):

أظهر نمط حيود الأشعة السينية (XRD) قممًا مميزة عند قيم تقارب 31.7° ، 34.4° ، 36.2° ، 47.5° ، 56.6° و 62.8° ، والتي تتوافق مع المستويات البلورية (100)، (002)، (101)، (102)، (110) و (103) على التوالي، مما يؤكد تكوّن جسيمات أكسيد الزنك ZnO ذات البنية السداسية من نوع Wurtzite. كما تشير حدة القمم وارتفاع شدتها إلى التبلور الجيد والنقاوة العالية للعينة، مع غياب أطوار ثانوية أو شوائب ملحوظة.



الشكل 7.III: نمط حيود الأشعة السينية لجزيئات أكسيد الزنك النانوية المحضرة.

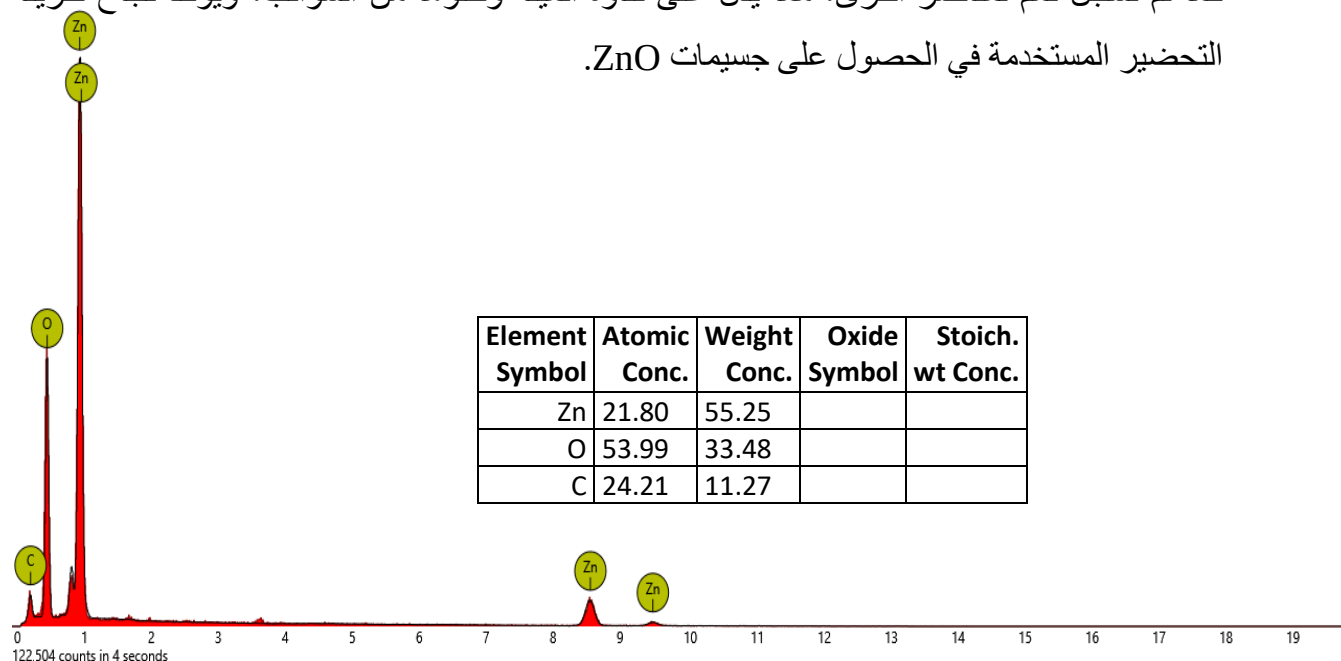
4.3.III: التحليل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM): يوضح الشكل (8.III) صور SEM لجسيمات ZnO النانوية المحضرة، حيث تكشف الصورة أن الجسيمات النانوية متكتلة ومتجمعة بأشكال شبه متجانسة بلورية بأحجام مختلفة، وهو سلوك شائع في الجسيمات النانوية المحضرة بالتحليق الأخضر.



الشكل 8.III: صورة لجسيمات أكسيد الزنك النانوي بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

III.5.3: تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

يوضح طيف EDX لجسيمات ZnO المحضرة وجود قمم مميزة تعود إلى عنصري الزنك والأكسجين، مما يؤكد تكوين أكسيد الزنك بنجاح. بلغت النسبة الذرية للزنك والأكسجين 21.80% و 53.99% على التوالي، في حين ظهرت نسبة من الكربون (24.21%) ناتجة عن بقايا المواد العضوية أو حامل العينة. كما لم تُسجل قمم لعناصر أخرى، مما يدل على نقاوة العينة وخلوها من الشوائب، ويؤكد نجاح طريقة التحضير المستخدمة في الحصول على جسيمات ZnO.



الشكل 9.III: طيف (EDX) لجسيمات ZnO المحضرة.

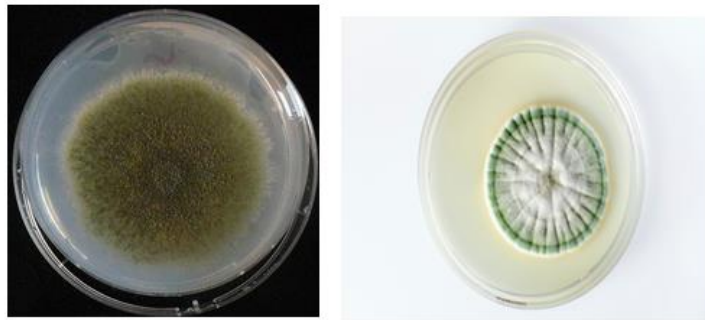
4.III: تحليل ومناقشة نتائج التشخيص:

أثبتت نتائج SEM وEDX وFT-IR وUV-Vis وXRD نجاح تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) باستخدام الطريقة الخضراء. أظهرت الجسيمات بنية نانوية متجمعة نسبياً، وتركيباً عنصرياً يتكون أساساً من الزنك والأكسجين، كما أكدت أطياف FT-IR تكوين رابطة Zn-O ومشاركة المركبات الحيوية في عملية التخليق والتثبيت. بالإضافة إلى ذلك أظهرت نتائج UV-Vis الخصائص البصرية المميزة لـ ZnO، بينما أكدت نتائج XRD امتلاك الجسيمات بنية بلورية سداسية عالية النقاوة والتبلور.

5.III: تقييم النشاط المضاد للفطريات للمركب النانوي ZnO باستعمال تقنية الانتشار في الآبار (Agar):

Well Diffusion Method)

تُعتبر الفطريات من أهم الكائنات الحية الدقيقة المسببة لفساد الأغذية، حيث تمتلك القدرة على النمو والتكاثر في مختلف الظروف البيئية، خاصة في المواد الغذائية الغنية بالمغذيات والرطوبة. وتشمل الفطريات المسببة لتلف الأغذية أنواعاً مختلفة من الأعفان والخمائر التي تؤدي إلى تغير الخصائص الحسية للغذاء من حيث اللون والطعم والرائحة والقوام، مما يقلل من جودته وقيّمته الغذائية ويجعله غير صالح للاستهلاك. حيث تم تقييم النشاط المضاد للفطريات للمركب النانوي المصنع ZnO ضد الفطرين الخيطيين *Aspergillus niger* و *Penicillium chrysogenum* باستعمال تقنية الانتشار في الآبار على وسط الآغار، وهي من الطرق القياسية المستخدمة في الكشف الأولي عن الفعالية المضادة للفطريات. [43،42] يعد كل من الفطريين *Aspergillus niger* و *Penicillium chrysogenum* من الفطريات الخيطية الشائعة المرتبطة بتلف الأغذية المخزنة. يتميز *P. chrysogenum* بقدرته على النمو على مختلف المواد الغذائية وإنتاج البنسلين، في حين يُعرف *A. niger* بانتشاره الواسع وقدرته على إنتاج الأحماض العضوية والإنزيمات الصناعية. وتساهم هذه الفطريات في فساد الأغذية من خلال إفراز إنزيمات تحلل المكونات الغذائية، مما يؤدي إلى انخفاض الجودة والقيمة الغذائية وتقليل مدة الصلاحية، إضافة إلى إمكانية إنتاج بعض السموم الفطرية التي قد تشكل خطراً على صحة المستهلك. [44،45]



صورة الفطر *Aspergillus niger* صورة الفطر *Penicillium chrysogenum*

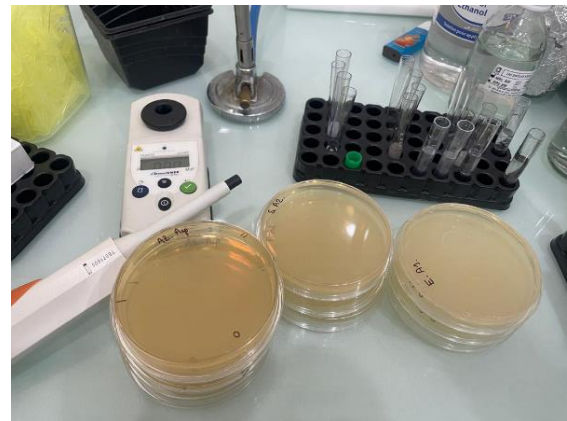
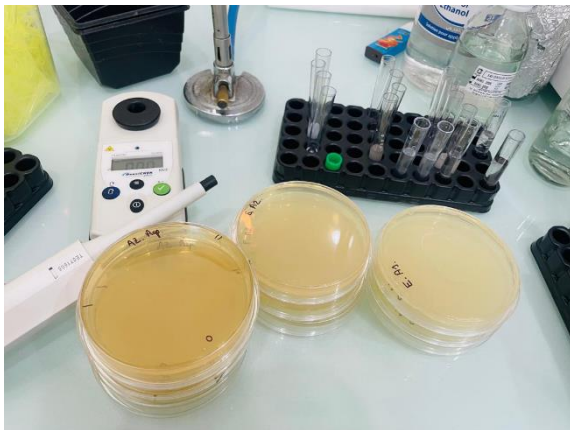
III.1.5: البروتكول التجريبي المتبع:

تم تحضير أطباق بتري تحتوي على وسط **Sabouraud Dextrose Agar (SDA)** المعزز بنسبة 2% من الجلوكوز وفقاً للإجراءات الميكروبيولوجية القياسية. كما تم تحضير معلقات فطرية حديثة النمو من كل من *A. niger* و *P. chrysogenum* انطلاقاً من مستعمرات فتية، ثم عُذلت كثافة المعلقات لتوافق معيار **0.5 McFarland** (ما يعادل تقريباً 1.5×10^8 وحدة مكوّنة للمستعمرات/مل) باستعمال محلول ملحي معقم يحتوي على 0.1% من Tween 80 لضمان تجانس الأبواغ الفطرية.

تم تلقيح أطباق الآغار بنشر المعلق الفطري بشكل متجانس على كامل سطح الوسط باستعمال ماسحات قطنية معقمة، ثم تُركت الأطباق لتجف تحت ظروف معقمة لمدة 10–15 دقيقة. بعد ذلك، أُنشئت آبار بقطر 6 مم باستعمال مثقاب معقم، وتمت إضافة 50 ميكرو لتر من معلق المركب النانوي ZnO داخل كل بئر عند تركيزين مختلفين هما 40 و 10 ملغ/مل.

استُخدم الوسط الحامل للمركب أو الماء المقطر المعقم كشاهد سلبي للتأكد من أن أي تأثير مثبت يعود إلى المركب النانوي نفسه. بعد ذلك، حُضنت الأطباق عند $28 \pm 2^\circ \text{C}$ لمدة 72 ساعة للسماح بنمو الفطريات وانتشار المادة المختبرة داخل الوسط.

عقب انتهاء فترة الحضانه، تم تقييم النشاط المضاد للفطريات بقياس أقطار مناطق التثبيط المتشكلة حول الآبار باستعمال قدم رقمية (Digital Caliper)، مع احتساب قطر البئر ضمن القياس النهائي. واعتُبرت منطقة تثبيط يزيد قطرها عن 6 مم دليلاً على وجود نشاط مضاد للفطريات.



الشكل III.10: صور توضح البروتكول التجريبي المتبع

2.5.III: تحليل ومناقشة النتائج:

تُظهر نتائج اختبار النشاط المضاد للفطريات أن العينة المدروسة تمتلك قدرة تثبيطية متفاوتة ضد السلالتين الفطريتين المختبرتين، وهما *Aspergillus niger* و *Penicillium chrysogenum*. وقد تم تقييم النشاط عند تركيزين مختلفين (40 mg/ml و 10 mg/ml) مع استخدام الشاهد السلبي (Cn, Neg). بالنسبة لفطر *Penicillium chrysogenum*، بلغ قطر منطقة التثبيط 16 مم عند تركيز 40 mg/ml، بينما انخفض إلى 8 مم عند تركيز 10 mg/ml. وتشير هذه النتائج إلى وجود علاقة مباشرة بين التركيز والنشاط المضاد للفطريات، حيث يؤدي ارتفاع التركيز إلى زيادة فعالية المادة المختبرة نتيجة توافر كمية أكبر من المركبات النشطة القادرة على التأثير في نمو الفطر.

أما بالنسبة لفطر *Aspergillus niger*، فقد سُجلت منطقة تثبيط قدرها 15 مم عند تركيز 40 mg/ml و 8 مم عند تركيز 10 mg/ml. ويُظهر ذلك أن الفطر حساس أيضاً للمادة المختبرة، إلا أن حساسيته كانت أقل قليلاً مقارنة بـ *Penicillium chrysogenum* عند التركيز المرتفع، وهو ما قد يعود إلى اختلاف التركيب الجدار الخلوي أو الآليات الدفاعية بين النوعين الفطريين.

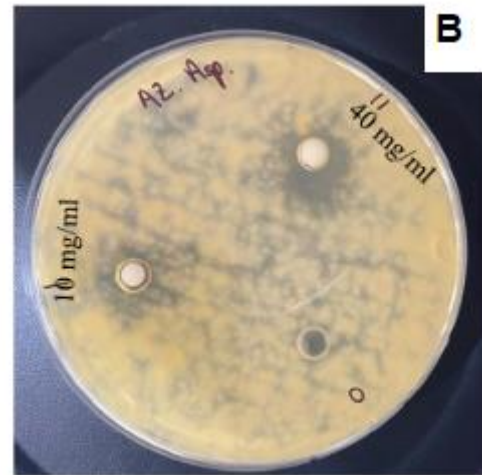
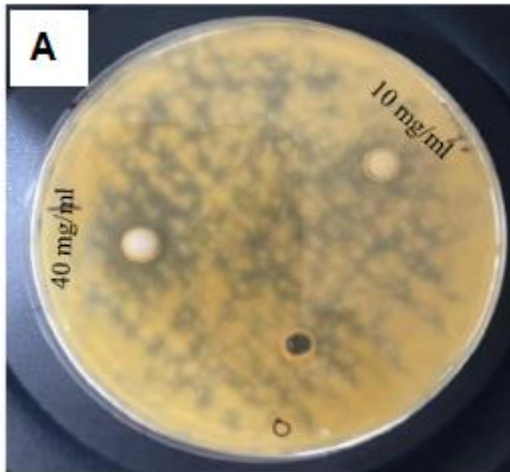
كما أظهرت نتائج الشاهد السلبي (Cn, Neg) عدم وجود أي منطقة تثبيط (NI = No Inhibition) لكلا السلالتين، مما يؤكد أن التأثير المضاد للفطريات ناتج عن المادة المختبرة نفسها وليس عن المذيب أو عوامل خارجية أخرى.

تؤكد النتائج أن المادة المختبرة تمتلك فعالية مضادة للفطريات ضد كل من *Penicillium chrysogenum* و *Aspergillus niger*، وأن هذه الفعالية تعتمد على التركيز المستخدم، حيث سجل تركيز 40 mg/ml أعلى مناطق تثبيط. وتبرز هذه النتائج إمكانية استخدام المادة كمصدر واعد لمكافحة الفطريات المسببة لتلف الأغذية.

الجدول التالي يوضح نتائج وقياسات اقطار التثبيط لكل تركيزي الفطريات :

Strains used	40mg/ml	10mg/ml	Co . Neg.
<i>Penicillium chrysogenum</i>	16	8	NI
<i>Aspergillus niger</i>	18	8	NI

NI = No Inhibition



الشكل 11.III: توضح الصور نتائج التثبيط للفطريين (*A*) *Penicillium chrysogenum* و (*B*) *Aspergillus niger*

6.III الخلاصة:

هدفت هذه الدراسة إلى تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs) بطريقة خضراء وصديقة للبيئة باستعمال مستخلص أوراق نبات الحنظل (*Citrullus colocynthis*) والجلسرول كمذيب وعامل تثبيت. أكدت نتائج التوصيف المختلفة نجاح عملية التخليق، حيث أظهر تحليل FT-IR وجود رابطة Zn-O والمجاميع الوظيفية الحيوية المسؤولة عن الاختزال والتثبيت، بينما بيّن طيف UV-Vis تشكل الجسيمات النانوية من خلال ظهور قمة امتصاص مميزة. كما أكد تحليل XRD الحصول على جسيمات ذات بنية بلورية سداسية نقية من نوع Wurtzite دون وجود أطوار ثانوية، في حين كشفت صور SEM عن جسيمات نانوية متكتلة ذات توزيع شبه متجانس. وأثبت تحليل EDX تكوين الجسيمات أساساً من عنصري الزنك والأكسجين مع غياب الشوائب.

كما أظهرت الجسيمات النانوية المحضرة نشاطاً مضاداً للفطريات ضد كل من *Aspergillus niger* و *Penicillium chrysogenum*، حيث ازدادت فعالية التثبيط بزيادة التركيز، وسجل أعلى تركيز (40 ملغ/مل) أكبر مناطق تثبيط مقارنة بالتركيز المنخفضة، مع عدم ظهور أي تأثير في الشاهد السلبي. وتؤكد هذه النتائج إمكانية استخدام جسيمات أكسيد الزنك النانوية المحضرة حيويًا كمادة واعدة وأمنة لمكافحة الفطريات المسببة لتلف الأغذية، مما يفتح آفاقاً لتطبيقها في مجالات حفظ المنتجات الزراعية والصناعات الغذائية.

7.III دراسات مستقبلية:

1. تحسين ظروف التحضير للتحكم في حجم جسيمات ZnO النانوية وتقليل التكتل وزيادة استقرارها.
2. اختبار الجسيمات على ثمار مختلف الخضر والفواكه بعد الحصاد ودراسة تأثيرها على الجودة ومدة التخزين.
3. فهم آلية التأثير المضاد للفطريات من خلال دراسة تأثير الجسيمات على الخلايا الفطرية.
4. توسيع نطاق الدراسة ليشمل فطريات وخمائر أخرى مسؤولة عن تلف الخضر والفواكه.
5. تقييم السلامة والسمية على الخلايا النباتية والحيوانية والكائنات غير المستهدفة.
6. دمج الجسيمات النانوية في أغشية وعبوات غذائية للمساعدة في حفظ المنتجات الزراعية لفترة أطول.
7. إجراء دراسة اقتصادية لمقارنة تكلفة الطريقة الخضراء بالطرق التقليدية وإمكانية إنتاجها على نطاق واسع.
8. تطوير منتج تجاري جاهز للاستخدام مثل معلق أو هلام نانوي آمن وفعال لحماية المحاصيل وتقليل الفاقد بعد الحصاد.

المراجع:

1. Sabry, A. M. (2020). Materials developed by nanotechnology and their industrial applications in the field of product design. *International Design Journal*, 10(3), 447-456.
2. El-Qurashi, M. A., Al-Yahya, F. A., Al-Hazmi, A. S., & Saleh, A. A. (2023). Efficacy of biologically synthesized nanoparticles on suppression plant-parasitic nematodes: a review. *Egyptian Journal of Agronematology*, 22(2), 41-60.
3. Mostefai, N., Nezai, A., & Abdellah, N. (2022). The importance of nanotechnology for the development of the Algerian economy: a SWOT analysis. *Journal of Innovations and Sustainability*, 6(1), 08-08.
4. Al-Rawi, M. A., Hassan, G. M., & Fahad, H. M. (2024). The Latest Studies for the Manufacture of Nanoparticles in Iraq during the last ten years ago. *Haya Saudi J Life Sci*, 9(4), 79-87.
5. Dressler, F., & Kargl, F. (2012). Towards security in nano-communication: Challenges and opportunities. *Nano communication networks*, 3(3), 151-160.
6. Al-Iskandrani, M. (2010). Nanotechnology for a better tomorrow. *Kuwait, world of knowledge*.
7. Poole, C. P., & Owens, F. J. (2003). Introduction to nanotechnology.
8. Amer, M. M. A., Mohamed, W. S. E., El-Aziz, S. H. A., Elwan, N. M., Elkalamawy, I. M. A. E. A., & Ibrahim, A. A. A. (2025). Assessment of the Complemental and Synergistic Antibacterial Effects of Some Nanoparticles and Natural Materials with Antibiotics Against Methicillin-resistant Staphylococcus aureus (MRSA) Infection. *BioNanoScience*, 15(3), 369.
9. Gittins, D. I., Bethell, D., Schiffrin, D. J., & Nichols, R. J. (2000). A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups. *Nature*, 408(6808), 67-69.
10. Adel Ahmed Muhammad Musa Awad, Rabab, Mazrou, Sayed, Muhammad Ali, Salama, ... & Shams. (2018). Electrodeposition and its role in producing sculptural objects. *Journal of Specific Education Research*, 2018(50), 407-436.
11. Lagha-Menouer, K. (2011). *Etude et réalisation d, une cellule solaire multicouches du type si-sio2-sno2-zno par APCVD* (Doctoral dissertation, Tizi-Ouzou).
12. Cline, C. F., & Stephens, D. R. (1965). Volume compressibility of BeO and other II-VI compounds. *Journal of Applied Physics*, 36(9), 2869.
13. Rouessac, F. R. A. N., Rouessac, A. M. N. I., & Cruché, D. (2004). Méthodes et techniques instrumentales modernes. *Dunod, Paris*, 144-145.
14. (2024). A comprehensive review of nanomaterials synthesis: Physical, chemical, and biological approaches and emerging challenges. *Materials Science and Engineering: B*.

-
15. (2024). Comparison of traditional and mechanochemical production processes for nine active pharmaceutical ingredients (APIs). *RSC Mechanochemistry*, 2(12), 3655-3668.
 16. (2023). Conventional vs. Microwave-assisted Synthesis: A Comparative Study on The Synthesis of Tri-substituted imidazoles. *Current Microwave Chemistry*, 10(1).
 17. (2024). Physical vapor deposition of 2D Van der Waals materials: a review. *Thin Solid Films*, 688, 137500.
 18. (2025). Problems With Physical Vapour Deposition? High Cost, Slow Speed, And Line-Of-Sight Limitations. *Kindle Tech*.
 19. (2025). Synthesis of nanoparticles using advanced techniques. *Results in Materials*.
 20. Jiang, J., Pi, J., & Cai, J. (2018). The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2018(1), 1062562.
 21. Lapin, I. N., Gavrilenko, E. A., Svetlichnyi, V. A., & Mamaev, A. I. (2025). The Regularities of the Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles in an Aqueous Medium by Laser Ablation. *Inorganic Materials: Applied Research*, 16(5), 1594-1601.
 22. Sandstead, H. H. (1973). Zinc nutrition in the United States. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 26(11), 1251-1260.
 23. Chaima, B. E. N. I. N. E. (2024). Biosynthesis and biological activities of zinc oxide nanoparticles using Hammada scoparia (Pomel) Iljin plant extract.
 24. Sun, Q., Li, J., & Le, T. (2018). Zinc oxide nanoparticle as a novel class of antifungal agents: current advances and future perspectives. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(43), 11209-11220.
 25. Rajiv, P., Rajeshwari, S., & Venckatesh, R. (2013). Bio-Fabrication of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of Parthenium hysterophorus L. and its size-dependent antifungal activity against plant fungal pathogens. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 384-387.
 26. Sharma, I., Sharma, M. V., Haque, M. A., & Simal-Gandara, J. (2023). Antifungal action and targeted mechanism of Bio fabricated zinc oxide (ZnO) nanoparticles against Ascochyta fabae. *Heliyon*, 9(9).
 27. Yassin, M. T., Al-Otibi, F. O., Al-Askar, A. A., & Elmaghrabi, M. M. (2023). Synergistic anticandidal effectiveness of greenly synthesized zinc oxide nanoparticles with antifungal agents against nosocomial candidal pathogens. *Microorganisms*, 11(8), 1957.
 28. Elshafie, H. S., Osman, A., El-Saber, M. M., Camele, I., & Abbas, E. (2023). Antifungal activity of green and chemically synthesized ZnO nanoparticles against Alternaria citri, the causal agent citrus black rot. *The Plant Pathology Journal*, 39(3), 265.
 29. Malandrakis, A. A., Kavroulakis, N., & Chrysikopoulos, C. V. (2022). Metal nanoparticles against fungicide resistance: alternatives or partners?. *Pest Management Science*, 78(10), 3953-3956.

-
30. Pal, G., Rai, P., & Pandey, A. (2019). Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles* (pp. 1-26). Elsevier.
 31. Kulkarni, A. G., De Britto, S., & Jogaiah, S. (2021). Economic considerations and limitations of green synthesis vs chemical synthesis of nanomaterials. In *Advances in nano-fertilizers and nano-pesticides in agriculture* (pp. 459-468). Woodhead Publishing.
 32. Parveen, K., Banse, V., & Ledwani, L. (2016, April). Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. In *AIP conference proceedings* (Vol. 1724, No. 1, p. 020048). AIP Publishing LLC.
 33. Villagrán, Z., Anaya-Esparza, L. M., Velázquez-Carriles, C. A., Silva-Jara, J. M., Ruvalcaba-Gómez, J. M., Aurora-Vigo, E. F., ... & Martínez-Esquivias, F. (2024). Plant-based extracts as reducing, capping, and stabilizing agents for the green synthesis of inorganic nanoparticles. *Resources*, 13(6), 70.
 34. Chaachouay, N., Azeroual, A., Bencherki, B., Douira, A., & Zidane, L. (2023). Various metabolites and or bioactive compounds from vegetables, and their use nanoparticles synthesis, and applications. In *Nanomaterials from Agricultural and Horticultural Products* (pp. 187-209). Singapore: Springer Nature Singapore.
 35. Patra, J. K., & Baek, K. H. (2014). Green nanobiotechnology: factors affecting synthesis and characterization techniques. *Journal of Nanomaterials*, 2014(1), 417305.
 36. Hussain, A. I., Rathore, H. A., Sattar, M. Z., Chatha, S. A., Sarker, S. D., & Gilani, A. H. (2014). Citrullus colocynthis (L.) Schrad (bitter apple fruit): A review of its phytochemistry, pharmacology, traditional uses and nutritional potential. *Journal of ethnopharmacology*, 155(1), 54-66.
 37. Rasool, S., Tayyeb, A., Raza, M. A., Ashfaq, H., Perveen, S., Kanwal, Z., ... & Alomar, S. Y. (2022). Citrullus colocynthis-mediated green synthesis of silver nanoparticles and their antiproliferative action against breast cancer cells and bactericidal roles against human pathogens. *Nanomaterials*, 12(21), 3781.
 38. Karunakaran, S., & Hari, R. (2022). Comparative antioxidant and anti-gout activities of Citrullus colocynthis loaded fruit silver nanoparticles with its ethanolic extract. *Avicenna journal of medical biotechnology*, 14(4), 303.
 39. Kiani, B. H., Ajmal, Q., Akhtar, N., Haq, I. U., Abdel-Maksoud, M. A., Malik, A., ... & Ullah, N. (2023). Biogenic synthesis of zinc oxide nanoparticles using Citrullus colocynthis for potential biomedical applications. *Plants*, 12(2), 362.
 40. Wolfson, A., Dlugy, C., & Shotland, Y. (2007). Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities. *Environmental Chemistry Letters*, 5(2), 67-71.
 41. Cristino, A. F., Matias, I. A., Bastos, D. E., Galhano dos Santos, R., Ribeiro, A. P., & Martins, L. M. (2020). Glycerol role in nano oxides synthesis and catalysis. *Catalysts*, 10(12), 1406.
 42. Magaldi, S., Mata-Essayag, S., De Capriles, C. H., Pérez, C., Colella, M. T., Olaizola, C., & Ontiveros, Y. (2004). Well diffusion for antifungal susceptibility testing. *International journal of infectious diseases*, 8(1), 39-45.
 43. Tran, H. M., Le, D. H., Nguyen, V. A. T., Vu, T. X., Thanh, N. T. K., Giang, D. H., ... & Tran, V. T. (2022). Penicillium digitatum as a model fungus for

detecting antifungal activity of botanicals: an evaluation on Vietnamese medicinal plant extracts. *Journal of Fungi*, 8(9), 956.

44. Youssef, O., Masri, S. A., Youssef, H., & Nehlawi, A. (2012). Investigation for Fungi That Produce Mycotoxins in Vegetative Forage. *Persian Gulf Crop Protec*, 2(2), 70-76.
45. Akinsemolu, A. A., & Onyeaka, H. N. (2024). Microorganisms associated with food spoilage and foodborne diseases. In *Food safety and quality in the global south* (pp. 489-531). Singapore: Springer Nature Singapore.