تقدير الفينولات الكلية في أوراق إكليل الجبل و فعاليتها كمضادات أكسدة في سمن الغنم

إعداد المهندسة: خولة السلامة الرجب – إجازة في الهندسة الزراعية قسم علوم الأغذية
طالبة دكتوراه في قسم علوم الأغذية ، كلية الزراعة، جامعة الفرات
إشراف :د. نها العلي : عضو هيئة تدريسية في قسم علوم الأغذية – كلية الزراعة – جامعة الفرات.
أ. د. رياض الخرابة: عضو هيئة تدريسية في قسم الإنتاج الحيواني – كلية الزراعة – جامعة الفرات.

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تقدير محتوى الفينولات الكلية لأوراق إكليل الجبل المستخلصة بالإيثانول 100٪ وقياس فعاليتها كمضادات للأكسدة باستخدام المقياس الكمي الطيفي (pectrophotometer). بلغ متوسط محتوى أوراق إكليل الجبل (5.8 ملغ جاليك / غ وزن جاف)،أظهر المستخلص فعالية عالية كمضاد أكسدة طبيعي بقيمة بلغت (82.18%) مقارنة مع مضاد الأكسدة الصناعيBHT (90.09%). تمت إضافة هذا المستخلص إلى سمن الغنم المصنع محلياً بتراكيز(200 ، 400 ،600 ppm)، لمقارنة فعاليته في اطالة العمر الافتراضي للسمن مع فعالية مضاد الأكسدة الصناعيBHT الذي أضيف إلى السمن بتركيز 200ppm. خزنت عينات السمن على درجة حرارة الغرفة بعيداً عن الضوء وأجريت الاختبارات بعد (0، 6، 12، 18) أشهر. أظهرت النتائج تأثيراً معنوياً لإضافة مستخلص أوراق إكليل الجبل عند مستوى ثقة ($p\leq0.01$) في إطالة العمر الافتراضي لسمن الغنم حيث أدت إضافته بالتراكيز (400 ,600 ppm) على التوالي، إلى خفض رقم البيروكسيد لتبلغ قيمه (5.8، 6.5 ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم)،كما انخفضت النسبة المئوية للحموضة الى (0.39 ،0.33 ، %) 0.35 عند إضافته بتراكيز (600,400,200 ppm) على التوالي، كما انخفض رقم حمض الثيوباربيوتريك (TBA) الى (0.14، 0.1 ، 0.095 ميكرو مول مالون داي الدهيد/غ دسم) عند إضافته بتراكيز (600,400,200 ppm) على التوالي بعد مرور 18 شهراً على تخزينه .

الكلمات المفتاحية : إكليل الجبل، الفينولات الكلية ، مضادات الأكسدة، رقم البيروكسيد، حمض الثيوباربيوتريك،

Estimation of total phenols in rosemary leaves and their effectiveness as antioxidants in sheep ghee

Abstract

This study aimed to estimate the total phenolic content of Rosmarinus officinalis leaves extracted with 100% ethanol and measure their antioxidant activity using a spectrophotometer. The average content of rosemary leaves was (5.8 mg gallic / g dry weight), the extract showed high activity as a natural antioxidant with a value of (82.18%) compared to the synthetic antioxidant BHT (90.09%).This extract was added to the locally manufactured sheep ghee at concentrations (200, 400, 600 ppm), to compare its effectiveness in extending the shelf life of the ghee with the effectiveness of the industrial antioxidant BHT, which was added to the ghee at a concentration of 200 ppm. The margarine samples were stored at room temperature, away from light, and the tests were conducted after (0, 6, 12, and 18) months. The results showed a significant effect of adding Rosmarinus officinalis leaf extract at a level of confidence ($p \leq 0.01$) in extending the shelf life of sheep ghee, as adding it at concentrations (600, 400 ppm), respectively, reduced the peroxide number to (5.8, 6.5 mequivalent peroxide / kg of fat), and the percentage of acidity decreased to (0.39, 0.33, 0.35%) when it was added at concentrations of (600,400,200 ppm), respectively, and the number of theobarbutyric acid (TBA) decreased to (0.14, 0.1, 0.095 micromol malondialdehyde / g). fat) when added at concentrations (600,400,200 ppm) respectively after 18 months of storage.

Keywords: Rosmarinus officinalis ,Total Phenols, Natural Antioxidants, Peroxide value, Theobarbutyric Acid.

المقدمة Introduction:

السمن هو دهن الحليب اللامائي ويدعى أيضاً (دهن الزبدة المصفى أو زيت الزبدة) عادة ما يتم تحضيره من حليب الأبقار أو حليب الأغنام ، يتفوق على الدهون الأخرى بشكل رئيسي بوجود أحماض دهنية قصيرة السلسلة حاملة لأربع فيتامينات قابلة للذوبان في الدهون(A, D, E, K) ، ووجود الأحماض الدهنية الأساسية مثل Linoleic acid ، Arachidonic acid [1] ، يحتوي على ما لا يقل عن 99.5٪ دهن، وهو أكثر مكونات الحليب قيمة غذائية، على الرغم من أنه يحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية المشبعة (65%) إلا أنه يتمتع بفترة صلاحية أقل الزيوت النباتية وذلك بسبب انخفاض محتواه من مضادات الأكسدة ، لذلك فهو يخضع للتزنخ التأكسدي أثناء التخزين[2] مما يؤدي الى تغير لونه ونكهته وقيمته الغذائية. مما ينتج عنه خسارة اقتصادية وصحية كبيرة بسبب فقدان جودة المنتج وتشكل المواد الضارة بصحة المستهلك [3].

يعتمد مدى التزنخ بشكل أساسي على درجة حرارة التخزين و وجود الأكسجين الهوائي في العبوة حيث يؤدي التزنخ التأكسدي إلى تدهور القيمة الغذائية و المواصفات الحسية للسمن مما يؤثر على قبولها العام من قبل المستهلك ويقلل من العمر الافتراضي للمنتج [4]؛[5].

الأكسدة تفاعل كيميائي ينقل الهيدروجين أو الإلكترونات من المادة إلى العامل المؤكسد، الأمر الذي ينتج عنه توليد الجذور الحرة التي تتسبب في إحداث تغييرات هيكلية وظيفية في الجزيئات الحيوية الداخلة في تركيبه ، تعد الأكسدة مشكلة رئيسة في تخزين منتجات الألبان التي تحتوي على الدهون وخاصة الأحماض الدهنية غير المشبعة ،حيث يمكن أن تؤدي الى تغييرات في اللون والطعم وظهور نكهات متزنخة ، وتعتبر أكسدة الدهون من أكثر التغيرات غير المرغوبة التي تطر أ على الأغذية ، وذلك بخفض نسبة الأحماض الدسمة الأساسية وتشكل الألدهيدات والكيتونات والتي تكون مسؤولة عن إكساب المواد الدسمة الرائحة المتزنخة غير المرغوب فيها و خفض القيمة الغذائية للمنتج وبالتالي انخفاض قبول المستهلك [6] .

تحدث تفاعلات الأكسدة بآليات مختلفة تبدأ بتشكيل الجذور الحرّة وتنتهي بتشكيل مركبات الانشطار الثانوية من المادة [7]. أثبتت عديد من الدراسات وجود علاقة طردية بين نسبة الدهون المؤكسدة والآثار الصحية السلبية حيث يسبب الأثر التراكمي لاستهلاك الدهون المؤكسدة أمراض القلب و السرطان والشيخوخة المبكرة لدى الانسان [8] ، لذلك أصبح استخدام مضادات الأكسدة التي تلعب دوراً فاعلاً في منع أكسدة الدهون أو الجزيئات الأخرى ضرورة ملحة بهدف الحد من شدة الأضرار التي تسببها نواتج الأكسدة من خلال قدرتها على كسح الجذور الحرة، وخلب المعادن، والتآزر مع مضادات الأكسدة الأخرى لزيادة ثباتية الدهون ضد الأكسدة [9].

تم استخدام بعض مضادات الأكسدة الصناعية على نطاق واسع بهدف إطالة العمر الافتراضي للمادة الغذائية كبروبيل جالات (PG) ، بيوتيل هيدروكسي انيسول (BHA) ، بوتيل هيدروكينون ثلاثي (TBHQ) وبوتيل هيدروكسي تولوين (BHT) [10]؛ [11].

على الرغم من استخدام مضادات الأكسدة الصناعية بتراكيز منخفضة فقد بقي استخدامها محدودًا في العديد من البلدان بسبب أضرارها المحتملة على صحة الإنسان والبيئة ، مما دفع الباحثين في مجال علوم الأغذية و حفظها إلى دراسة امكانية استخدام مضادات أكسدة من مصادر طبيعية كالنباتات الطبية و العطرية [12] .

إكليل الجبل *Rosmarinus officinalis* هو نبات معمر عطري من جنس *Rosmarinus* ، ينتمي تصنيفياً إلى الفصيلة الشفوية عائلة *Lamiaceae* [13] ، ويعتبر من أهم النباتات العطرية التي تم استخدام مستخلص أوراقها كمادة حافظة للمادة الغذائية [14] نظراً لخصائصه المضادة للأكسدة و التي تعود الى تركيبه الكيميائي الغني بالمركبات الفينولية [15]، إذ وجد[16] ،خلال دراسته للتركيب الكيميائي لمستخلص أوراق وأزهار إكليل الجبل احتوائه على عدد من المركبات الفينولية التي تعد بمثابة مضادات أكسدة طبيعية، وبخاصة Caffeic acid, carnosic acid, carnosol, gluginic acid, rosmarinic acid, flavonoids, and rosmanol .

حيث يعد من أحد مضادات الأكسدة القوية التي لها تأثير في تثبيط بيروكسيدات الدهون وإزالة الجذور الحرة[17] ،كما وجد [18] أن إضافة المستخلص الكحولي لأوراق إكليل

الجبل بتركيز 2000 ppm قد أدى الى الحد من التدهور التأكسدي لزيت فول الصويا خلال التخزين، علاوة على ذلك تم استخدام المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل كمضاد طبيعي للأكسدة في منتجات الألبان الدهنية نظرا لقدرته على الحد من شدة تفاعلات أكسدة الدهون وتحللها المائي مما أدى الى إطالة العمر الافتراضي لهذه المنتجات [19].

هدف البحث:

1- تقدير محتوى الفينولات الكلية للمستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل وقياس فعاليتها كمضادات أكسدة طبيعية.

2- دراسة تأثير إضافة المستخلص الكحولي لأوراق اكليل الجبل بتراكيز مختلفة في اطالة العمر الافتراضي لسمن الغنم تحت ظروف التخزين على درجة حرارة الغرفة ومقارنته مع تأثير مضاد الأكسدة الصناعيBHT .

مواد وطرائق البحث:

1 – تجهيز المادة النباتية:

أخذت أوراق إكليل الجبل وهي خضراء من الشجيرات المزروعة في كلية الزراعة بدير الزور، غسلت جيدا بالماء المقطر و جففت بالهواء في الظل على درجة حرارة الغرفة، ثم طحنت باستخدام مطحنة كهربائية للحصول على مسحوق ناعم، وحفظت في أكياس من البولي ايتلين في مكان جاف ومظلم لحين الاستخلاص.

2- تحضير المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل: وفق[20] .

3- تقدير المركبات الفينولية الكلية:Total phenolic compounds (TPC).

تم قياس تركيز الفينولات الكلية TPC في المستخلص النباتي باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية باستخدام جهاز Spectrophotometer من النوع (BK-UV1900)، استنادًا إلى تفاعل (الأكسدة / الاختزال) اللوني على النحو الموصوف من قبل [21] باستخدام كاشف فولين سيوكاليتو.

4- تقدير فعالية المستخلصات كمضادات أكسدة: Radical scavenging activity:(RSA)

تم قياس قدرة مستخلص أوراق نبات إكليل الجبل كمضاد للأكسدة (قدرته على التبرع بالإلكترون) وفقًا لطريقة [22] عن طريق ارجاع محلول (DPPH) ثنائي فينيل بيريل هيدرازيل ذو اللون الأرجواني الذي يعتبر جذراً حراً ثابتاً ويقبل الإلكترون أو جذري الهيدروجين ليصبح جزيئاً مستقرًا[23] قيست الامتصاصية بواسطة مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية باستخدام جهاز Spectrophotometer من النوع (BK-UV1900)على طول موجة 517 نانومتر، وتم التعبير عن النشاط المضاد للأكسدة وفقاً للمعادلة التالية :

%للنشاط المضاد للأكسدة =(100*(a-à/a) .

حيث a: امتصاصية العينة، à: امتصاصية الشاهد.

5- تحضير عينات السمن :

تم أخذ عينات سمن الغنم المصنعة محلياً في ريف دير الزور (قرية الشميطية) في شهر نيسان للعام 2020 وتعبئتها في عبوات من البولي إيتلين سعة 100مل حيث كانت العبوات عاتمة و ذات غطاء محكم لمنع حدوث الأكسدة الضوئية. تم إضافة تراكيز متدرجة (200 -400-600) ppm من المستخلص الكحولي المكثف لأوراق إكليل الجبل إلى عينات سمن الغنم ، كما تمت اضافة مركب BHT (بيوتيل هيدروكسي تولوين) بتركيز200 ppm إلى عينة سمن أخرى علماً أن هذا التركيز هو الحد الأعلى المسموح دولياً بإضافته الى الاغذية، تم اجراء الاختبارات على عينة من سمن الغنم بدون أي اضافة كشاهد.

6- تخزين عينات السمن:

تم إجراء الاختبارات الكيميائية والبيوكيميائية بعد تصنيع سمن الغنم مباشرة و بعد تخزينها على درجة حرارة الغرفة لمدة (0 - 6-12-18)أشهر على التوالي، تم التخزين إجراء الاختبارات في مخابر علوم الأغذية في كلية الزراعة بدير الزور بجامعة الفرات

7- تقدير رقم البيروكسيد:[24].

8- تقدير النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة: (FFA %) وفق[25].

9- تقدير حمض الثيوباربيوتريك (TBA): وفق[26].

تم قياس شدة اللون الناتج باستخدام جهاز Spectrophotometer من النوع (BK-UV1900)على طول موجة 532 نانومتر ومن ثم حساب قيمة حمض الثيوباربيتوريك TBAعلى النحو التالي:

$$TBA\ (\mu mol\ /\ g) = 0.415B$$

حيث B : قراءة الامتصاصية عند 532 نانومتر و0.415 مقدار ثابت مكافئ لمركب مالون داي ألدهيد.

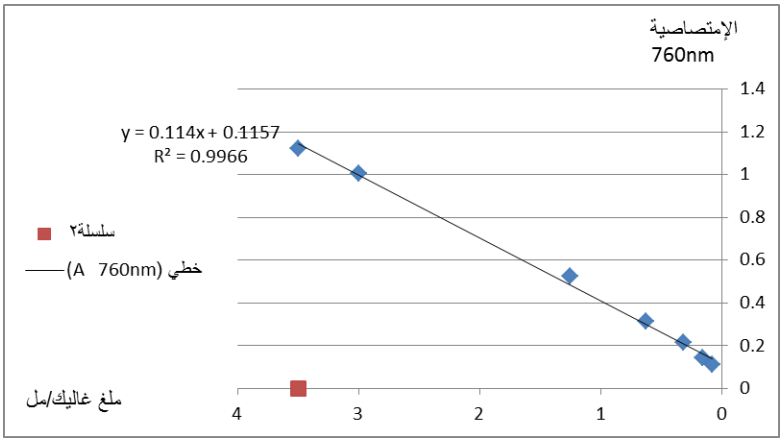
10- التحليل الإحصائي:

تمَّ إجراء التحليل الاحصائي باستخدام التصميم العشوائي الكامل بواقع ثلاثة مكرّرات لكلّ اختبار، وإجراء تحليل التباين باستخدام برنامج Genstat v12 لحساب قيمة أقل فرق معنوي (L.S.D) عند مستوى معنوية 0.01 .

النتائج والمناقشة Results and Discussion :

1- محتوى المركبات الفينولية:

يعزى النشاط المضاد للأكسدة في المستخلصات النباتية بشكل رئيسي للمحتوى الكلي للمركبات الفينولية في النبات [27] ، حيث تعتبر الفينولات من أكثر المكونات النباتية فعالية كمضادات للأكسدة وذلك عن طريق الكسح أو القدرة على التبرع بالإلكترون و منع تكوين أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، وهذا يعود الى خصائص الأكسدة والارجاع لديها والتي تمكنها من امتصاص وتحييد الجذور الحرة أو البيروكسيدات المتشكلة [28]. تظهر نتائج الاختبار اللوني باستخدام كاشف فولين سيوكاليتو والمحسوبة على أساس حمض الغاليك من خلال معادلة المنحنى القياسي (1) إلى احتواء المستخلص الكحولي للأوراق الجافة لإكليل الجبل على المركبات الفينولية وهذا ما اتفق مع[29] حيث بلغ متوسط محتوى أوراق كل منها (5.8 ملغ جاليك / غ وزن جاف).



شكل (1). منحنى قياسي للعلاقة بين تراكيز حمض الغاليك والامتصاصية

2- فعالية المستخلصات كمضادات أكسدة Radical scavenging activity (RSA):

تظهر نتائج قياس فعالية تضاد الأكسدة (RSA) من خلال التفاعل مع ال DPPH إلى أن مكونات المستخلص الكحولي المأخوذ من أوراق إكليل الجبل كانت قادرة على إزالة الجذور الحرة عبر آليات التبرع بالإلكترون أو الهيدروجين وبالتالي منع بدء التفاعلات المتسلسلة للجذور الحرة الضارة [30].

أظهر مستخلص أوراق إكليل الجبل فعالية عالية كمضاد للأكسدة بقيمة بلغت (82.18%) وذلك مقارنة مع فعالية مضاد الأكسدة الصناعي BHT (90.09%)، يعزى هذا الى كمية الفينولات الكلية الداخلة في تركيب المستخلص الكحولي لأوراق اكليل الجبل [31]؛ [32]، ويعود النشاط المضاد للأكسدة إلى وجود الأحماض الفينولية مثل Caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid, and rhizomanoic acid

والتي تنتشر على نطاق واسع في المملكة النباتية ،حيث تحتوي على مجموعات الهيدروكسيل التي لديها نشاط مضاد للأكسدة ضد جذور البيروكسيل ، كما أن التنوع الهيكلي الكبير للمركبات الفينولية يؤدي الى اختلاف نشاط مضادات الأكسدة لذلك تختلف الفعالية المضادة للأكسدة اختلافًا كبيرًا من نبات إلى آخر يكون فيها محتوى الفينولات متماثل، وكذلك فإن نوع وقطبية المذيب المستخدم في الاستخلاص يكون له دور كبير في الفعالية المضادة للأكسدة حتى في نفس النوع من النباتات [33] من جهة

أخرى وجد [34] أن القدرة المضادة للأكسدة للمواد النباتية لا تعتمد فقط على محتوى وتركيب الفينولات ، ولكن أيضًا على محتويات النبات من مضادات الأكسدة الأخرى وقد يكون هناك تآزر أو تنافر بين هذه المركبات النشطة على اختلاف أنواعها مثل Glucoside, carnosic acid, ursolic acid, carnosol, luteolin, triterpene .[35]

3- تقدير رقم البيروكسيد :

يعتبر رقم البيروكسيد من أكثر الطرق المستخدمة لتحديد درجة الأكسدة أو ما يعرف بدرجة التزنخ التأكسدي التي تعرضت له المادة الدهنية بسبب تفاعلات الأكسدة الذاتية (Autoxidation) وهي الآلية الأكثر شيوعاً التي تقود إلى حدوث التزنخ الأوكسيدي الذي يعرف بأنه التفاعل الذاتي لأوكسجين الغلاف الجوي مع المادة الدهنية مؤدياً لتشكل الحموض الدهنية الحرة غير المشبعة التي تُعد الركيزة الأساسية لحدوث التدهور التأكسدي للمادة الدهنية نظرا لقابليتها للأكسدة بسرعة أكبر مقارنة بالحموض الدهنية المشبعة [36].

جدول(1) تقدير رقم البيروكسيد (ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم) في سمن الغنم المخزن لمدة 18 شهراً

المعاملات	التراكيز ppm	بداية التجربة	بعد 6 أشهر	بعد 12 شهر	بعد 18 شهر
الشاهد	0	0.57 ± 0.0.052	6.13 ± 0.321 ^{b}	29.72 ± 0.240 ^{c}	164.67 ± 1.528
BHT	200	0.55 ± 0.045 ^{a}	1.97 ± 0.058 ^{b}	2.50 ± 0.100 ^{c}	5.57 ± 0.153 ^{d}
اكليل الجبل	200	0.53 ± 0.017 ^{a}	4.07 ± 0.058 ^{c}	2.24 ± 0.001 ^{b}	11.43 ± 0.551 ^{d}
اكليل الجبل	400	0.50 ± 0.006 ^{a}	3.10 ± 0.100 ^{c}	2.24 ± 0.005 ^{b}	5.83 ± 0.208 ^{d}
اكليل الجبل	600	0.52 ± 0.006 ^{a}	2.13 ± 0.153 ^{b}	5.89 ± 0.006 ^{c}	6.53 ± 0.252 ^{d}

المعاملات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن السطر ليس بينها فروقات معنوية وفق اختبار أقل فرق معنوي LSD عند مستوى 1%.

لوحظ من الجدول (1) وجود تأثير معنوي عند مستوى ثقة $p\leq0.01$ لإضافة مضاد الاكسدة الصناعي والمستخلصات النباتية في قيم رقم البيروكسيد في المعاملات المدروسة جميعها عند تخزينها على درجة حرارة الغرفة، والذي يعد مؤشراً لتحديد درجة الأكسدة التي تعرضت لها المادة الدسمة إذ يظهر الجدول وجود فروق معنوية في قيم البيروكسيد عند مستوى ثقة$p\leq0.01$ بين عينة الشاهد (بدون إضافة) وباقي المعاملات المدروسة في بداية فترة التخزين، حيث تظهر النتائج ارتفاعاً معنوياً في قيم البيروكسيد للمعاملات المدروسة كافة مع زيادة فترة التخزين الأمر الذي يؤكد التأثير المعنوي لإضافة مضاد الأكسدة الصناعي وإضافة المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل في الحد من شدة تفاعلات الأكسدة الذاتية التي تتعرض لها سمن الغنم عند تخزينها لمدة 18 شهراً على درجة حرارة الغرفة ، وهذا يتفق مع [30] الذين أثبتوا ارتفاع قيم البيروكسيد في السمن الحيواني مع زيادة فترة التخزين. سجلت عينة الشاهد (بدون إضافة) أعلى ارتفاع في قيم البيروكسيد بعد مرور 18 شهراً من التخزين على درجة حرارة الغرفة بقيمة بلغت(164.67 ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم) وذلك يعود لشدة تفاعلات الأكسدة الذاتية للدهون وتحللها المائي في منتجات الألبان الدهنية خلال التخزين مما يؤدي الى تقليص العمر الافتراضي لها [19] في حين بلغت أدنى قيمة للبيروكسيد في المعاملة (BHT) (5.57 ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم)، تلتها في المعاملة (اكليل الجبل 400) حيث لم تتجاوز (5.83 ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم)، ومن ثم في المعاملات (اكليل الجبل بتركيز 600 واكليل الجبل 200) حيث كانت قيم البيروكسيد على التوالي (6.53، 11.43 ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم) بعد التخزين لمدة 18 شهراً، وهذا ما توافق مع [37] حيث أكد تأثير المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل كمضاد أكسدة طبيعي له القدرة على تثبيط عمليات الأكسدة الذاتية للسمن أثناء التخزين، ويعود ذلك إلى تأثير مضادات الأكسدة الموجودة في أوراق نبات إكليل الجبل والتي تتألف في معظمها من Rosmanic acid, rosmanol, carnosic acid

بما تحمله من مجموعات الهيدروكسيل و الميثوكسيل الفعالة أو الكربوكسيل بما تقدمه من بروتونات للجذور الحرة وبذلك توقف سلسلة تفاعلات الأكسدة [38]، كما يعد

rosmanol أحد أهم مضادات الأكسدة القوية التي لها تأثير في تثبيط بيروكسيدات الدهون و إزالة الجذور الحرة [17] .

4- تقدير النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة: (FFA %):

يعبر هذا الرقم عن محتوى المادة الدسمة من الأحماض الدسمة الحرة، وهو مؤشر هام لتحديد صلاحية المادة الدسمة، لوحظ من الجدول (2) وجود تأثير معنوي عند مستوى ثقة $p\leq0.01$ عند التخزين على درجة حرارة الغرفة لفترات زمنية مختلفة على النسبة المئوية للحموضة في عينة الشاهد(بدون اضافة) مقارنة بالعينات التي أضيف لها مضاد الاكسدة الصناعي والمستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل في بداية التخزين في حين ارتفعت النسبة المئوية للحموضة في عينة الشاهد (بدون إضافة) ارتفاعاً معنوياً في نهاية فترة التخزين لتصل إلى (0.99%)، وهذا يتفق مع [39] حيث أكدوا أن السمن البلدي المصنع بالطرق التقليدية يحتوي على نسبة من الرطوبة تختلف حسب كفاءة عملية التصنيع مما يؤدي إلى حدوث ارتفاع في نسبة الأحماض الدهنية الحرة عند التخزين في ظل تعرضه للهواء والحرارة أثناء التخزين.

جدول(2) تقدير النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة % كحمض الأوليك في سمن الغنم المخزن لمدة 18 شهراً

المعاملات	التركيز ppm	بداية التجربة	بعد 6 أشهر	بعد 12 شهر	بعد 18 شهر
الشاهد	0	0.42 ± 0.001 ^{a}	0.44 ± 0.010 ^{a}	0.45 ± 0.015 ^{a}	0.99 ± 0.106 ^{b}
BHT	200	0.42 ± 0.006 ^{b}	0.34 ± 0.001 ^{a}	0.33 ± 0.006 ^{a}	0.31 ± 0.025 ^{a}
اكليل الجبل	200	0.42 ± 0.006 ^{b}	0.40 ± 0.003 ^{b}	0.33 ± 0.011 ^{a}	0.39 ± 0.025 ^{b}
اكليل الجبل	400	0.42 ± 0.006 ^{b}	0.34 ± 0.001 ^{ab}	0.31 ± 0.010 ^{a}	0.34 ± 0.055 ^{ab}
اكليل الجبل	600	0.43 ± 0.006 ^{b}	0.34 ± 0.001 ^{a}	0.34 ± 0.003 ^{a}	0.34 ± 0.031 ^{a}

المعاملات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن السطر ليس بينها فروقات معنوية وفق اختبار أقل فرق معنوي LSD عند مستوى 1%.

مما يؤدي الى حدوث تفاعلات أكسدة الدهون والتحلل المائي في السمن أثناء التخزين وهذا ما يتفق مع [40]، بينما انخفضت الى (0.31 %) في عينة السمن التي أضيف لها مضاد الأكسدة الصناعي BHT ، كما أنها انخفضت في عينات السمن التي أضيف

لها مستخلصات إكليل الجبل بالتراكيز(200، 400، PPM600) الى (0.34%) 0.34,0.39,حيث يظهر تأثير المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل في تقليل التحلل الذاتي للسمن، وذلك لاحتوائه على مركبات فينولية فعاليتها عالية كمضادات أكسدة هذا ما اكده [15] حيث أن التركيب الكيميائي لمستخلص أوراق إكليل الجبل غني بالمركبات الفينولية التي لها خصائص مضادة للأكسدة ، والتي لها دور جيد في التقليل من تفكك بنية الجلسريدات الثلاثية التي تشكل الوحدة الأساسية في تركيب المادة الدسمة أثناء المعاملات الحرارية والتخزين الطويل [41].

5- تقدير حمض الثيوباربيوتريك (TBA):

يؤخذ هذا الاختبار كمؤشر لتقييم تغيرات الأكسدة في الدهون أثناء التخزين ، حيث يعتبر تعين حمض الثيوباربيوتريك (TBA) مؤشر لقياس كمية المركبات الثانوية الناتجة عن التزنخ الأوكسيدي حيث تتفكك البيروكسيدات الناتجة عن الأكسدة الأولية للدهون تدريجياً أثناء عملية الأكسدة الى مركبات ذات وزن جزيئي منخفض من بين هذه المركبات مركب مالون داي ألدهيد مما يؤثر على شدة اللون الوردي الناتج عن تفاعل مادة TBA مع مركب مالون داي ألدهيد (malonaldehyde) في الدهون المخزنة ، والذي يتم قياسه بواسطة اختبار(TBA) [42].

جدول 3 تقدير حمض الثيوباربيوترك (ميكرومول مالون داي الدهيد/ غ دسم) في سمن الغنم المخزن لمدة 18شهراً

المعاملات	التراكيز ppm	بداية التجربة	بعد 6 أشهر	بعد 12 شهر	بعد 18 شهر
الشاهد	0	0.34 ± 0.001 ^{a}	0.29 ± 0.002 ^{a}	0.69 ± 0.002 ^{b}	0.89 ± 0.049 ^{c}
BHT	200	0.16 ± 0.001 ^{c}	0.15 ± 0.002 ^{c}	0.02 ± 0.000 ^{a}	0.07 ± 0.005 ^{b}
اكليل الجبل	200	0.32 ± 0.001 ^{d}	0.18 ± 0.001 ^{c}	0.04± 0.000 ^{a}	0.015 ± 0.009 ^{b}
اكليل الجبل	400	0.38 ± 0.001 ^{d}	0.19 ± 0.002 ^{c}	0.03 ± 0.000 ^{a}	0.11 ± 0.007 ^{b}
اكليل الجبل	600	0.47 ± 0.001 ^{d}	0.19 ± 0.002 ^{c}	0.03 ± 0.000 ^{a}	0.010 ± 0.007 ^{b}

المعاملات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن السطر ليس بينها فروقات معنوية وفق اختبار أقل فرق معنوي LSD عند مستوى 1%.

لوحظ من الجدول (3) وجود تأثير معنوي عند مستوى ثقة $p\leq0.01$ لإضافة مضاد الاكسدة الصناعي والمستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل في حمض الثيوباربيوتريك (TBA) في المعاملات المدروسة جميعها عند تخزينها على درجة حرارة الغرفة، والذي يُعد مؤشراً لتحديد درجة الأكسدة التي تعرضت لها المادة الدسمة إذ يظهر الجدول وجود فروق معنوية ذات دلالة إحصائية في قيم حمض الثيوباربيوتريك (TBA)عند مستوى ثقة $p\leq0.01$ بين عينة الشاهد (بدون اضافة) وبقية المعاملات المدروسة في بداية فترة التخزين ،حيث تُظهر النتائج ارتفاعاً معنوياً في حمض الثيوباربيوتريك (TBA) في عينة الشاهد (بدون إضافة) الأمر الذي يُؤكد التأثير المعنوي لإضافة مضاد الأكسدة الصناعي وإضافة المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل في درجة الأكسدة التي تتعرض لها سمن الغنم عند تخزينها لمدة 18 شهراً على درجة حرارة الغرفة ، حيث سُجلت عينة الشاهد(بدون إضافة) أعلى قيمة حيث بلغت(0.89 µmol / g) وذلك يعود الى تفكك البيروكسيدات الناتجة عن تفاعلات أكسدة الدهون وتحللها المائي في المنتجات الدهنية خلال التخزين مما يؤدي إلى تشكل عدد كبير من المركبات التي تشكل منتجات الأكسدة الثانوية مثل الكيتونات والكحولات والفحوم الهيدروجينية والأحماض الهيدروكسيلية والألدهيدات حيث يشكل مركب مالون داي الدهيد أهم االألدهيدات المتشكلة [43] بينما انخفضت قيمة حمض الثيوباربيوتريك (TBA) في العينة التي أضيف لها مضاد الأكسدة الصناعي (BHT) الى(0.07µmol / g)، كذلك في العينة (اكليل الجبل "600) (0.010 µmol / g) ، كذلك في عينة (اكليل الجبل"200) (0.015 µmol / g) تليها (اكليل الجبل 400) حيث انخفضت الى (0.11 µmol / g) بعد التخزين لمدة 18 شهراً على درجة حرارة الغرفة ، حيث تعمل المركبات الفينولية دور الهيدروجين أو المانحين الإلكترونيين لخليط التفاعل وبالتالي ينخفض تكوين بيروكسيدات الهيدروجين مما يؤدي الى انخفاض معدل تكوين النواتج الثانوية للأكسدة وذلك عن طريق إضافة مضادات الأكسدة الصناعية ومركباتها الرئيسية أو مضادات الأكسدة الطبيعية [44]وهذا ما توافق[37] حيث أشاروا إلى تأثير المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل كمضاد أكسدة طبيعي له القدرة على تثبيط أكسدة السمن أثناء التخزين وتقليل نواتج

الأكسدة الثانوية وكذلك مع [18] الذين أكدوا أن إضافة المستخلص الكحولي لأوراق إكليل الجبل أدت الى الحد من التدهور الأوكسيدي لزيت فول الصويا المخزن .

الاستنتاجات

1- أظهرت النتائج تأثيراً معنوياً ($p\leq0.01$) لمستخلص أوراق اكليل الجبل في تحسين بعض مواصفات الجودة لسمن الغنم وإطالة العمر الافتراضي لها تحت ظروف التخزين على درجة حرارة الغرفة.

2-أدت معاملة سمن الغنم بمستخلص إكليل الجبل بالتراكيز(600,400 ppm) إلى الحد من شدة عمليات الأكسدة الذاتية حيث لم تتجاوز قيم رقم البيروكسيد(5.8، 6.5 ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم)على التوالي وهي مقاربة لقيمة رقم البيروكسيد في معاملة مضاد الأكسدة الصناعي(BHT) التي لم تتجاوز(5.5 ميلي مكافئ بيروكسيد /كغ دسم) بعد مرور 18 شهرا على تخزينها على درجة حرارة الغرفة .

3- أدت معاملة سمن الغنم بمستخلص إكليل الجبل بالتراكيز(600,400,200 ppm) إلى الحد من شدة عمليات الأكسدة الذاتية لسمن الغنم حيث انخفضت النسبة المئوية للحموض الدسمة الحرة من(0.42، 0.42 ،0.43 %) على التوالي في بداية فترة التخزين إلى (0.39 ،0.34، 0.34 %) على التوالي بعد مرور 18 شهرا على تخزينها على درجة حرارة الغرفة .

4- أظهرت معاملة سمن الغنم بمستخلص إكليل الجبل بالتراكيز(600,400,200 ppm) انخفاضاً معنوياً بقيم حمض الثيوباربيوتريك (TBA) من (0.32، 0.47, 0.38 ميكرو مول مالون داي الدهيد/غ دسم) على التوالي في بداية فترة التخزين الى (0.015، 0.11 ، 0.01 ميكرو مول مالون داي الدهيد/غ دسم) على التوالي بعد مرور 18 شهراً على تخزينها على درجة حرارة الغرفة.

التوصيات و المقترحات:

1- يوصى بإضافة مستخلصات أوراق اكليل الجبل كمضادات أكسدة طبيعية لمنتجات للألبان الدهنية بديلاً عن المضادات الصناعية.

2- إجراء المزيد من الدراسات حول إمكانية استخدام مستخلصات أوراق بعض النباتات الطبية مثل (اكليل الجبل، الزعتر البري، المليسة، البردقوش) كمضادات أكسدة طبيعية واعتماد استخدامها في مجال الصناعات الغذائية.

المراجع References

1-Hazra, T and Parmar, P.2014- Natural antioxidant use in ghee. **Journal of Research and Technology**. 2014, 2, 101-105.

2-Pawar, N.,Arora,S.,Bijoy,RR.,Wadhwa,B.K. 2012-The effect of Asparagus racemosus (Shatavari) extract on oxidative stability of ghee, inrelation to added natural and synthetic antioxidant. **Int J Dairy Technol**. 65(2):293- 299.

3-Kanner J .2007-Dietary advanced lipid oxidation end products are risk factors to human health. **Mol Nutr Food Res** 51:1094-1101

4-Choe,E.,Min,D.B. 2006-Mechanisms and factors for lipid oxidation. **Compreh Rev Food Sci**. ;5:169-186.

5-Shende, S. ,Patel,S., Arora,S.,Sharma,V. 2014-Oxidative stability of ghee incorporated with clove extracts and BHA at elevated temperatures. **Int J Food Prop**.17:1599-1611

6- Filip, V ., Hrádkovál and J. Šmidrkal . 2009- Antioxidants in Margarine Emulsions. Department of Dairy and Fat Technology. **Czech J. Food Sci**. Vol. 27, 2009, Special Issue

7-Kohen, R and Nyska, A. 2002-Oxidation of biological systems: oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions, and methods for their quantification. **Society Toxicol Pathol** 2002;30:620-50.

8-Pukalskas,A.,Van-Beek,A.T.,De-Waard,P. 2005-Development of a triple hyphenated HPLC radical scavenging

detection-DAD-SPE-NMR system for the rapid identification of antioxidants in complex plant extracts. **J Chromatogr** A. 2005;1074:81-88.

9-Yemis,O.,Bakkalbasi, E., Artik, N. 2008-Antioxidantive activities of grape (Vitis vinifers) seed extracts obtained from different varieties grown in Turkey. Int. J. **Food Sci. Technol**., 43 (2008), pp. 154-159

10-Pitchaon,M.,Maitree,S.,Rungnaphar,P.2007-Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thaiindigenous plants. **Food Chem**. 100, 1409-1418.

11-Jo,S.C.,Nam,K.C.,Min,B.R., Ahn,D.U., Cho, S.H., Park, W.P.,Lee, S.C.2006- Antioxidant activity of Prunus mumeex tract incooked chicken breast meat. **Int. J. Food Sci. Technol**. 41, 15-19.

12-Yassari, S., Yasari, E. 2013-Effects of extract of Thompson orange peels on the stability of canola oil**. Int J Agric Sci.** 2013;5(4):450-454.

13- قبيسي ، حسان .(2004). معجم الأعشاب والنباتات الطبية . الطبعة السادسة .**دار الكتب العلمية** بيروت_ لبنان .

14-Nieto, G., Aspar Ros, G. And Castillo, J.2018-Antioxidant and Antimicrobial Properties of Rosemary (Rosmarinus officinalis, L.). **Medicines (Basel).** 2018 Sep; 5(3): 98.

15-Mour, A., Sruz, G., Franco, D., Dominguez, J. 2001-Natural antioxidant from residual sources. **Food Chem**.72:145-171.

16-Aziza,M.,Givernaud,T.,Chikhaoui-Khay,M. And Bennasser,L.2008- chemical composition and carrageenan extracted from Hypnea musciformis (Wulfen) Lamouroux harvested along the Atlantic coast of Morocco.

Scientific Research and Essay Vol. 2 (10), pp. 509-514.

17-Escuder, B., Torres, R., Lissi, E., Labbé, C. And Faini, F. 2002-Antioxidant Capacity of Abietanes from Sphacele Salviae.**Natural Product Letters**, 16, 277-281.

18- سليم ، شادن ؛ الحاج علي ،أنور.2020- تأثير مضادات الأكسدة الطبيعية المستخلصة من أوراق إكليل الجبل في ثباتية زيت فول الصويا المعرض للأكسدة الحرارية. **مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية** -المجلد (36) - العدد الأول 2020

19-Gandhi, K., Arora, S., Pawar, N., Kumar, A. 2013-Effect of vidarikand (extracts) on oxidative stability of ghee. **J Dairy Sci Technol** 2(1):1-11.

20-Ahmedna, J.,And Goktepe,M . 2005-Effects of processing methods and extraction solvents on concentration phenolics antioxidant activityof skin. **Food Chem**. 90, 199-206

21-Škerget, P., Kotnik, M., Hadolin, A.,Rižner-Hraš, M., Simonic, Ž., Knez, P.2005- Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities. **Food Chem**., 89 pp. 191-198 .

22-Hanato,H., Kagawa,T.,Yasuhara,T.Okuda,T. 1988-Two new flavonoids and other constituents in licorice root: their relative astringency and radical scavenging effectsChem. **Pharm. Bull**., 36 (1988), pp. 2090-2097.

23-Gulcin, I., Kufrevioglu, O.I., Oktay, M.2004-Antioxidant, antimicrobial, antiulcer and analgesic activities of nettle (Urtica dioica L.). **J. Ethnopharmacol**. 90, 205–215.

24-المواصفات القياسية السورية رقم /708/الصادرة في عام1989,المتعلقة بالزيوت وطرق تحليل الزيوت النباتية – وزارة الصناعة –هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية.

25-AOAC. 1995-Association of Official Analytical Chemists.Official Methods of Analysis, 6th Edn. **Washington** D.C., 41: 1-43.

26-Nahm H,S., Juliani H, R., Simon, J. E. 2012-Effects of Selected Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidative Stability of Shea Butter (Vitellaria paradoxa subsp paradoxa).**Journal of Medicinally Active Plants** (2):69-75.

27- Heim, K.E.,Taigliaferro,A.R.,Bobily,D.J. 2002- Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure–activity relationships.J. **Nutr. Biochem**., 13 (2002), pp. 572-584.

28-Tsen, S.Y., Ameri, F. and Smith, J.S.2006-Effects of Rosemary Extracts on the Reduction of Heterocyclic Amines in Beef Patties **Journal of Food Science**, 71, 469-473.

29-Spiridon, I., Bodirlau, R. And Teaca,C. 2011- Total phenolic content and antioxidant activity of plants used in traditional Romanian medicine. **Cent. Eur. J. Biol**. 6(3) . 2011. 388-396.

30-El-Shourbagy, G.And. El-Zahar, K. 2014-Antioxidants extracted from food processing wastes. **Annals of AgriculturalScience**(2014)95(2),213-220.

31-Goulas, V., Papoti, V.T., Exarchou, V., Tsimidou, M.Z., Gerothanassis, I.P. 2010- Contribution of flavonoids to the overall radical scavenging activity of olive (Olea europaea L.) leaf polar extracts. **J. Agric. Food Chem.**2010, 58, 3303-3308.

32- PAPOTI, V.T And TSIMIDOU, M.Z. 2009- Impact of sampling parameters on the radical scavenging potential of olive(Olea europaea L.) leaves. J. **Agric Food Chem**. 2009, 57, 3470-347.

33- Oreopoulou V.2003-Extraction of natural antioxidants,In: Tzia C., Liadakis G., (Eds.), Extraction optimization in food engineering, **Marcel Dekker**.

34- Chrpová ,D. , Kouoimská, I., Harry,m., Hemanová,V. , Roubíoková, I and Pánek, J. 2010- Antioxidant Activity of Selected Phenols and Herbs Used in Diets for Medical Conditions. **Czech J. Food Sci.** Vol. 28, 2010, No. 4: 317-325.

35- Andrade, J.M.,Faustino, C., Garcia, C., Ladeiras, D., Reis, C.P., Rijo, P. *Rosmarinus officinalis* L.: an update review of

its phytochemistry and biological activity. **Future Science OA** 2018, 4.

36- Akoh, C.C., And Min, D. B. 2002- "Structured Lipids," In: Food Lipids, **Marcel Dekker, Inc**., New York,: p. 877-908.

37- Sayd, A. And Gad,A.2015- Antioxidant Properties of Rosemary and Its Potential Uses as Natural Antioxidant in Dairy Products. **Food and Nutrition Sciences** 06(01):179-193.

38-Fukumoto L., Mazza G. 2000- Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds J. Agric. **Food Chem** ., 48 (8), 3597-604.

39-Bille, P.G.And Kandjou, J. 2008-Chemical and sensory qualityof omaze uozongombe (ghee) butter oil mad by small holder herero farmers in Namibia. **International Journal of Food Science and Technology**. 2008;49(7) 352-360.

40- Singh,A.,Kumar,K.And Singh,K.2017-Evaluation of the antioxidant potential of Oregano leaves (Origanum Vulgare L.)and their effect on the oxidative stability of ghee. **NUTR FOODS** (2017)16:109-119.

41-SHAN, B., CAI, Y., SUN, M., CORKE, H. 2005- Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. J. Agric. **Food Chem**. 53(2), 7749-7759

42-DIAZ DE LEON,J.A.and. BORGES, CH. R. 2020- Evaluation of Oxidative Stress in Biological Samples Using the Thiobarbituric

Acid Reactive Substances Assay.Arizona State University. **JoVE Journal Chemistry**.

43-DAVID B., M.2005-Department of Food Science and Technology. The Ohio State University, **Food Lipids Lect**., Columbus, Ohio.

44- OZKANLI, O., KAYA, A. 2007- Storage stability of butter oils produced from sheep's non-pasteurized and pasteurized milk. **Food Chem**100, 1026-1031.