

دراسة المحتوى الكيميائي لقشور بعض أنواع الحمضيات في ريف الحفة

* الدكتورة هاجر ناصر *

** الدكتور طارق عراج **

*** شذى رفيق ناصر ***

(تاريخ الإيداع 2023 / 11 / 05 - تاريخ النشر 2023 / 10 / 05)

□ ملخص □

تناول هذا البحث تحديد المحتوى الكيميائي لقشور بعض أنواع الحمضيات في الساحل السوري في منطقة الحفة لكل من النارج (الزفير) والليمون الحامض. وجمعت عينات قشور ثمار الليمون الحامض (*Citrus limon*)، والنارج (الزفير) (*C. aurantium*) من أراضي زراعية في قرية الزوبار وفرة في الفترة الممتدة بين نهاية كانون الثاني وبداية نيسان، وأخذت عينات طازجة وعينات أخرى بعد التجفيف لمدة ٥ أيام وعينات أخرى بعد التجفيف لمدة شهر، واستخلصت الزيوت الأساسية بطريقة كليفلنج من قشور الليمون الحامض والنارج ب ٣ أنواع الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر كل على حدا، وحددت مكونات الزيوت الأساسية المستخلصة من تلك الأنواع باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية (GC-MS). كان أبرز مكون كيميائي في جميع الأنواع هو مركب D-Limonene بنسب تراوحت 44.44%، 41%، 37.80%، 63.21%، ٧٠.٢٢%، ٧١.٤٣% في الليمون الحامض الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر وفي النارج الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر على الترتيب بالنسبة للمجموع المستخلص. انفرد النارج باحتوائه على نسبة عالية من مركب Beta-Myrcene، ومركب Acetate Linalyl، كما انفرد الليمون الحامض باحتوائه على مركبات Sabinene، Beta-Bisabolene، Alpha-Bergamotene، P-Cymene. الكلمات المفتاحية: الزيوت الأساسية، الليمون الحامض، النارج (الزفير)، الكروماتوغرافيا (GC-MS).

* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

** مدرس في قسم الكيمياء البيئية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

*** طالبة ماجستير في قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

Email: Shaza572@gmail.com

A study of the chemical content of peels of some citrus species in Al-Haffa countryside

Prof.Hajar Nasser*

D.Tareq Arraj**

Shaza Nasser***

(Received 11/5/2023.Accepted 5/10/2023)

□ABSTRACT □

This research dealt with the determination of the chemical content of the peels of some types of citrus fruits in the Syrian coast in the AL-Haffa region for both (Citrus limon, C. aurantium). Fruit peel samples (Citrus limon, C. aurantium) were collected from agricultural lands in the villages of Al-Zubar and Fadrah during the period between the end of January and the beginning of April, and fresh samples and other samples were taken after drying for 5 days and other samples after drying for a month. Essential oils were extracted using the Clevenger method from Citrus limon peels as well as from C. aurantium peels of 3 types ,fresh and dried for 5 days and dried for a month,the components of the essential oils extracted from these species were determined using gas chromatography techniques (GC-MS).The most prominent chemical component in all species was D-Limonene in varying proportions ranged rates

44.44% , 41% , 37.80% , 63.21% , ٧٠.٢٢% , ٧١.٤٣% in fresh Citrus limon, dried for five days and dried for one month, fresh C. aurantium, dried for five days and dried for one month respectively, for the extracted total.

While C. aurantium was unique in containing a high percentage of Beta-Myrcene and Linalyl Acetate, as well as the Citrus limon was unique in containing Beta-Bisabolene, Alpha-Bergamotene, Sabinene ,P-Cymene.

Keywords: Essential oils, Citrus limon, C. aurantium, Chromatography (GC-MS).

*Professor in the Department of Chemistry - Faculty of Science -Tishreen University - Lattakia-Syria.

** Lecturer at the Department of Environmental Chemistry -Tishreen University- Lattakia-Syria.

***Master Student in Environmental Chemistry-Higher Institute of Environment Researches-Tishreen University- Lattakia -Syria.[Em](mailto:Shaza572@gmail.com)

[ail:Shaza572@gmail.com](mailto:Shaza572@gmail.com)

المقدمة:

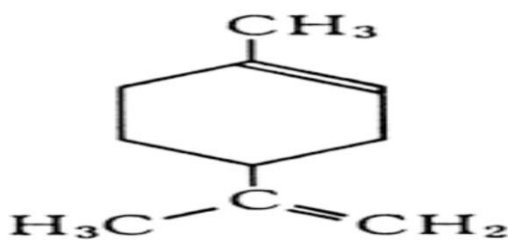
الحمضيات:

تنتمي الحمضيات Citrus إلى الفصيلة السذابية Rutaceae وتعد من أهم المحاصيل الغذائية في العالم عامة وسورية خاصة (الساحل السوري) ، حيث يبلغ إنتاجها حوالي ٨٠ مليون طن كل عام (المجموعة الإحصائية الزراعية، ٢٠١٢) [١] ، تحتوي على كميات كبيرة من المركبات المهمة منها السيتريك أسيد ، كاروتينات (ليكوبين وكاروتين)، مركبات فينولية مثل الحموض الفينولية ، الأنثوسيانينات والفلافونويدات (كالنارينجينات والروتينوسيد) (Rao *et al.*, 2007) [٢]، كما توجد غدد زيتية في أوراقها تكسبها رائحة عطرية مميزة، وتتمتع ثمار الحمضيات بقيمة غذائية عالية لما تحتويه من فيتامين (B,C) ومن أملاح معدنية وبعض العناصر مثل الكالسيوم والبوتاسيوم والفسفور والحديد وغيرها (خليفة، ٢٠٠٩) [٣] والتي تعد ضرورية للنمو الطبيعي والتطور، وتحوي بشكلها الطازج على كمية كبيرة من الألياف والبكتين والذي أثبت تأثيره الواقي من حدوث الذبحة القلبية في حال تناولها يومياً (Ladaniya, 2008) [٤]

تتألف الحمضيات بشكل عام من خلايا العصير والتي تشكل حوالي ٤٠-٥٠% من الفاكهة، والقشور (Flavedo) واللبة البيضاء (Albedo) والتي تشكل حوالي ٤٥-٦٠% من الفاكهة ، تحتوي القشور بشكل عام على الزيت الأساس الطيار ومركبات فينولية وكاروتينات بينما تحتوي اللبة البيضاء على السيلليلوز والبكتين (الحراكي، ٢٠١٤) [٥] .

في العقود الماضية استخدمت فضلات الفاكهة والخضروات الناتجة عن الصناعة والزراعة في تغذية الحيوانات وكأسمدة، إلا أنه حديثاً وجهت الدراسات نحو إيجاد وسائل للاستفادة من هذه الفضلات في المجالات الغذائية والتجميلية ، مما أدى إلى انتشار فكرة استخدام المنتجات الثانوية للفاكهة وخاصة القشور (Ashoush *et al.*, 2011) والطبية [٦] (MANASATHIEN *et al.*, 2012) [٧] بعد ما تم إثبات فعاليتها البيولوجية الكبيرة بالمقارنة مع الأجزاء الأخرى لذلك كان من الضروري دراسة قشور بعض الحمضيات السورية.

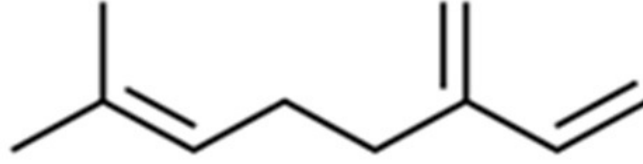
وحسب (Sun, 2007) [8] فإن مركب D-Limonene المتواجد في قشور الحمضيات خافض للكوليسترول، وتم استخدامه سريرياً لإذابة حصى المرارة ، كما تم استخدامه لتسكين حرقة المعدة ، كما أن للمركب نشاط وقائي كيميائي ضد العديد من أنواع السرطانات، حيث أظهرت المرحلة الأولى من التجارب السريرية استجابة لمرضى سرطان الثدي، واستقرار المرض لأكثر من ستة أشهر لدى مصابي سرطان القولون.



D-Limonene

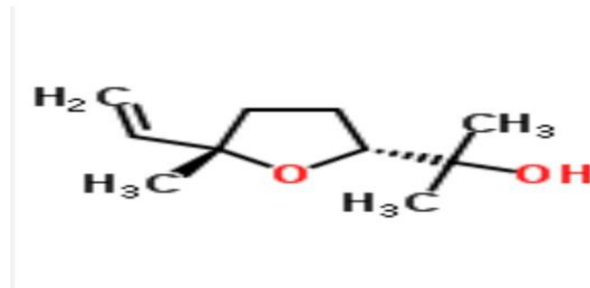
كما تحتوي قشور الحمضيات على مركب Beta-Myrcene الذي يعرف بكونه مادة أوليفينية لا حلقة متعددة التربينات وهو مكون رئيسي في العديد من الأنواع النباتية (Cesta *et al.*, 2013) [٩] ، وله نكهة ورائحة زكية مما جعله يستخدم في صناعة الأغذية والمشروبات كمادة مضافة منكهة غذائية، كما يتميز بخصائصه المسكنة والمضادة للالتهابات والمضادة للأكسدة (Fabbri *et al.*, 2018) [١٠]، حيث أظهر نشاطاً قوياً مضاداً للالتهابات حيث بينت دراسة

(Almarzooqi *et al.*, 2022) [11] وجود أثر للمركب على التهاب الكولون مقارنة مع علاجات أخرى تؤدي إلى فقد البؤري للظاهرة السطحية، تلف الزغابات مع انخفاض سطح الزغب، كما أن له تأثير مضاد للبكتريا، كما أن له تأثير وقائي محتمل على الشخوخة الضوئية لجسم الإنسان الناتجة عن الأشعة فوق البنفسجية (Hwang *et al.*, 2017)[12].



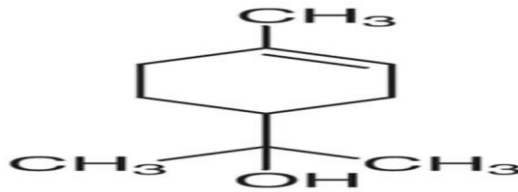
β-myrcene

تحتوي قشور الحمضيات أيضاً على مركب Cis-Linalool Oxide علمياً بأن له نشاط مضاد للفطريات، ولدى فحص تأثيره على الأورام السرطانية تبين بأنه لا يؤثر في الأورام ولكنه يؤثر في تأخير نموها (Politano *et al.*, 2008) [13]. يذكر بأنه كحول متعدد التربين غير مشبع ذو رائحة وصفته بأنها خفيفة ومنعشة، وهذا المكون هو وسيط كيميائي في الاصطناع الحيوي لفيتامين E، كما أنه مضاد للبكتريا، وله تأثيرات مضادة للتشنج (Peano *et al.*, 2006) [14]. إن الزيوت الأساس الغنية بمركب Cis-Linalool Oxide فعالة ضد نمو الجراثيم الفموية كالجراثيم اللثوية والمكورات العقدية، وهذا ما يوفر دليلاً علمياً على استخدام وإدراج اللينالول كمكون في العديد من منتجات غسول الفم ومنتجات تخفيف أعراض التهاب الحلق والغم والقرحة واللثة الرقيقة، ومن خلال الدراسات تبين بأن اللينالول يعمل على تقليل حجم الخلايا وتكاثرها (Alviano *et al.*, 2005) [15]. كما يتميز المركب بنشاط مضاد للالتهابات، حيث يستخدم في الطب التقليدي لتخفيف الأعراض وعلاج مجموعة متنوعة من الأمراض الحادة والمزمنة، وتعزى هذه الأنشطة إلى محتوى الكحوليات (أسيات اللينيل) (Peano and Moretti, 2002) [16].



Cis-Linalool Oxide

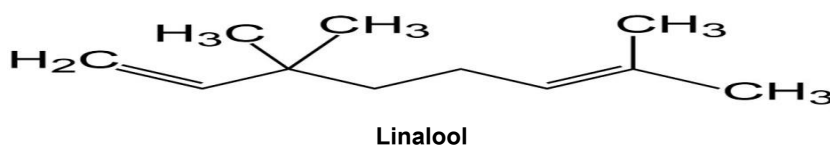
تحتوي قشور الحمضيات أيضاً على مركب Alpha-Terpineol وهو مركب أحادي الحلقة يوجد بشكل طبيعي في الأنواع النباتية، يلعب دوراً مهماً في المجال الصناعي وله رائحة لطيفة تشبه الليمون وهو شائع الاستعمال في العطور ومستحضرات التجميل، إضافةً إلى ذلك فإنه من المركبات المضادة للأكسدة والاختلاج، وهو مضاد للقرحة، خافض للضغط، مسكن للألم، كما أنه يستخدم لتعزيز اختراق الجلد (Khaleel *et al.*, 2018) [17].



Alpha-Terpineol

كما تحتوي قشور الحمضيات على مركب Beta-Bisabolene الذي له تأثير كيميائي على نشاط الخلايا السرطانية حيث أنه فعال في تقليل نمو أورام الثدي (انخفاض في الحجم بنسبة 37.5%) لدى مرضى سرطان الثدي (Yeo *et al.*, 2015) [18]، حيث تبين بأنه أكثر فعالية في خط الخلايا السرطانية مقارنة مع فعاليته على الخلايا غير المرضية. كما أظهر خصائص قوية ضد أورام سرطان الجلد وسرطان الخلايا الكبدية وسرطان خلايا الدم (Rodrigues *et al.*, 2015) [19]. تتضمن بعض تطبيقات β -Bisabolene التقليدية علاج الجروح والإسهال وآلام المعدة وإزالة المشيمة بعد الولادة، كما تم الإشارة أيضاً إلى خصائص دوائية مثل تأثيرات مرخية للعضلات الملساء وخصائص مضادة للميكروبات (De Rapper *et al.*, 2012) [20].

كذلك تحوي قشور الحمضيات على مركب اللينالول الذي أظهرت الدراسات السابقة أن له أثر مثبط على الخلايا السرطانية بينما لم يظهر أي سمية خلوية ضد الخلايا غير السرطانية (Cherng *et al.*, 2007) [21]، كما أظهرت الدراسات أثره المهدئ على الجهاز العصبي المركزي، حيث تم استخدام مركبات اللينالول كمضادات للاختلاج من قبل ممارسي الطب التقليدي في منطقة الأمازون البرازيلية، كما تم معالجة اضطرابات عقلية مختلفة تقليدياً بالمشتقات النباتية (Umezu *et al.*, 2006) [22]. وكما هو معروف فإن للمبيدات الحشرية آثار سلبية على البيئة لذلك فإن للينالول دوراً آمناً لإدارة الآفات وهو ومن خلال خصائصه التبخرية الطاردة للحشرات يعتبر من الوسائل الرئيسية لحماية المحاصيل ومنتجاتها والبيئة من التلوث بالمبيدات (Kordali *et al.*, 2007) [23].



تصنيف النارج والليمون الحامض :

- المملكة: النباتية Kingdom: Plantae
- تحت المملكة: النباتات الوعائية Subkingdom: Tracheobionta
- فوق القسم: النباتات البذرية Superdivision: Spermatophyta
- القسم: مغلفات البذور Division: (Magnoliophyta) Angiospermae
- الصف: ثنائيات الفلقة (المغنوليات) Class: Dicotyledones (Magnoliopsida)
- تحت الصف: الورديات Subclass: Rosidae
- الرتبة: الصابونيات Order: Sapindales
- الفصيلة: السذابية Family: Rutaceae
- الجنس: الحمضيات Genus: Cirtus
- النوع: الزفير Pieces: Citrus aurantium
- النوع: الليمون الحامض Pieces: Citrus limon

الزيوت الأساسية Essential Oils:

تعد الزيوت الأساسية سوائل زيتية عطرية يمكن الحصول عليها من مختلف الأجزاء النباتية (الأزهار، البراعم، الأوراق، الأغصان، اللحاء، الخشب، الجذور، البذور، الثمار)، ويمكن الحصول عليها بالضغط أو الاستخلاص وتعد طريقة التقطير كليفيجر الأكثر شيوعاً في الإنتاج التجاري (Van de Braak and Leijten, 1999) [24] ومن حيث التركيب الكيميائي

فإن الزيوت الأساس مركبات معقدة تتضمن العديد من المكونات المفردة التي تشتق كيميائياً من التربينات terpenes (Prabuseenivasan *et al.*, 2006) [٢٥] ، وهي سوائل كارهة للماء. تتركب الزيوت الأساس لقصور الليمون بصورة أساسية من الفحوم الهيدروجينية أحادية التربين (monoterpene hydrocarbons) بنسبة ٨٩.٩%، والفحوم الهيدروجينية أحادية التربين ونصف (sesquiterpenehydrocarbons) بنسبة ٣.٣%، والمركبات المؤكسجة بنسبة ٥.١%، وأخيراً المركبات الإستيرية بنسبة ١.٨% (Kirbaslar *et al.*, 2009) [٢٦].

يعد المصدر الأكبر للزيوت الأساس في العالم هو الزيت المستخلص من الحمضيات ، وتعطي الزيوت الأساس فعالية حيوية لامتلاكها خواص مضادة للبكتريا، وخواص مضادة للأكسدة بالإضافة إلى دورها كمنظمات حيوية، إلا أن خواصها كمضاد للبكتريا لا تزال غير مكتشفة بشكل جيد (Fisher & Phillips, 2008) [27].

فوائد الزيت الأساس لقصور الليمون الحامض:

- مضاد للأكسدة وذلك نظراً لاحتوائه على فيتامين (C) والكاروتينات وبالتالي فإن له منافع هائلة على صحة الإنسان.

- مضاد للبكتيريا: *Klebsiella pneumonia*، *Escherichia coli*.

- أثبتت الأبحاث أن للفلافونويدات المكونة للليمون دوراً فعالاً في الوقاية من السرطان وفي الحد من انتشار الخلايا السرطانية، حيث يلعب الهسبيريدين (*Hesperidine*) دوراً مهماً كمثبط لنموها.

- أثبتت دراسات أجريت على فئران التجارب بأن الليمون يمكن أن يكون له دور مخمد عند وجود حالة قلق وخوف (*Anxiolytique*)، كما أنه مضاد للاكتئاب (Adibelli, 2009) [28].

- تناول الليمون يحافظ على سلامة الشرايين، ويقي من مضاعفات ارتفاع ضغط الدم لاحتوائه على نسبة مرتفعة من (*Vitamin C*) سواء في الليمون أو عصيره أو في قشر الليمون.

فهذا الفيتامين يقاوم نزيف الأوعية الدموية، وضعف الشعيرات الدموية، ويعمل على تقوية جدران الشرايين. لذلك فالليمون يعتبر من أفضل الأغذية لحالات ارتفاع ضغط الدم، وتصلب الشرايين، وغيرها

(Akira, 2003) [29].

فوائد الزيت الأساس لقصور النارج (الزفير):

تبدى العديد من الزيوت الأساس فعالية مضادة للبكتريا، للفطريات والفيروسات والحشرات (Prabuseenivasan

et al., 2006). وتعرف الزيوت الأساس للنارج بفعاليتها الحيوية كمبيد وطارد للحشرات

(Isman&Machial, 2006) [30].

يوجد العديد من مضادات البكتريا في كثير من الأنسجة النباتية والحيوانية، وقد قيمت العديد من الدراسات الفعالية المضادة للبكتريا في المستخلصات النباتية، بما فيها زيوت النارج الأساس (George *et al.*, 2009) [31]

حيث لوحظت الفعالية المضادة للبكتريا للزيوت الأساس المستخلصة من الحمضيات ومركباتها المفردة

(Vinda-Martos *et al.*, 2008) [32].

أما من ناحية تأثير زيت قشور النارج على الفطريات فقد أوضحت إحدى الدراسات أن فطور ال *Penicilliumdigitatum* و *P-italicum*، قد تأثر نموها سلباً وكان النشاط التثبيطي للزيت واضحاً ضد خميرة

Saccharomyces cerevisiae [33] (Chanthaphon *et al.*, 2007).

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من الناحية البيئية حيث يساهم في التخلص من قشور الحمضيات التي تعد كمخلفات لا يتم استخدامها عادة في الساحل السوري كما أن لهذه القشور دوراً في تغذية الحيوانات ، أما من الناحية العلمية فهو يعمل على معرفة القيمة الغذائية والطبية لمستخلص قشر الحمضيات وإيجاد مواد من مصادر طبيعية للوقاية من الأمراض وعلاجها وخاصة بعد الانتشار الكبير لاستخدام الأدوية الكيميائية وتأثيراتها الضارة على صحة الإنسان وسلامة البيئة ، كما أن قشور الحمضيات تدخل في صناعة العطور والأغذية والمستحضرات التجميلية والجلدية لذلك كان من الضروري القيام بمثل هذا البحث والذي يهدف إلى تحديد التركيب الكيميائي للزيوت الأساس في مستخلص قشر الحمضيات (الليمون الحامض والناونج) وتحديد الشروط المثلى لعمليات الاستخلاص والتحليل باستخدام تقانات الكروماتوغرافيا (GC-MS).

طرائق البحث و المواد والأجهزة المستخدمة:

جمعت عينات ثمار الناونج والليمون الحامض من أراضي زراعية في قرينتي الزوبار وفدره في منطقة الحفة في الساحل السوري في الفترة الممتدة بين نهاية كانون الثاني وبداية نيسان، وغسلت هذه القشور وقسمت إلى ثلاثة أقسام :

القسم الأول: تم الاحتفاظ به طازج.

القسم الثاني: جفف في الظل مدة ٥ أيام (حسب الدراسات المرجعية هي المدة الأقصر للتجفيف).

القسم الثالث: جفف في الظل مدة شهر (حسب الدراسات المرجعية هي المدة الأطول للتجفيف).

نقلت القشور إلى جهاز Clevenger للاستخلاص حيث قطعت القشور لقطع ناعمة و وضعت في حوالة زجاجية ذات قعر دائري حجم ١ لتر وغمرت بالماء و سخنت حتى الغليان و تطاير بخار الماء الحاوي على الزيت أيضاً ولدى تعرضه للتبريد بواسطة المكثف تكثف البخار وتحول لماء ثانية وهذه العملية استمرت حوالي ١٢ ساعة ثم فصل الزيت الناتج المتوضع في الأعلى نظراً لأن كثافته أقل من الماء عن الماء و وضعه في أمبولات زجاجية عاتمة لحين التحليل بأحد أجهزة الكروماتوغرافيا المتوفرة (GC- MS) في المعهد العالي لبحوث البيئة في جامعة تشرين لتحديد التركيب الكيميائي للزيوت الأساس ثم أخذ ١ ميكرو لتر من الزيت الأساس الناتج وحقن في (GC- MS) وبعد ذلك أجريت المقارنات و وثقت النتائج باستخدام مكتبتي WILEY 229.LIB، NIST107.LIB، NIST21.LiB .

مواصفات جهاز GC-MC المستخدم في تحليل العينات المدروسة:

نوع الجهاز: (SHIMADZU)GCMS-QP2010 Plus

نوع الحاقن: (SHIMADZU) GC-2010

نوع العمود: DB-5

LENGTH 30(meters)

I.D. 0.32(mm)

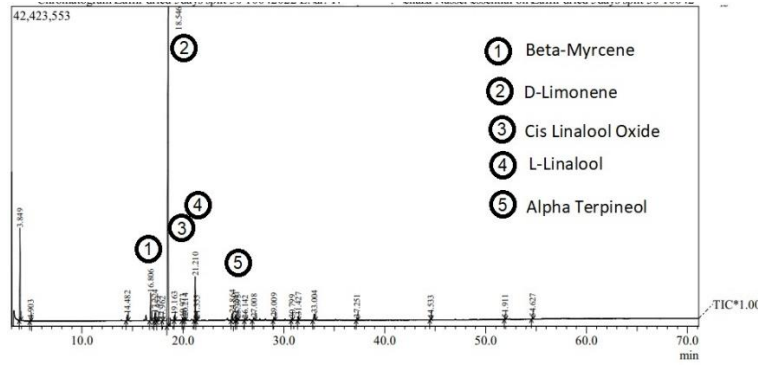
Temperature Limits :From -60 °C To 325 °C (350 °C)

تم إجراء التحاليل وفق البرنامج الحراري التالي لجهاز GC-MC :

بدأ البرنامج الحراري من الدرجة 40°C لمدة ٢.٥ دقيقة ثم رفعت الحرارة بمقدار 4 °C لكل دقيقة حتى الوصول إلى

250 °C و ننتظر ٠.١ ثانية، ثم رفعت الحرارة 10 °C في الدقيقة حتى الوصول إلى 300 °C مدة ١٥ دقيقة.

٧٥.١ دقيقة	إجمالي وقت التشغيل
250 °C	درجة حرارة الحاقن
٢٨٠ °C	درجة حرارة الكاشف
الهيليوم	الغاز الحامل
١.٧٥ مل في الدقيقة	سرعة تدفق



كروماتوغرام عينة حمضيات بجهاز GC-MC

النتائج والمناقشة:

تم إجراء التحاليل لكل من الليمون الحامض الطازج والمجفف خمسة أيام والمجفف شهر وكذلك النارج الطازج والمجفف خمسة أيام والمجفف شهر وكانت النتائج كما في الجدول الآتي:

جدول: النسب المئوية لأهم المركبات الكيميائية للزيوت الأساس المستخلصة من قسور الليمون الحامض والنارج علماً أنه يوجد مركبات بنسب غير ملحوظة لم يتم وضعها في الجدول .

نارج			ليمون حامض			اسم المركب	
مجفف شهر	مجفف ٥ أيام	طازج	مجفف شهر	مجفف ٥ أيام	طازج		
٧١.٤٣%	٧٠.٢٢%	63.21%	37.80%	41%	44.44%	D-Limonene	١
١.٢٤%	١.٤٤%	١.٨٦%	٣.٠١%	٦.٩٣%	12.52%	Alpha-Terpineol	٢
-	-	-	٥.٢%	٧.٠١%	٩.٩٠ %	P-Cymene	٣
-	-	-	٢.٠١ %	٤.١٤ %	٣.٨٠ %	Sabinene	٤
-	١.١٧%	٢.٨١%	١.٣٣ %	٢.٢٤ %	٣.٢٧%	Neryl-Acetate	٥
-	٠.١٤ %	٠.٣٥%	٧.٠ %	٦.٢٨ %	2.26 %	Gamma-Terpinene	٦
-	٠.٣٧ %	١.٥٤%	-	١.٦٣ %	٢.٧٠ %	ε-Terpineol	٧
٢.٩٧%	٩.٤٦ %	٨.٨١ %	-	١.٨١%	١.٥٧ %	L-Linalol	٨
٠.٩٦ %	٠.٦٦ %	١.٥٠ %	-	-	١.٦٨%	Linalool oxide cis	٩
-	-	-	-	-	٢.٦٥ %	Sulcatone	١٠
-	-	0.89%	-	٢.٠٥%	0.88%	Alpha- Pinene	١١
-	-	-	-	-	٠.٨٠%	Alpha- Bergamoten	١٢
-	-	-	-	٠.١١ %	0.72%	Citronellol	١٣
-	٠.٢١%	٠.١٣%	-	٠.٨٥%	٠.٦٣ %	Nerol	١٤
-	-	-	-	-	٠.٤٢%	Beta Terpineol	١٥

-	٠.٣١ %	٠.٤٠ %	-	٠.١٥ %	٠.١٠%	Nonanal	١٦
-	-	-	-	٠.٠٦%	٠.٠٩ %	Alpha Bisabolol	١٧
٠.٤٩ %	٠.٦٢ %	٠.٨١ %	-	٠.٠٦ %	٠.٠٩ %	Caryophylline oxide	١٨
-	-	-	-	-	٠.٠٧ %	Camphene	١٩
٠.٥٥ %	٠.٦٧ %	٠.٨٧%	-	-	٠.٠٦%	Limonene Di Oxide	٢٠
٠.٠٤ %	٢.٠٣%	٣.٠١%	-	-	٠.٠٦ %	Cis Carveol	٢١
-	٠.٢٣ %	٠.٥٢%	-	-	٠.٠٢ %	Nootkatone	٢٢
١.٧٣%	٥.٨٩%	5.31%	-	-	-	Beta-Myrcene	٢٣
٠.٧٨ %	١.٠٥%	١.٠٩%	-	-	-	Z Citral	٢٤
٠.٢٤%	٠.٣١%	0.62%	-	-	-	Decanal	٢٥
٠.٨١ %	٠.٢٥%	٠.١٢ %	-	-	-	Trans-Carveol	٢٦
٠.٣٢ %	٠.١٨ %	٠.١١ %	-	-	-	Trans-Linalool Oxide	٢٧
٠.٣٨%	١.٥٢%	١.٨٥%	-	-	-	Octanal	٢٨
-	-	١.٨٤ %	-	-	-	Citral	٢٩
-	٢.٣١ %	٣.٥١ %	-	-	-	Linalyl Acetate	٣٠
-	-	1.31%	-	-	-	٢-Beta-Pinene	٣١
-	-	٠.٣٩%	-	-	-	Linalol Oxide	٣٢
-	-	٠.٩١ %	-	-	-	Trans Limonene Oxide	٣٣
-	--	١.٨٩ %	-	-	-	Geranyl Acetate	٣٤
-	-	١.٢٩ %	-	-	-	Geraniol	٣٥
-	٠.١٣ %	٠.١٨ %	-	-	-	Trans-Caryophyllene	٣٦
-	-	-	-	٠.٢٢ %	١.٣٥%	Beta -Bisabolene	٣٧
-	-	٠.٦٤ %	-	-	-	Carvone	٣٨

يلاحظ من الجدول السابق أن مركب D-Limonene هو المركب السائد في عينات الزيوت المدروسة جميعها، وقد بلغت نسبته 44.44%، 41%، 37.80%، 63.21%، ٧٠.٢٢%، ٧١.٤٣% في الليمون الحامض الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر وفي النارج الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر على الترتيب، كانت هذه النتائج لا تتوافق مع نتائج (Kirbaşlar and Kirbaşlar, 2009) [34] على النارج والذي وجد بأن نسبة الليمونين كانت 94.1% في النارج، كما لا تتوافق هذه النتائج مع نتائج (بدر الدين وآخرون، ٢٠١٣) على مستخلص قشور ثمار الليمون حيث بلغت لديه النسبة 62.159%.

كما انفرد النارج باحتوائه على نسبة عالية من مركب Beta-Myrcene، حيث بلغت نسبته 5.31%، ٥.٨٩%، ١.٧٣% في مستخلص النارج الطازج و النارج المجفف ٥ أيام والنارج المجفف شهر على الترتيب وهذا ما يتفق مع (عودة، ٢٠١١)[35]

اقتصرت وجود مركب Octanal على النارج بنسب تراوحت على الترتيب ١.٨٥%، ١.٥٢%، ٠.٣٨% في النارج الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر وهذا ما يخالف نتائج (بدر الدين، ٢٠١٣) [36] على النارج الطازج.

أما بالنسبة لمركب Alpha-Pinene فقد وجد بنسبة 0.88%، 2.05% في كل من مستخلصات القشور المأخوذة من الليمون الحامض الطازج والمجفف ٥ أيام وكذلك النارج الطازج 0.89% وهو ما يتفق مع نتائج (عودة، 2011) على النارج و الليمون الحامض.

فيما احتوى الزيت الأساس المستخلص من النارج ومن الليمون الحامض على مركب Cis-Linalool Oxide، حيث كانت أعلى نسبة له في الليمون الحامض الطازج 1.68% وهذه النتائج على النارج و الليمون الحامض تخالف نتائج (عودة، 2011) و (بدر الدين، 2013).

لوحظ وجود مركب Alpha-Terpineol في كل من مستخلص الليمون الحامض الطازج 12.52% و الليمون الحامض المجفف ٥ أيام 6.93% والليمون الحامض المجفف شهر 3.01% ومستخلص النارج الطازج 1.86% والمجفف خمسة أيام بنسبة 1.44% والنارج المجفف شهر بنسبة 1.24% .

كما تواجد مركب Nerol في كل من الحامض الطازج بنسبة 0.63%، والحامض المجفف ٥ أيام 0.85% والنارج الطازج 0.13% والنارج المجفف لخمس أيام بنسبة 0.21% .

كما اقتصر وجود مركب Decanal على النارج بنسب تراوحت على الترتيب 0.62%، 0.31%، 0.24% في النارج الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر .

لوحظ وجود نسبة عالية من مركب 2-Beta-Pinene في مستخلص النارج الطازج بنسبة 1.31% وكذلك مركب Cis-Carveol بنسبة أعلى مقارنة مع الليمون الحامض.

واحتوت مستخلصات الليمون الحامض على مركبات Gamma-Terpinene، Neryl-Acetate ، - Terpeneol ٤ بنسب أعلى من النارج.

فيما انفردت مستخلصات النارج بمركب Z-Citral بنسب 1.09% ، 1.05% ، 0.78% .

انفرد الليمون الحامض بمركبات Alpha-Bergamotene، Sabinene، Beta -Bisabolene ،

P-Cymene .

بلغت نسبة مركب Beta-Bisabolene في الليمون الحامض الطازج 1.35% و 0.22% في الليمون الحامض المجفف ٥ أيام وهذا ما يتفق مع (بدر الدين وآخرون، 2013).

أما نسبة مركب Alpha-Bergamotene فكانت في كل من الليمون الحامض الطازج 0.80% .

أما نسبة Sabinene فهي 3.80% ، 4.14% ، 2.01% في الليمون الحامض الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر على الترتيب على الترتيب.

أما نسبة P-Cymene فكانت 9.90% ، 7.01% ، 5.2% في الليمون الحامض الطازج والمجفف ٥ أيام والمجفف شهر على الترتيب.

واحتوى الليمون الحامض والنارج على L-Linalol بنسب تراوحت 1.57% ، 1.81% ، 8.81% ، 9.46% ، 2.97% في الليمون الحامض الطازج والليمون الحامض المجفف ٥ أيام والنارج الطازج والنارج المجفف ٥ أيام و النارج المجفف شهر على الترتيب.

يعود هذا التباين الواضح في النسب المئوية للمكونات واختلاف المكونات بين عينة وأخرى لاختلاف نوع الحمضيات (نارج-ليمون حامض) والتركيب الكيميائي لها (كحولات -ألدهيدات -كيتونات -فينولات وغيرها)، واختلاف حالتها (طازجة-جافة) حيث تتحطم مكونات وتظهر مكونات أخرى على حسابها، وكذلك يلعب اختلاف وقت قطف الثمار واختلاف أوقات الري بين عينة وأخرى دوراً مهماً في هذا التباين.

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج أن مستخلصات قشور كل من الليمون الحامض والنارنج بكافة أنواعها الطازجة و المجففة في حال ضبط الشروط النظامية للاستخلاص وعند استخدام نفس البرنامج الحراري في جهاز GC-MC تحتوي على أنواع مختلفة من الزيوت الأساس وهذا ما يتفق مع نتائج(عودة، ٢٠١١) ونتائج (بدر الدين، ٢٠١٣) ، كما نستنتج أن أبرز مكون كيميائي في جميع العينات المدروسة هو مركب D-Limonene وهذا ما يتفق مع نتائج (بدر الدين، ٢٠١٣).

لذا ننصح بالاستفادة من القشور المرمية في البيئة في الصناعات الدوائية والتجميلية والاعطور والأغذية بدل تركها كمخلفات لا تستخدم عادة في الساحل السوري.

المراجع:

- 1- المجموعة الإحصائية الزراعية. ٢٠١٢، مديرية التخطيط والتعاون الدولي (قسم الإحصاء) - وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي في سوريا.
- 2- RAO A.V., RAO L.G. 2007, *Carotenoids and Human Health, Pharmacological Research*, 55: 207–216.
- 3- خليفة دانة، حمزة سماح "إنتاج نباتات مقاومة للملوحة باستخدام تقنيات زراعة الأنسجة" الدوحة، قطر، (٢٠٠٩).
- 4- LADANIYA M., 2008- *Citrus Fruit Biology, Technology, and Evaluation*. Elsevier Inc, 1st ed, USA, 576 pages.
- 5- الحراكي نهى، (٢٠١٤)، استخلاص مركبات عضوية من قشور بعض الحمضيات السورية لاستخدامها كمضادات أكسدة طبيعية، كلية الصيدلة، جامعة حلب.
- 6- Ashoush i. s., and gadallah m.g.e., 2011- *utilization of mango peels and seed kernels powders as sources of phytochemicals in biscuit*, world journal of dairy & food sciences, 6 (1): 35-42.
- 7- MANASATHIEN J., INDRAPICHATE K., AND INTARAPICHETK.O., 2012- *Antioxidant Activity and Bioefficacy of Pomegranate Punicagranatum Linn. Peel and Seed Extracts, Global Journal of Pharmacology*, 6 (2): 131-141.
- 8- Sun, J. 2007, *D-Limonene: Safety and Clinical Applications, Alternative medicine review*, v 12, N 3.
- 9- Cesta MF, Hard GC, Boyce JT, Ryan MJ, Chan PC, Sills RC. 2013, *Complex histopathologic response in rat kidney to oral b-myrcene: an unusual dose-related nephrosis and low-dose alpha2u-globulin nephropathy. Toxicol Pathol.* 41:1068–77. doi: 10.1177/0192623313482057
- 10- Fabbri, J.; Maggiore, M.A.; Pensel, P.E.; Albani, C.M.; Denegri, G.M.; Elissondo, M.C. 2018, *Could beta-myrcene be an alternative to albendazole for the treatment of experimental cystic echinococcosis?* Acta Trop. 187, 5–12.
- 11- Almarzooqi S, Venkataraman B, Raj V, Abdulla Alkuwaiti SA, Das K, Collin PD, Adrian TE and Subramanya. (2022). *Myrcene Mitigates Colon Inflammation by Inhibiting MAP Kinase and NF-kB Signaling Pathways*, *Molecules* 2022, 27, 8744. <https://doi.org/10.3390/molecules27248744>.
- 12- Hwang, E.; Ngo HT, T.; Park, B.; Seo, S.A.; Yang, J.E.; Yi, T.H. 2017, *Myrcene, an Aromatic Volatile Compound, Ameliorates Human Skin Extrinsic Aging via Regulation of MMPs Production*. *Am. J. Chin. Med.* 45, 1113–1124.
- 13- Politano VT, Lewis EM, Hoberman AM, Christian MS, Diener RM, Api AM. 2008, *Evaluation of the developmental toxicity of linalool in rats. International Journal of Toxicology*, 27, 183-188.

- 14- Peana AT, Rubattu P, Piga GG, Fumagalli S, Boatto G, Pippia P, De Montis MG. 2006, *Involvement of adenosine A1 and A2A receptors in (-)-linalool-induced antinociception*. Life Sciences, 78, 2471-2474.
- 15- Alviano WS, Mendonça-Filho RR, Alviano DS, Bizzo HR, Souto-Pradón T, Rodrigues ML, Bolognese AM, Alviano CS, Souza MMG. (2005) *Antimicrobial activity of Croton cajucara Benth linalool-rich essential oil on artificial biofilms and planktonic microorganisms*. Oral Microbiology and Immunology, 20, 101-105.
- 16- Peana AT, Moretti MDL. (2002) *Pharmacological activities and applications of Salvia sclarea and Salvia desoleana essential oils*. Studies in Natural Product Chemistry. 26, pp 391–423, Elsevier Science Publishers, UK.
- 17- Khaleel, C.; Tabanca, N. and Buchbauer, G. 2018, *α -Terpineol, a natural monoterpene: A review of its biological properties*, Open Chem., 2018; 16: 349–361.
- 18- Yeo, S.; Ali, A.; Hayward, O.; Turnham, D.; Jackson, T.; Bowen, I. and Clarkson, R. 2015, *β -Bisabolene, a Sesquiterpene from the Essential Oil Extract of Opoponax (Commiphora guidottii), Exhibits Cytotoxicity in Breast Cancer Cell Lines*, PHYTOTHERAPY RESEARCH, Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/ptr.5543.
- 19- Rodrigues AC, Bomfim LM, Neves SP, et al. 2015, *Antitumor properties of the essential oil from the leaves of Duguetiagardneriana*. Planta Med 81(10): 798–803.
- 20- De Rapper S, VanVuuren SF, Kamatou GP, Viljoen AM, Dagne E. (2012). *The additive and synergistic antimicrobial effects of select frankincense and myrrh oils—a combination from the pharaonic pharmacopoeia*. LettApplMicrobiol 54(4): 352–358.
- 21- Cherng JM, Shieh D-E, Chiang W, Chang MY, Chaing LC. (2007) *Chemopreventive effects of minor dietary constituents in common foods on human cancer cells*. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 71, 1500-1504.
- 22- Umezu T, Nagano K, Ito H, Kosakai K, Sakaniwa M, Morita M. (2006) *Anticonflict effects of lavender oil and identification of its active constituents*. Pharmacology, Biochemistry and Behavior, 85, 713-721.
- 23- Kordali S, Kesdek M, Cakir A. (2007) *Toxicity of monoterpenes against larvae and adults of Colorado potato beetle, Leptinotarsa decemlineata Say (Coleoptera: Chrysomelidae)*. Industrial Crops and Products, 26, 278-297.
- 24- Van de Braak, S. A. A. J. and Leijten, G. C. J. J. 1999, *Essential oils and oleoresins: A survey in the Netherlands and other major markets in the European Union*. CBI, Centre for the Promotion of Imports from Developing Countries, Rotterdam.
- 25- Prabuseenivasan, S., Jayakumar, M. and Ignacimuthu, S. 2006, *In vitro antibacterial activity of some plant essential oils*. BMC Complementary and Alternative Medicine. V. 6(39).
- 26- Kırbaşlar, F. G. and Kırbaşlar, S. İ. 2009, *Composition of cold-pressed bitter orange peel oil from Turkey*. J. Essent. Oil Res., V. 15, pp. 6-9.
- 27- Fisher, K. and Phillips, C., 2008. *Potential antimicrobial uses of essential oil in food: is citrus the answer?* Trends in Food Science & Technology, V. 19, pp.156-164.
- 28- Adibelli, Z. D. (2009). *Lemon juice as an alternative therapy in hypertension in Turkey*. Int. J. Cardiol, 58-59.
- 29- Akira Nijjima, a. K. (2003). *Effect of olfactory stimulation with flavor of grapefruit oil and lemon oil on the activity of sympathetic branch in the white adipose tissue of the epididymis*. Experimental Biology and Medicine, 1190-1192.

30- Isman, M. B. and Machial, C. M., 2006. *Pesticides based on plant essential oils: from traditional practice to commercialization*. Chapter 3, In: *Advances in phytomedicine 3: naturally occurring bioactive compounds*. Rai M. and Carpinella M.C., Eds. Elsevier, New York, NY.

31- George, F. O. A., Ephraim, R. N., Obasa, S. O. and Bankole, M. O., 2009. *Antimicrobial properties of some plant extracts on organisms associated with fish spoilage*. University of Agriculture, P.M.B. 2240, Abeokuta, Ogun State, Nigeria, p. 2.

32- Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J. and Pérez-Álvarez, J., 2008. *Antifungal activity of lemon (Citrus lemon L.), mandarin (Citrus reticulata L.), grapefruit (Citrus paradisi L.) and orange (Citrus sinensis L.) essential oils*. Food Control, V. 19(12), pp. 1130-1138.

33- Kırbaşlar, F. G., Tavman, A., Dülger, B. and Türker, G. 2009, *Antimicrobial activity of Turkish citrus peel oils*. Pak. J. Bot., V. 41(6), pp. 3207-3212.

٣٤- Chanthaphon S., Suphitchayachanthachun, and Tipparat H. 2007. *Antimicrobial activities of essential oils and crude extracts from Citrus spp. Against food related microorganisms*. Songklanakarin J. Sci. Technol. 30 (Suppl.1), 125-131.

٣٥- من الفصيلة *Citrus aurantium* عودة، ف. ٢٠١١، دراسة تأثير الزيت العطري لقشور ثمار النارنج السام للخلايا السرطانية في الأوساط الزراعية. أطروحة ماجستير، قسم العقاقير والنباتات الطبية-كلية Rutaceae السذابية الصيدلة-جامعة دمشق.

٣٦ - بدر الدين، رضوان؛ والعقلة، بسام، والأمير، لينة. ٢٠١٣، دراسة التركيب الكيميائي والتضاد البكتيري للزيوت العطرية المستخلصة من قشور ثمار الحمضيات، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية - المجلد ٢٩ - العدد ٢.