مجلة جامعة البعث

للعلوم الهندسية البترولية والكيميائية

مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 44 . العدد 6

1443 هـ - 2022 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

أ. د. ناصر سعد الدين	**رئيس هيئة التحرير**
أ. د. درغام سلوم	**رئيس التحرير**

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

د. محمد هلال	**عضو هيئة التحرير**
د. فهد شريباتي	**عضو هيئة التحرير**
د. معن سلامة	**عضو هيئة التحرير**
د. جمال العلي	**عضو هيئة التحرير**
د. عباد كاسوحة	**عضو هيئة التحرير**
د. محمود عامر	**عضو هيئة التحرير**
د. أحمد الحسن	**عضو هيئة التحرير**
د. سونيا عطية	**عضو هيئة التحرير**
د. ريم ديب	**عضو هيئة التحرير**
د. حسن مشرقي	**عضو هيئة التحرير**
د. هيثم حسن	**عضو هيئة التحرير**
د. نزار عبشي	**عضو هيئة التحرير**

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

سورية . حمص . جامعة البعث . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

. موقع الإنترنت : www.albaath-univ.edu.sy

. البريد الالكتروني : magazine@ albaath-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

قيمة العدد الواحد : 100 ل.س داخل القطر العربي السوري

25 دولاراً أمريكياً خارج القطر العربي السوري

قيمة الاشتراك السنوي : 1000 ل.س للعموم

500 ل.س لأعضاء الهيئة التدريسية والطلاب

250 دولاراً أمريكياً خارج القطر العربي السوري

توجه الطلبات الخاصة بالاشتراك في المجلة إلى العنوان المبين أعلاه.

يرسل المبلغ المطلوب من خارج القطر بالدولارات الأمريكية بموجب شيكات باسم جامعة البعث.

تضاف نسبة 50% إذا كان الاشتراك أكثر من نسخة.

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- **اذا كان الباحث طالب دراسات عليا:**

يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقته على النشر في المجلة.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:**

يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.

- **اذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :**

يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.

- **اذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :**

يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث , وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):**

عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

1- مقدمة

2- هدف البحث

3- مواد وطرق البحث

4- النتائج ومناقشتها .

5- الاستنتاجات والتوصيات .

6- المراجع.

- **يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب – الاقتصاد– التربية – الحقوق – السياحة – التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):**
- عنوان البحث . . ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

1. مقدمة.
2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
3. أهداف البحث و أسئلته.
4. فرضيات البحث و حدوده.
5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
7. منهج البحث و إجراءاته.
8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
9. نتائج البحث.
10. مقترحات البحث إن وجدت.
11. قائمة المصادر والمراجع.

7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:

أ- قياس الورق 17.5×25 B5.

ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 – يمين 2.5- يسار 2.5 سم

ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8

ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20

. كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.

ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.

8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.

9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر, وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (–) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة.

وفيما يلي مثال على ذلك:

–MAVRODEANUS, R1986– **Flame Spectroscopy**. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة, اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة.

مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases **Clinical Psychiatry News** , Vol. 4. 20 – 60

ج. إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. **دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.**
2. **دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .**
3. **دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .**
4. **دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.**

المحتوى

اسم البحث	اسم الباحث	الصفحة
فعالية زيوت قشور الحمضيات المستخلصة بالتقطير في الماء في إطالة مدة صلاحية الكيك	دانيا الحصني د.م. نسرين البيطار أ. د. ياسر العمر	40-11
تصنيع وتوصيف قماش قطني فائق الكره للماء باستخدام أوكسيد الزنك النانوي وحمض الشمع	مي ابراهيم د. م. زياد سفور	56-41
دراسة التغيرات فيزيوكيميائية والميكروبيولوجية في عصير الليمون المركز تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة	آيات فيتروني د. شريف صادق د. نسرين البيطار	78-57

تصنيع وتوصيف قماش قطني فائق الكره للماء باستخدام أوكسيد الزنك النانوي وحمض الشمع

م. مي ابراهيم[1]
د. م. زياد سفور[2]

ملخص البحث

في هذا البحث تم تطوير طريقة بسيطة ومنخفضة الكلفة لتصنيع قماش قطني فائق الكره للماء باستخدام أوكسيد الزنك النانوي , وتشتمل الطريقة على تحضير أوكسيد الزنك النانوي ومن ثم تطبيقه على القماش القطني باستخدام تقنية (غمر– تجفيف– تعتيق) لتحسين خشونة السطح ومن ثم تعديل السطح بحمض الشمع لتخفيض الطاقة السطحية.

تم توصيف أوكسيد الزنك النانوي المحضر باستخدام مطيافية فوريه للأشعة تحت الحمراء(FT–IR) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) وتم دراسة قابلية التبلل لعينة القماش القطني المعدل باستخدام اختبار زاوية تماس قطرة الماء (WCA) .

أظهرت نتائج (SEM) بأن أقطار جسيمات أوكسيد الزنك المحضر تتراوح بين (8–16 nm) , كما أظهرت الأقمشة القطنية المعدلة خاصية فائقة للكره للماء بزاوية تماس ($WCA = 154^{O}$) , وقد تبين أن الحصول على قماش قطني فائق الكره للماء كان بسبب الجمع بين تأثير خشونة السطح الناتج عن أوكسيد الزنك النانوي والطاقة السطحية المنخفضة الناتجة عن التعديل بحمض الشمع.

كلمات مفتاحية: أوكسيد الزنك النانوي , قماش قطني فائق الكره للماء, حمض الشمع , زاوية تماس قطرة الماء , تقنية (غمر– تجفيف– تعتيق) .

1– طالبة دكتوراه– قسم هندسة الغزل والنسيج– كلية الهندسة الكيميائية والبترولية–جامعة البعث
2– استاذ مساعد –قسم هندسة الغزل والنسيج– كلية الهندسة الكيميائية والبترولية– جامعة البعث

Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Cotton Fabric Using Nano Zinc Oxide and Stearic Acid

Abstract

In this research, a simple and low-cost method was developed to fabricate a superhydrophobic cotton fabric using nano-zinc oxide.

The method includes synthesis nano-zinc oxide and then applying it to the cotton fabric using the (pad-dry-cure) technique to improve the surface roughness and then modifying the surface with stearic acid.

The synthesis zinc oxide nanoparticles were characterized using Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) and the wettability of the modified cotton fabric samples was studied using the water droplet contact angle (WCA) test.

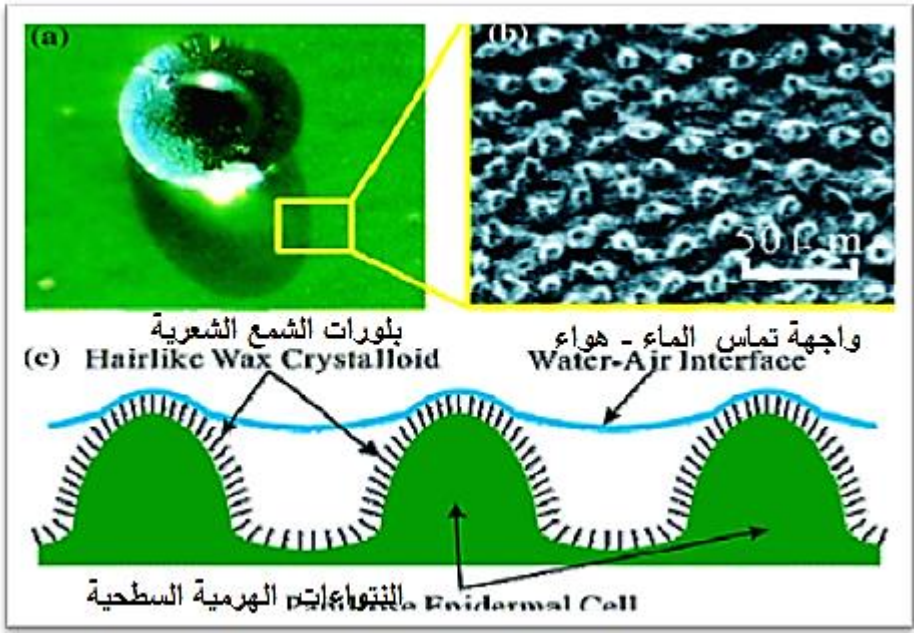
The results of (SEM) showed that the diameters of the synthesis zinc oxide particles ranged between (8-16 nm), and the modified cotton fabrics showed a super hydrophobic property at a contact angle (WCA = 154^{o}).

and it was found that fabricating a superhydrophobic cotton fabric was due to the combination of surface roughness effect caused by nano-zinc oxide and the low surface energy resulting from modification with stearic acid.

Keyword: nano- zinc oxide , super hydrophobic cotton fabric ,stearic acid ,water contact angle , (pad-dry-cure) technique .

1- مقدمة :

يتميز السطح الفائق الكره للماء بشدة نفوره للماء أي من الصعب أن يتبلل بالماء ويتميز بزاوية تماس لقطرة الماء مع السطح (WCA) أكبر من (150^{o}) ,حيث تبدو قطرات الماء مثل كرات المطاط عند ملامستها لهذا السطح . لوحظت هذه الظاهرة لأول مرة في الطبيعة بأوراق اللوتس تبقى جافة ونظيفة حتى من المياه الموحلة حيث تتدحرج قطرات الماء على سطح الورقة حاملة معها الأوساخ ليبقى سطح الورقة نظيفاً ومن خلال الدراسة تبين أن السبب الرئيسي لهذه الظاهرة هو البنية المجهرية السطحية الفريدة لأوراق اللوتس الشكل الموضحة بالشكل(1) حيث تتميز بوجود نتوءات بارزة (بنية هرمية) أبعادها حوالي (20–40 μm) وتغطى هذه النتوءات المكروية ببلورات شمعية من رتبة النانو بأبعاد (2–200 nm) حيث أن الطبقة الشمعية تغطي كامل سطح الورقة .[3],[1]



الشكل (1) ورقة اللوتس (a) يبين توضع قطرة الماء على الورقة (b) صورة SIM للبنية السطحية للورقة (c) البنية الهرمية للنتوءات المطلية بطبقة شمعية [3]

خلال السنوات الأخيرة , ازداد اهتمام الباحثين في مجال النسيج بمحاكاة الطبيعة ونقل ظاهرة اللوتس إلى المنسوجات للحصول على أقمشة فائقة الكره للماء لاستخدامها في تطبيقات عديدة مثل الأقمشة ذاتية التنظيف , أغشية لفصل الزيت عن الماء , أقمشة مضادة للبكتيريا , وأسطح مضادة للتجمد(anti–freezing) .[2].

هناك العديد من الطرق لإنتاج منسوجات فائقة الكره للماء وكل هذه الطرق تتألف من خطوتين رئيستين هما :

1- تخشين السطح بطرق مختلفة : طرق كيميائية (النقش الكيميائي , سول جل ,التغطية بالغمر أو بالرش) و طرق فيزيائية (البلازما).

2- طلاء السطح بمواد ذات طاقة سطحية منخفضة (كارهة للماء). [4]

1-1- تقنية غمر–تجفيف – تعتيق

إن استخدام المواد النانوية للمركبات غير العضوية والأكاسيد المعدنية يحظى باهتمام كبير في مجال تعديل السطوح النسيجية حيث تستخدم لإنشاء خشونة من رتبة النانو أو الميكرو متر على السطح بسبب خصائصها الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية الفريدة التي تتمتع بها مقارنة مع الأكاسيد العادية مثل السطح النوعي الكبير.[4]

تعد طريقة (غمر –تجفيف – تعتيق) (pad–dry–cure) من أسهل الطرق وأكثرها شيوعا من أجل تطبيق الحلالة النانوية على سطح القماش حيث يتم غمر القماش في الحوض الحاوي على الحلالة النانوية ومن تمرير القماش على أسطوانات العصر للتخلص من الكمية الفائضة ومن ثم تتم عملية التجفيف والتعتيق عند شروط مناسبة خلال هذه العملية يتشكل فيلم بوليميري كثيف من مركبات نانوية على سطح النسيج .[5]

1-2- أوكسيد الزنك ZnO :

هو مركب كيميائي موجود بشكل طبيعي في معدن الزنك وهو عبارة عن مسحوق ناعم لونه أبيض أو أصفر فاتح غير قابل للذوبان في الماء أو الإيثانول , ولكنه يذوب في الأحماض المعدنية المخففة .[6]

الهياكل النانوية لأوكسيد الزنك ZnO متنوعة للغاية مثل قضبان أو أسلاك أو كروي أو نجمي أو صفائح ويختلف شكل هذه الهياكل باختلاف المادة الأولية ودرجة الحرارة pH

الوسط وغيرها من العوامل [7]. ونظراً لخصائصه المتعلقة بالسلامة الحيوية فهو مادة آمنة للإنسان وقابل للتحلل البيولوجي ،وطرق تحضيره البسيطة ذات الكلفة المنخفضة, والاستقرار الجيد لأوكسيد الزنك تجعله مادة فعالة ليتم تطبيقها على الأقمشة القطنية ، لتصنيع أسطح فائقة الكره للماء من خلال زيادة خشونة السطح [8].

1-3- حمض الشمع :

يعتبر حمض الشمع stearic acid من الأحماض الدهنية المشبعة الطبيعية المشتقة من الحيوانات أو النباتات فهو غير سام وقابل للتحلل البيولوجي وصديق للبيئة [9]. يستعمل حمض الشمع في تليين المطاط وصناعة الشمع وأدوات الزينة والصابون. يعتبر حمض الشمع أحد مكونات طبقة الشمع الموجودة على سطح ورقة اللوتس أي أنه يملك مقاومة للماء لذلك يتم استخدامه كمادة كارهة للماء في عمليات معالجة الأقمشة ضد البلل .

2- هدف البحث :

إن الحصول على أقمشة فائقة الكره للماء يتطلب تعديل السطح بمواد منخفضة الطاقة السطحية حيث يتم استخدام المركبات الفلورية لهذا الغرض بالرغم من أنها ذات سمية عالية وذات كلفة مرتفعة وهي غير قابلة للتحلل , لذلك يهدف هذا البحث إلى تصنيع أقمشة قطنية فائقة الكره للماء بطريقة آمنة و بسيطة ومنخفضة التكلفة باستخدام معلق لأوكسيد الزنك لخلق خشونة على السطح ,ومن ثم تعديل السطح بحمض الشمع .

3- خطة البحث:

يتضمن إجراء البحث المراحل الأساسية الآتية:

1. تبييض وتجهيز القماش القطني الخام.
2. تحضير معلق أوكسيد الزنك النانوي باستخدام تقنية السول جل.
3. معالجة القماش القطني باستخدام أوكسيد الزنك النانوي بطريقة غمر- تجفيف- تعتيق .
4. تعديل القماش القطني بمادة منخفضة الطاقة السطحية كارهة للماء بطريقة غمر - تجفيف .
5. توصيف أوكسيد الزنك باستخدام الأشعة تحت الحمراء FT-IR

6. توصيف العينات المعالجة بأوكسيد الزنك النانوي باستخدام المجهر الالكتروني.
7. اختبار قياس زاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش .

4-الأجهزة والأدوات المستخدمة في البحث:

1. ميزان حساس.
2. سخان مخبري مع خلاط مغناطيسي.
3. فرن التجفيف
4. آلة الغمر والعصر.
5. كاميرا لتصوير العينات .
6. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) .
7. جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء نموذج FT-IR-4100
8. أدوات زجاجية ومخبرية مختلفة.

5-المواد المستخدمة في البحث:

1- قماش قطني خام مبرد 2/1 رقم الصنف 1441 شركة نسيج اللاذقية .
2- كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) .
3- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).
4- إيثانول (C_2H_5OH).
5- حمض الشمع ($C_{18}H_{36}O_2$).
6- ماء مقطر.

6-التجارب:

6-1- تبييض وتجهيز القماش القطني الخام:

أجريت عملية تبييض القماش القطني الخام باستخدام هيدروكسيد الصوديوم 3% والماء الأوكسجيني8 % وبضع قطرات من مثبت الماء الأوكسجيني و نسبة الحوض (1:40). تم رفع درجة الحمام المائي حتى (100^0c) واستمرت عملية التبييض بعد الغليان لمدة ساعة . تشطف العينات بعدها وتعدل بحمض الخل يعاد شطف العينات بالماء العادي وتترك لتجف بدرجة حرارة المخبر.

6-2- تحضير معلق أوكسيد الزنك النانوي باستخدام تقنية السول جل :

تم تحضير(100ml) من NaOH بتركيز (0.5M) , ثم تم إضافة (100ml) من $ZnCl_2$ بتركيز (1M) إلى المحلول السابق ، ويلاحظ تغير اللون من الشفاف إلى الأبيض ، تم تحريك المحلول لمدة ساعتين ، مع الحفاظ على درجة الحرارة المطلوبة(90^oc), تم غسل المعلق خمس مرات بالماء المقطر لإزالة كامل كلوريد الصوديوم من المعلق ومن ثم تجفيف الراسب الناتج في المجفف لمدة 4 ساعات عند الدرجة (150^oc) [10].

6-3- معالجة القماش القطني باستخدام أوكسيد الزنك النانوي :

تم تشتيت أوكسيد الزنك الناتج عن العملية السابقة في الإيثانول بتراكيز مختلفة (% 0.5-1-3-5) بغرض تطبيقه على القماش القطني بحيث كانت نسبة الحوض (1/40) تم غمر العينات القطنية بالمعلق لمدة نصف ساعة ومن ثم تم تمرير العينات على آلة العصر ومن تم تجفيف العينات على الدرجة (80^oc) لمدة 10 دقيقة ومن ثم تم تعتيق العينات عند الدرجة (110^oc) لمدة 10 دقائق .

6-4- تعديل القماش القطني المعالج بأوكسيد الزنك بمادة منخفضة الطاقة السطحية كارهة للماء بطريقة الغمر:

تم تحضير تراكيز مختلفة من حمض الشمع (% 0.5-1-3-5-7) بإذابة حمض الشمع بالإيثانول . تم غمر العينات القطنية المعالجة بأوكسيد الزنك وعينات قطنية غير معالجة في محاليل حمض الشمع المحضرة لمدة 10 دقائق بعدها تمرير العينات على الة العصر وأخيراً تجفيف العينات بدرجة حرارة الغرفة .

6-5- توصيف أوكسيد الزنك باستخدام الأشعة تحت الحمراء FT-IR

اجري الاختبار باستخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR-4100) من شركة Jasco اليابانية. مجال المسح ($400-4000\ cm^{-1}$) .

6-6- توصيف لأوكسيد الزنك المحضر والعينات المعالجة بأوكسيد الزنك النانوي باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

تم توصيف أوكسيد الزنك الذي تم تحضيره وعينات القماش القطني المعالج بأوكسيد الزنك باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope (SEM)) في هيئة الطاقة الذرية بدمشق .

وتقوم فكرة عمل المجهر الالكتروني على استخدام حزمة من الالكترونات عالية الطاقة وذات طول موجي قصير جداً تصطدم عمودياً بسطح العينة ومن ثم يتم جمع الإشارات المنعكسة والصادرة عن العينة باستخدام الكاشف Detector وبعد ذلك يتم معالجة هذه الإشارات ليتم إظهارها كصور.

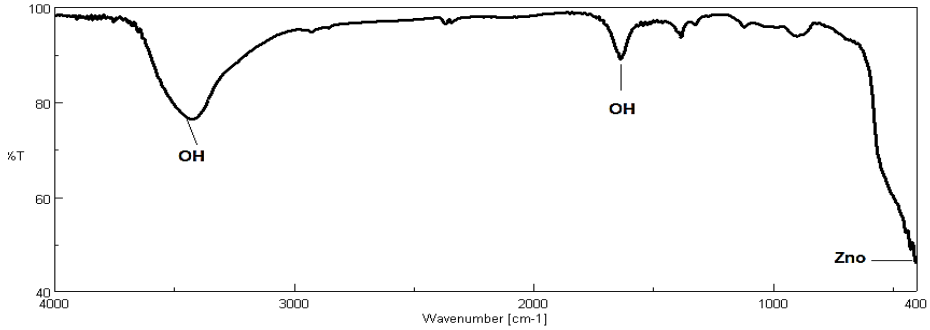
.6-7- اختبار قياس زاوية تماس القطرة مع سطح القماش (contact angle):

زاوية تماس قطرة الماء هي إحدى الطرق الشائعة لقياس قابلية سطح أو مادة لتبلل .يتم من خلال هذا الاختبار توصيف فيما إذا كان القماش المعالج فائق الكره للماء بحيث يجب أن يكون قياس زاوية تماس القطرة مع السطح الصلب أكبر من (150^{O}).
تم الاختبار حسب المواصفة الصينية (GB/T30693-2014) بإسقاط قطرة من الماء على سطح القماش الجاف ومن ثم تم تصوير القطرة على سطح القماش باستخدام كاميرا موبايل نوع (Samsong Galaxy grand prime) بدقة (8 M pixel) ومن ثم معالجة الصور باستخدام برنامج ImageJ باستخدام الدالة (Drop analysis- LB-ADSA) تم اجراء ثلاث قياسات لكل عينة وأخذ المتوسط الحسابي .

7- النتائج والمناقشة :

7-1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تم اجراء الاختبار لتحديد بنية المركب المحضر . تظهر قمم امتصاص الاشعة تحت الحمراء للأكاسيد المعدنية في منطقة بصمة الاصبع (Fingerprint Region) أي في المجال ما تحت (1000 cm). يوضح الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الزنك المحضر

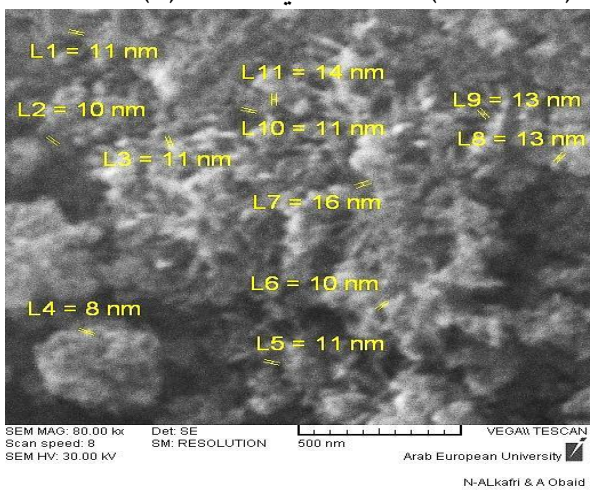


الشكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الزنك المحضر

يظهر من الشكل قمة امتصاص قوية للرابطة(Zn–O) بالقرب من ($430\ cm^{-1}$) اما القمم ($1636\ cm^{-1}$) و($3430\ cm^{-1}$) تشير الى وجود شوارد الهيدروكسيل الموجودة على سطح أوكسيد الزنك ووفقا لمقارنة النتائج مع الدراسات السابقة [10,11,12] فقد تبين أن هذه القمم الموجودة هي القيم المميزة لأوكسيد الزنك النانوي.

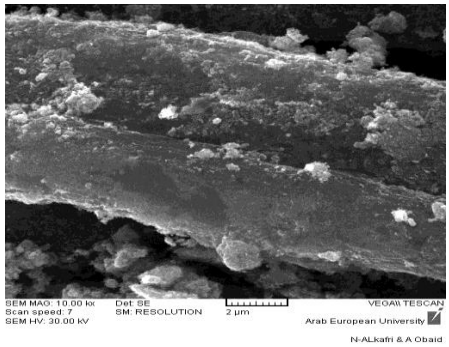
7–2– المجهر الالكتروني الماسح:

تبين صور المجهر الالكتروني لأوكسيد الزنك المحضر بأن جزيئاته على شكل حبيبات بأقطار تتراوح بين (8–16 nm) موضحة في الشكل (3)

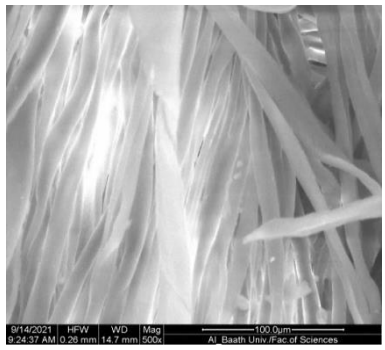


الشكل (3) يبين صور المجهر الالكتروني لأوكسيد الزنك المحضر

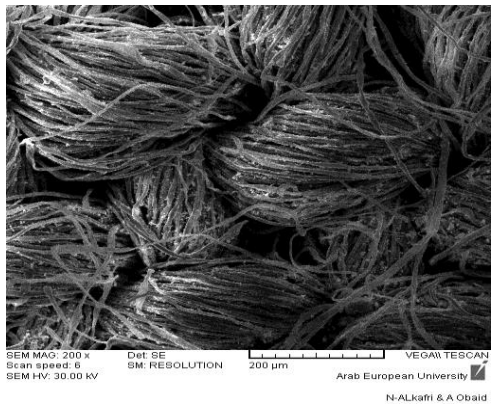
كما تبين صور المجهر الالكتروني بأن ألياف النسيج القطني غير المعالج ذات سطح أملس الشكل (4–a) أما بعد المعالجة بأوكسيد الزنك الشكل(4–b) يصبح سطح الألياف خشناً بسبب ترسب جزيئات أوكسيد الزنك النانوي عليها . يلاحظ من الشكل (4–c) أنه تم الاحتفاظ بالفراغات الموجودة في هيكل النسيج بين خيوط السداء والحدف مما يسمح بمرور الهواء أي أن القماش المعالج مازال نفوذاً للهواء .



(b)



(a)



(c)

الشكل (4) صور المجهر الالكتروني الماسح

لعينات النسيج (a) غير المعالج (b–c) المعالج أوكسيد الزنك

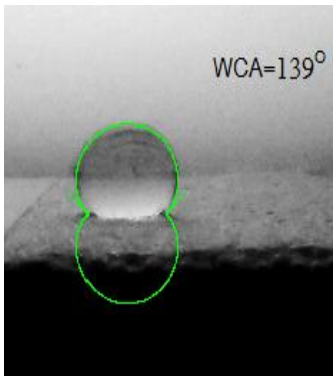
7-3- اختبار زاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش وقابلية البلل :

-عند وضع قطرة الماء على سطح القماش القطني غير المعالج , انتشرت القطرة وتم ترطيب السطح بالكامل بحيث لايمكن قياس زاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش, وبالتالي يمكن اعتبار القماش القطني فائق المحبة للماء لأن ($WCA<10^{O}$) .

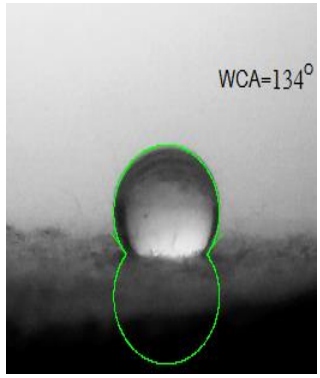
- على الرغم من أن سطح القماش القطني خشن بسبب بنية النسيج الا أن تعديل السطح بحمض الشمع فقط أدى إلى زيادة زاوية التماس الى ($WCA=134^{O}$) فقط و ولكنها غير كافية للحصول على خاصية فائق الكره للماء. الشكل (5-a) .

- أدى ترسيب أوكسيد الزنك على القماش للحصول على خشونة نانوية على سطح الالياف وازدادت زاوية التماس الى ($WCA=139^{O}$) ولكن تتناقص زاوية التماس تدريجيا لتصبح قطرة الماء اكثر التصاقاً بسطح القماش يعود السبب في ذلك إلى أن قطرة الماء يمكن أن تتفاعل مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح أوكسيد الزنك . الشكل (5-b).

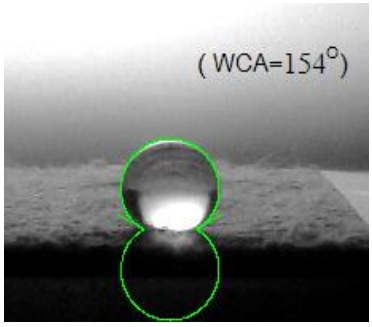
-زادت زاوية تماس قطرة الماء مع السطح بشكل كبير($WCA=154^{O}$) بعد ترسيب جزيئات أوكسيد الزنك ومن ثم تعديل السطح بحمض الشمع (هنا تتفاعل مجموعة الكربوكسيل الموجودة في حمض الشمع مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح أوكسيد الزنك لتشكل رابطة أحادية من سيترات الزنك ذات الذيول الكارهة للماء موجهة بشكل عمودي على السطح. الشكل (5-c).



b



a



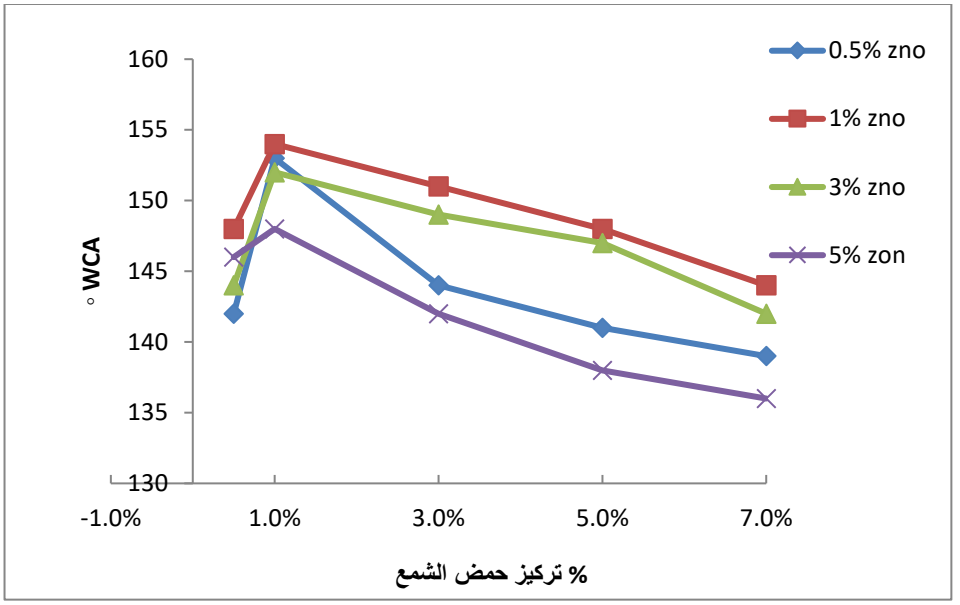
c

الشكل (5) صور لزاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش المعالج (a) حمض الشمع (b) أوكسيد الزنك (c) أوكسيد الزنك +حمض الشمع

- يبين الجدول (1) نتائج قياس زاوية تماس القطرة (WCA) لكل العينات المعالجة بتراكيز مختلفة من أوكسيد الزنك ومعدلة بتراكيز مختلفة من حمض الشمع :

الجدول (1) نتائج قياس زاوية تماس القطرة (CA)

تركيز حمض الشمع %(SA)	0.5	1	3	5	7
CA^{O} 0.5 %zno	143	153	144	141	139
CA^{O} 1 %zno	148	154	151	148	144
CA^{O} 3 %zno	144	152	149	147	142
CA^{O} 5 %zno	146	148	142	138	136



الشكل (6) مخطط يبين تأثير تركيز حمض الشمع على قياس زاوية تماس قطرة الماء .

الشكل (6) يمثل تأثير تغير تركيز حمض الشمع على قياس زاوية تماس قطرة الماء مع السطح (WCA) للعينات المعالجة بأوكسيد الزنك . من خلال المخطط البياني يلاحظ :

-أعلى قيم ل (WAC) كانت عند تركيز(1%) من حمض الشمع عند التراكيز المختلفة من أوكسيد الزنك (0.5-5%) وتم الحصول على خاصية فائق الكره للماء عند هذا التركيز لجميع العينات المعالجة .

- أعلى قيمة لزاوية التماس ($WCA= 154^{O}$) للعينة المعالجة بأوكسيد الزنك بتركيز(1%) ومعدلة بحمض الشمع بتركيز (1%).

_ كلما زاد تركيز حمض الشمع تتناقص زاوية تماس القطرة بعد تركيز (1%) ويعود السبب إلى أن زيادة تركيز حمض الشمع يقلل من خشونة السطح حيث يشكل طبقة سميكة على السطح, كما أنه يؤدي لزيادة مجموعات كربوكسيل (المحبة للماء) فائضة على سطح أوكسيد الزنك وبالتالي تعديل في الطاقة السطحية مجددا .

8- الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحويل سطح نسيج قطني من سطح محب للماء إلى سطح فائق الكره للماء من خلال عملية بسيطة وآمنة على الشكل التالي:

تحضير أوكسيد الزنك النانوي ومن ثم تم غمر القماش في محلول معلق من أوكسيد الزنك لاكساب سطح القماش خشونة مناسبة ومن ثم تعديل الطاقة السطحية باستخدام حمض الشمع كمادة خافضة للطاقة السطحية مما أدى إلى زيادة زاوية تماس القطرة بمقدار ($WCA = 154^o$). ومن خلال التجارب وجد أن كلتا الخطوتين (إكساب خشونة للسطح وتعديل الطاقة السطحية) لا غنى عنهما معاً للحصول على سطح فائق الكره للماء .

9- المقترحات:

1- يقترح تعديل أوكسيد الزنك بحمض الشمع ومن ثم تطبيقه على القماش بحوض واحد.

2- إجراء اختبارات لثبات المعالجة وديمومتها كاختبار الثابتية تجاه الاحتكاك واختبار الثباتية تجاه الغسيل واختبارات متانة الشد ومقاومة التمزق لدراسة تأثير المعالجة بأوكسيد الزنك على خصائص القماش .

3- إجراء اختبارات الخاصة باستخدام القماش المعالج كأقمشة ذاتية التنظيف أو كأغشية لفصل الزيت عن الماء .

المراجع

1- Khodaei, M. (2019). Introductory Chapter, Super hydrophobic Surfaces-Introduction and Applications, In *Super hydrophobic Surfaces-Fabrications to Practical Applications*. In tech Open.

2- Manoharan, K., & Bhattacharya, S. (2019),Super hydrophobic surfaces review Functional application, fabrication techniques and limitations, *Journal of Micromanufacturing*, *2*(1), 59-78.

3- Wang, Z. (2008). Understanding and controlling wetting phenomena at the micro / nano scale. Rensselaer Polytechnic Institute.

4- Liu, H., Gao, S. W., Cai, J. S., He, C. L., Mao, J. J., Zhu, T. X., ... & Lai, Y. K. (2016), Recent progress in fabrication and applications of super hydrophobic coating on cellulose-based substrates, *Materials*, *9*(3), 124.

5- Ismail, W. N. W. (2016), Sol–gel technology for innovative fabric finishing review, *Journal of sol-gel science and technology*, *78*(3), 698-707.

6- Savi, B. M., Rodrigues, L., Uggioni, E., & Bernardin, A. M. (2011). Synthesis of ZnO nanoparticles by Sol-Gel processing.

7- Gurav, A. B., Latthe, S. S., Vhatkar, R. S., Lee, J. G., Kim, D. Y., Park, J. J., & Yoon, S. S. (2014). Superhydrophobic surface decorated with vertical ZnO nanorods modified by stearic acid. Ceramics International, 40(5), 7151-7160.

8− Zhu, T., Li, S., Huang, J., Mihailiasa, M., & Lai, Y. (2017). Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation. *Materials & Design*, *134*, 342-351.

9-He, Y., Wan, M., Wang, Z., Zhang, X., Zhao, Y., & Sun, L. (2019). Fabrication and characterization of degradable and durable

fluoride-free super-hydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*, *378*, 125079.

10- Divya, B., Karthikeyan, C., & Rajasimman, M. (2018) Chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and its application of dye decolourization. International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14(4), 267-275.

11- Samy, A., El-Sherbiny, A. E., & Menazea, A. A. (2019). Green synthesis of high impact zinc oxide nanoparticles. Egyptian Journal of Chemistry, 62(The First International Conference on Molecular Modeling and Spectroscopy 19-22 February, 2019), 29-37.

12- Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P., & Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. Journal of Nanoparticle Research, 10(4), 679-689.

فعالية زيوت قشور الحمضيات المستخلصة بالتقطير في الماء في إطالة مدة صلاحية الكيك

م. دانيا الحصني[1] د.م. نسرين البيطار[2] أ. د. ياسر العمر[3]

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تبيان تأثير إضافة زيت قشر الليمون (Citrus Limon) والبرتقال (Citrus sinensis 'Valencia) والنارنج (Citrus aurantium) بنسب مختلفة في بعض خواص الكيك الفيزيائية والكيميائية ومدة صلاحيته من الناحية الميكروبية (التعداد العام للبكتريا ، التعداد العام للخمائر والفطور) ، تم استخلاص الزيوت العطرية بالتقطير بالماء وتبيان مدى فعاليتها مخبرياً على بعض الأحياء الدقيقة باستخدام اختبار الحساسية (طريقة الانتشار بالحفر) ومن ثم إضافتها إلى خليط الكيك بثلاث نسب %(0.3–0.5–1) وتم مقارنة النتائج بعينة بدون أية إضافات لتكون عينة الشاهد وعينة بإضافة سوربات البوتاسيوم كمادة حافظة كيميائية. تم إجراء التقييم الحسي لعينات الكيك في بداية مدة التخزين بعد التصنيع خزنت العينات لمدة 30 يوم بدرجة حرارة الوسط المحيط °C (2±25) وأجريت الفحوصات المكروبيولوجية من بداية التخزين وبشكل دوري كل عشرة أيام حتى نهاية مدة الحفظ، الفحوصات الكيميائية والفيزيائية أجريت كل عشرة أيام أيضاً بدءاً من اليوم الأول. أظهرت النتائج عدم وجود فروقات معنوية في الصفات الحسية بين العينات المختلفة باستثناء صفة النكهة والمسامية والتي شهدت قبولاً ازداد مع زيادة نسبة الزيت المضاف، كما أظهرت النتائج انخفاض في أعداد البكتريا والخمائر والفطور، لم نلاحظ أية تأثيرات سلبية على الخصائص الفيزيائية والكيميائية بحيث انخفض الأس الهيدروجيني بزيادة نسبة الزيت العطري المضاف ولوحظ تحسن في القوام.

الكلمات المفتاحية: مضادات ميكروبية، زيوت عطرية، كيك، مدة صلاحية.

(1) طالبة ماجستير في قسم الهندسة الغذائية:

كلية الهندسة الكيميائية والبترولية – جامعة البعث –حمص –سوريا.

(2) مدرسة في قسم الهندسة الغذائية: كلية الهندسة الكيميائية والبترولية– جامعة البعث–حمص –سوريا.

(3) مدرس علم الوبائيات: كلية الطب البيطري –جامعة حماه –حماه –سوريا.

The effectiveness of citrus peel oils extracted by water distillation in prolonging the shelf life of cake

Abstract:

This study aims to confirm the effect of adding lemon (Citrus Limon), orange (Citrus sinensis 'Valencia) and bitter orange (Citrus aurantium) peel oil in different proportions on some physical and chemical properties of the cake and its validity period in terms of microbial total count of bacteria, total fungi and yeasts). The essential oil was extracted using method of water distillation and evaluate the period of efficiency in vitro on some organisms using sensitivity test (diffusion method). Then oils were added to the cake mixture in three proportions (0.3-0.5-1) %. Results were compared with a sample without any additives to be the control sample. Other sample was prepared by adding potassium sorbate as a chemical preservative as another trail sampling. Sensory evaluation of cake samples was carried out at the beginning of the storage period post-manufacturing. Samples were stored for 30 days at ambient temperature (25±2) °C. Microbiological tests were conducted from the beginning of storage and routinely every ten days up to end of the storage period. Chemical and physical tests were conducted every ten days as interval period, as long as started from the first day.

Results showed that there were no significant differences in the sensory characteristics between the different samples except for the flavor and porosity, which witnessed a direct increase in receptivity with the increase in the percentage of added oil.

Results also showed a decrease in numbers of bacteria, yeasts and fungi. We did not notice any negative effects on the physical and chemical properties. The pH increased by increasing the proportion of the essential oil added, and an improvement in texture was noted.

Key words: antimicrobial, essential oils, cake, shelf life.

1-المقدمة:

يواجه مصنعي المنتجات الغذائية العديد من الصعوبات في توفير منتجات غذائية آمنة وبجودة عالية وبشكل يلبي متطلبات المستهلكين، يفضل المستهلكون شراء منتجات غذائية طازجة عالية الجودة، إلى جانب رغبتهم في التقليل أو عدم إضافة المواد الحافظة الاصطناعية، ولكن مع مخاوف بيئية نتيجة الهدر الحاصل للأطعمة التالفة، يواجه المصنعون تحدياً لإطالة مدة صلاحية المنتجات الغذائية التي تتعرض لظروف مختلفة خلال التوزيع والتخزين.

هنالك العديد من التعريفات لمدة الصلاحية فلقد عرف معهد علوم وتكنلوجيا الأغذية مدة الصلاحية: بأنها المدة الزمنية التي يبقى فيها المنتج الغذائي آمناً، ومحتفظاً بالخصائص الفيزيائية والكيميائية والحسية والمكروبيولوجية، وبشكل يتوافق مع البيانات المصرح عنها على بطاقة البيان للمنتج الغذائي عند تخزينه ووفقاً للشروط الموصى بها [1].

أما بالنسبة لمجلس التعليم الأوربي فلقد عرف مدة الحفظ: بأنها طول المدة الزمنية التي يمكن فيها الاحتفاظ بالطعام في ظل ظروف التخزين المحددة مع الحفاظ على السلامة والجودة المثلى، يبدأ العمر الافتراضي للطعام من وقت تصنيعه ويعتمد على العديد من العوامل مثل عملية التصنيع ونوع التعبئة وظروف التخزين والمكونات الداخلة بالمنتج [2]، الهدف الأساسي من مراعاة مدة الحفظ هي ضمان سلامة الغذاء المستهلك من الناحية الصحية إلى جانب احتفاظه بخواصه المرغوبة والمميزة أي بقائه مرغوباً للتناول.

يتم تقييم واختبار العمر الافتراضي لأي منتج غذائي من خلال: اختبار التلف الجرثومي والفيزيائي والكيميائي وتدهور السمات الحسية والتي تعتبر نقطة النهاية الخاصة بالمنتج ويتم تحديدها عندما يصبح الطعام غير مقبول بسبب التلف أو التدهور الحسي، تؤثر

العديد من العوامل في تلف منتجات المخابز من الرقم الهيدروجيني ومحتوى الرطوبة والنشاط المائي والتعبئة والتخزين واستخدام المواد الحافظة.

تعد المنتجات المخبوزة من الأغذية الرئيسية في معظم البلدان والثقافات، تعد مصدر رئيساً للمغذيات في نظامنا الغذائي بحيث توفر معظم السعرات الحرارية ونحو نصف احتياجنا من البروتين، كانت الحبوب غذاء أساسي للإنسان منذ عصور ما قبل التاريخ, المواد المغذية في المخبوزات هي الكربوهيدرات والبروتينات والدهون والفيتامينات والمعادن، تعد منتجات المخابز مصدر مهماً للكربوهيدرات نظراً لاحتوائها على النشاء كمكون أساسي [3] ، في السنوات الأخيرة زادت مبيعات المنتجات المخبوزة وأصبحت منتشرة بشكل واسع بين السكان ولوحظ وجود مجموعة واسعة من المنتجات على رفوف المتاجر الكبيرة وذلك بسبب زيادة الطلب على منتجات جاهزة ومريحة.

يعرف الكيك وفقاً للمواصفة القياسية السورية بأنه منتج يجهز أساساً بخلط دقيق القمح مع البيض والسكر، بالإضافة إلى الدسم النباتي فقط (باستثناء دسم الحليب) والفاكهة ومسحوق الخبيز والماء وبعض المكونات الأخرى، ثم يخبز بالفرن بدرجة حرارة مناسبة ولمدة زمنية مناسبة [4].

منتجات المخابز كأي منتج غذائي أخر عرضة للتلف بأشكاله الثلاثة الفيزيائي والكيميائي والميكروبيولوجي ,الفساد الفيزيائي والكيميائي يؤثران في المنتجات ذات الرطوبة المنخفضة والمتوسطة ويحدان من وقت تخزين المنتج، أما التلف الميكروبيولوجي فيؤثر في المنتجات عالية الرطوبة ويعتبر التلف الأخطر ومصدر القلق الأساسي لكل من المنتجين والمستهلكين، المخبوزات بشكل عام بعد تعرضها للمعالجة الحرارية (مرحلة الخبز) تخرج معقمة لكن المعالجات اللاحقة التي تتعرض لها هي التي

تؤدي إلى تلوث سطحها بالجراثيم , بسبب اتصالها المباشر مع المعدات والهواء ومناولي الأغذية [5].

في وقتنا الحاضر، لا يكاد يخلو أي منتج غذائي في الغالب على مواد حافظة، الهدف من إضافة هذه المواد إلى المنتجات الغذائية هو محاربة التلف الجرثومي الذي تسببه كل من البكتيريا والعفن والفطريات والخميرة، مما يطيل من فترة صلاحيته، تستخدم المواد الحافظة في الأغذية أيضاً لإبطاء أو منع التغييرات في اللون أو النكهة أو الملمس وتأخير التزنخ، وبالتالي باستخدام هذه المواد يصبح المنتج قادراً على الاحتفاظ بجودته أطول فترة ممكنة.

في الخبز ومنتجات المخابز الأخرى يتم استخدام حمض السوربيك أو البنزويك أو أحد أملاحهما كمواد حافظة اصطناعية، مؤخراً تم الإبلاغ عن مشكلة تكون البنزين من حمض البنزويك في الأطعمة عن طريق نزع زمرة كربوكسيل من قبل بعض الأحياء الدقيقة المسببة للتلف [6].

ازداد وعي المستهلكين في السنوات الأخيرة وإدراكهم بأضرار المواد الكيميائية المضافة وزاد الإلحاح والطلب على استبدالها بمواد من مصادر طبيعية، مما دفع العلماء لبذل جهود أكبر في دراسة فعالية المواد ذات المصادر الطبيعية وخاصة الزيوت العطرية، جميع الدراسات أشارت بأن لهذه الزيوت فوائد ومميزات عديدة إلى جانب كونها أمنة ولا تسبب أية مشاكل على صحة المستهلك، نظراً لتصنيفها عالمياً على أنها مضافات آمنة في الأغذية (GRAS) ، بحيث لا تحدث أية آثار سلبية أو سامة مقارنة بالمواد الكيميائية أو المضادات الحيوية المستخدمة كمواد حافظة للأغذية، التي أثبت العديد من الدراسات مؤخراً بأن استخدامها يؤدي إلى السرطان وغيرها من المخلفات السامة [7].

من بين الزيوت العطرية المنتجة تشغل الزيوت العطرية للحمضيات جزء مهم من الإنتاج العالمي فهي تستخدم في معطرات الجو ومنتجات التنظيف المنزلية والعطور ومستحضرات التجميل والمواد الدوائية بسبب رائحتها المنعشة إلى جانب استخدامها كمواد حافظة طبيعية في العديد من الأطعمة والعصائر [8]، في المتوسط يمثل الزيت حوالي 1 – 3 % من الوزن الطازج لقشور الحمضيات [9] ويعد الليمونين المكون الرئيسي لهذا الزيت.

تعد الزيوت العطرية لقشور الحمضيات من البدائل الجيدة كمواد حافظة طبيعية في الأغذية، مؤخراً تم إجراء العديد من الدراسات على الزيوت العطرية للتأكد من مدى فعالية استخدامها كبدائل طبيعية ودورها المحتمل في حماية الأغذية المعرضة للتلف [10].

2- هدف البحث:

1 – إطالة مدة حفظ الكيك باستخدام مواد حافظة طبيعية مستخلصة من زيوت قشور الحمضيات للحد من الأضرار الناتجة عن نمو الكائنات الحية الدقيقة.

2- إجراء مقارنة بين الأنواع الثلاثة المدروسة لزيوت ثمار الحمضيات لتحديد النوع ذو الفعالية المضادة الأعلى وتحديد التركيز المناسب للحفظ.

3- مواد وطرائق البحث:

مواد البحث Materials:

مكونات الكيك: تم الحصول على مكونات الكيك من السوق المحلية في سوريا، الدقيق والبيض والسكر والزيت ومسحوق الخبيز.

A. الحمضيات: تم جمع ثمار فاكهة الحمضيات الناضجة السليمة والخالية من العيوب من السوق المحلية في سوريا حماه.

B. السلالات البكتيرية والفطريات: (*Staph. aureus, Salmonella spp, E. coli, Rhizopusspp, Aspergillus spp and Penicillium spp*) تم الحصول عليها من مجموعة الأحياء الدقيقة / كلية الطب البيطري / جامعة حماه.

C. أوساط الزرع الجرثومي:

- وسط أجار مولر هينتون Mueller–Hinton agar (MHA)
- وسط الأجار المغذي Agar Nutrient(NA)
- وسط شيجلا سالمونيلا أجار Salmonella Shigella agar (SS)
- وسط بيرد باركير أجار Bird Parker Agar (BP)
- وسط بطاطا ديكستروز أجار Potato dextrose agar (PDA)
- وسط فيوليت ريد اجار Violet Red Bile Agar (VRBA)

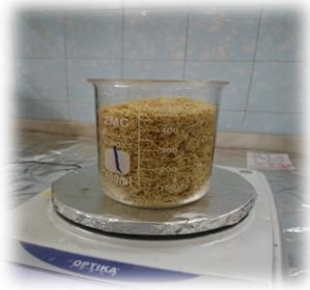
جميع الأوساط المستخدمة هي عبارة عن أوساط مصدرها شركة هايميديا الهندية (Himedia).

D. المواد الكيميائية: تم الحصول على كبريتات الصوديوم اللامائية وسوربات البوتاسيوم من مخبر الكيمياء الحيوية / كلية الهندسة الكيميائية والبترولية / جامعة البعث.

طرائق البحث Methods:

- **استخلاص الزيت العطري من قشر الحمضيات بالتقطير بالماء (Water distillation):**

تم غسل الثمار جيداً وتجفيفها ثم بُشرت طبقة الفلافيدو (flavedo) الملونة بمبشرة يدوية وأخذ وزن (150 g) منها باستخدام ميزان رقمي الشكل (1) ومن ثم نُقلت إلى دورق مستدير القاع مع كمية كبيرة من الماء المقطر (250) مل لتغطيتها، تم توصيل الدورق بالعمود الثابت المتصل بالمكثف كما هو موضح في الشكل (2) يتبخر الماء حاملاً الزيت العطري ويتجمع في المكثف الذي يكثف خليط الزيت والبخار، يُجمع ناتج التقطير الذي هو عبارة طبقتين من الزيت والماء (الزيت في الأعلى الماء في الأسفل) في سلندر وبعد ذلك يسحب الزيت بماصة معقمة ويجفف بكبريتات الصوديوم اللامائية ويحتفظ به في زجاجة عاتمة بالدرجة 4 مئوية لحين الاستخدام[11].



الشكل (1): ميزان رقمي.

الشكل (2): جهاز التقطير بالماء.

❖ **دراسة الفعالية المضادة للميكروبات لزيت قشر الحمضيات المستخلص:**

تم إجراء الاختبار باستخدام طريقة الانتشار بالحفر وحدد زمن بدء قراءة النتائج بعد 48 للبكتريا و 72ساعة للفطور بواسطة قياس أقطار منع النمو (Inhibition zone) حيث اتبعت طريقة (Thitilertdecha *et al.,*2008) [12] .

دراسة الفعالية المضادة للبكتريا وقياس قطر دائرة التثبيط : حضرت السلالات البكتيرية قبل يوم من اجراء الاختبار، أنواع جرثومية موجبة لصبغة إيجابية الغرام *Staphylococcus.aureus*ونوعين جرثوميين سلبية الغرام *Escherichia coli* و *Sallmonela.sp*حيث تم استنبات السلالات في مرق المغذيات (nutrient broth) وحضنت عند الدرجة 37 مئوية لمدة 24–48 ساعة وبعدها تم نشر 100 ميكرولتر من اللقاح القياسي لكل بكتريا (10^6 CFU/ mL; 0.5 Mac–Farland) بالتساوي على أطباق Muller Hinton Agar الذي تم الحصول عليه من شركة Himedia الهندية باستخدام ماسحات قطنية معقمة, ومن ثم تركت الأطباق في درجة حرارة الغرفة لمدة 15–20 دقيقة للسماح لسطح الأجار بالجفاف بعد ذلك تم إجراء حفر بقطر 5mm على وسط مولر الاسترزاع باستخدام ثاقب معدني (buncher) خاص باختبارات الترسيب في الآجار الهلامي وملء كل حفرة بكمية 20µl من الزيت العطري المستخلص [13]، وبعدها حضنت الأطباق على الدرجة 37 درجة مئوية لمدة 48 ساعة، تم تسجيل قطر دائرة التثبيط إلى أقرب قياس معياري بالميلي متر بشكل يشابه أقراص الحساسية .

دراسة الفاعلية المضادة للفطريات وقياس قطر دائرة التثبيط:

تم نشر 100 ميكرولتر من المعلق الفطري spores 10^6 المحضر بمحلول ملحي فيزيولوجي 0.85% بحيث تم اتباع الخطوات السابقة كما في البكتريا ولكن باستخدام وسط بطاطا ديكستروز اجار وحضنت الأطباق عند الدرجة 25 درجة مئوية لمدة 72 ساعة، وتم قياس قطر دائرة التثبيط إلى أقرب قياس بالميلي ميتر [14].

❖ **تحضير الكيك:**

تم تحضير الكيك من خلال خلط 60 غ سكر ناعم الحبيبات مع 50 غ بيض على سرعة متوسطة لمدة 4–5 دقائق ومن ثم إضافة 50 غ زيت عباد الشمس مع النسب المختلفة من الزيوت العطرية لكل خلطة وثم إضافة 100 غ دقيق بالتناوب مع 30 مل من الماء و0.1 غ حمض ليمون والخلط بسرعة منخفضة لمدة 3 دقائق ومن ثم إجراء الخبيز بالفرن عند الدرجة 165°C – 170 لمدة 15–20 دقيقة.

ويتم تحضير عينتين أيضاً عينة خالية من الإضافات لتكون عينة الشاهد وعينة بإضافة 0.1% سوربات البوتاسيوم من وزن الدقيق كمادة حافظة كيميائية.

❖ **حفظ الكيك:**

بعد ترك الكب كيك يبرد لمدة 60 دقيقة خزن في أكياس من البولي بروبلين وأغلقت بآلة لحام خاصة وذلك في درجة الحرارة المحيطة (2±25) لمدة 30 يوم.

❖ **الاختبارات الكيميائية والفيزيائية للكيك:**

- تقدير الأس الهيدروجيني (pH): تم وزن 5 g من كل عينة وأضيف لها 50 مل ماء مقطر ومزجت جيداً وقيس الرقم باستخدام جهاز قياس الأس

الهيدروجيني الالكتروني (pH Meter) وذلك وفق الطريقة القياسية (AOAC,1999) [15].

- تقدير النسبة المئوية للرطوبة: قدرت الرطوبة بوزن 5g من كل عينة وتجفيفها على الدرجة °105م حتى ثبات الوزن وفق (AOAC, 2012) [16].
- قياس الصلابة: باستخدام جهاز (TAXT plus texture analyser) وفق (AACC,2000) [17] وتم ضبط الجهاز بحيث استخدم حساس p/4 SMS وكانت الشروط المطبقة:

السرعة:5 mm/s والمسافة:mm20

- تقدير النشاط المائي Water activity: تم تقدير النشاط المائي باستخدام جهاز (Axier Ltd Novasina instrumen) وفق (Alomari *et al.*,2012) [18].

❖ **الاختبارات الميكروبيولوجية:**

إعداد التخفيف المطلوب للتعداد: حضر التخفيف باتباع طريقة (Seeley and VanDemark,1962) بوزن 10غ من الكيك بأكياس معقمة و إضافة 90 مل من بيئة (Peptone Water PW) ومن ثم التجنيس في جهاز ستوماخر لمدة 60 ثانية لتحضير التخفيف الأول 10^{-1} ثم نقل 1مل من التخفيف الأول إلى أنبوب يحوي 9 مل من بيئة (Peptone Water PW) للحصول على التخفيف الثاني 10^{-2}.

التعداد العام للبكتريا الهوائية:

تم إجراء الفحص عن طريق نقل 1 مل من التخفيف الثاني إلى أطباق بتري المعقمة ثم صب وسط الاجار المغذي المبرد (NA) في الطبق مع التحريك حتى التجانس،

وتركه يتصلب ومن ثم تحضين الأطباق على الدرجة 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة. نمت المستعمرات في الأطباق، وتم تقدير عدد البكتيريا بضرب عدد المستعمرات بمقلوب التخفيف، والتعبير عن النتيجة بعدد الخلايا لكل جرام[19] .

التعداد العام للخمائر والفطور:

تم إجراء الاختبار عن طريق نقل 1 مل من التخفيف الأول إلى أطباق بتري المعقمة ثم صب وسط Potato Dextrose Agar (PDA) المبرد في الطبق مع التحريك حتى التجانس، وتركه يتصلب وتحضين الأطباق على الدرجة حرارة 25 درجة مئوية لمدة 72ساعة، نمت المستعمرات في الأطباق وتم تقدير عدد الخمائر والفطريات بضرب عدد المستعمرات بمقلوب التخفيف، والتعبير عن النتيجة بعدد الخلايا لكل جرام [20].

تم حساب المستعمرات التي نمت بعد الحضانة والتعبير عنها في خلية / غ.

❖ التحليل الإحصائي:

تم إجراء 3 مكررات لجميع الاختبارات ثم التقييم الاحصائي لنتائج اختبار الحساسية باستخدام برنامج (SAS,2018) [21] وباستخدام اختبار الإشارة (Sign Test) واختبار التباين باتجاه وحيد Analyses of variance (AOV) والتقييم الاحصائي لبقية النتائج التي تم التوصل إليها بواسطة البرنامج الإحصائي Minitab 17- باستخدام تحليل التباين ANOVA وذلك عند مستوى $\alpha=0.05$ وتم التعبير عن النتائج من خلال استخدام الإحصاء الوصفي لا سيما مقاييس المتوسط الحسابي والانحراف المعياري.

❖ التقييم الحسي:

تم إجراء الاختبار الحسي من قبل مجموعة من الدكاترة والمهندسين من كلية الهندسة الكيميائية والبترولية / قسم غذائية / جامعة البعث لتحديد مدى قبول المستهلك وتأثيرها على مدة الصلاحية وذلك وفق استمارة التقويم المعتمدة قسم الغذاء والتغذية التابع لجامعة ولاية أركنساس الأمريكية [22] وقد أعطيت كل صفة من الصفات الحسية درجة من 1 إلى7درجات الجدول (1).

الجدول (1): استمارة التقييم الحسي لعينات الكيك المختبرة.

الصفة	الدرجة
المظهر	7
النسجة(مسامية)	7
الطراوة	7
النكهة	7
التقبل العام	7

أعلى درجة تمنح لكل صفة حسية هي 7وأدنى درجة 1حيث 7=ممتاز،6= جيد جدا،5= جيد، 4=متوسط،3= مقبول،2= رديء،1= رديء جدا

4-النتائج والمناقشة:

- نتائج تقييم الفعالية المضادة للميكروبات للزيوت العطرية المستخلصة من قشور الحمضيات: تم التقييم ضد أهم أنواع البكتريا المنقولة عن طريق الغذاء والتي قد تلوث المنتجات المخبوزة وتفسدها وكذلك ضد بعض أنواع الفطور التي تنتقل أبواغها للكيك والمنتجات المخبوزة أثناء تصنيع الكيك وتجهيزه.

تمت الدراسة ضد ثلاثة أجناس من البكتريا وأربعة أجناس من الفطور باستخدام 20µl من الزيوت المستخلصة وتم تسجيل أقطار دائرة التثبيط لها كما هو مبين في الجدول (2) بالنسبة للبكتريا أظهرت نتائج الدراسة أن زيت الليمون الأساسي كان الأكثر فعالية من بين زيوت الحمضيات المدروسة ولقد أعطى أقصى قطر تثبيط ضد *Escherichia coli* وذلك بدائرة تثبيط قطرها (23mm) تليها *Staphylococcus aureus* (17mm) و كانت *Salmonella spp* الأقل حساسية بقطر (16mm) أما زيت البرتقال كان أقل تأثيراً وأقل فعالية مقارنة بالليمون أقطار التثبيط تراوحت للسالمونيلا (8mm) أما المكورات العنقودية والإشريكية القولونية كان لها نفس القطر (10mm) وأظهرت الاشريكية القولونية المقاومة الأقل بالنسبة لجميع الزيوت المستخلصة وهذه النتائج تتوافق مع ما توصل إليه [23] الذي وجد بأن جميع زيوت قشور الحمضيات التركية فعالة ضد جميع أنواع البكتريا والفطريات وكان لزيت قشر الليمون النشاط الأبرز مقارنة ببقية الأنواع .

أما بالنسبة للفطور فلقد أبدت جميع زيوت الحمضيات فعالية مضادة لها وكانت أقطار دائرة التثبيط مقاربة للأقطار التي حصلنا عليها ضد البكتريا وكان فطر *Aspergillus Niger* الأكثر حساسية لجميع الزيوت باستثناء النارنج وكان زيت الليمون الأكثر فعالية من بين الزيوت كما في البكتريا , وتفسر هذه النتائج بأن جميع زيوت الحمضيات تحتوي على مركب الليمونين بنسبة عالية من (62.15-96.27)% المعروف بتأثيره المضاد

للأحياء الدقيقة [24] ، و الليمونين وحده لا ينفرد بالتأثير المضاد للميكروبات بل يتآزر مع مركبات أخرى موجودة في الزيت وهذا ما يفسر أن الليمون هو النوع الأكثر فعالية وذلك لاحتوائه على نسبة عالية من β –Pinene و α –Pinene (مجموع نسبتهما 8.385%) مقابل مع مجموعها في زيت البرتقال والكريفون والبوميلي والنارنج التي تراوحت من (0.635–1.568)% وغيرها من المركبات الفعالة مثل (Citral) الذي أثبتت فعاليته كمركب فعال كمضاد للفطور والبكتريا [25].

تم تقدير الفروقات المعنوية بين فاعلية منع النمو للزيوت العطرية موضوع الدراسة بالنسبة للفطور باستخدام اختبار التباين باتجاه وحيد وباستخدام برنامج (SAS,2018) [21] وقد سجلت الفروقات المعنوية كما يلي:

- *Aspergillus niger*: كانت هنالك فروقات معنوية واضحة بين زيت البرتقال وزيت الليمون P=0.000 ولم تكن هنالك أية فروقات معنوية ما بين زيت البرتقال زيت النارنج P>0.05.
- *Aspergillus flavus*: كانت هنالك فروقات معنوية متوسطة بين زيت البرتقال وزيت الليمون P=0.0001–0.001 كما لم تكن هنالك أية فروقات معنوية بين زيت البرتقال وزيت النارنج P>0.05.
- *Rhizopus sp*: كانت هنالك فروقات معنوية بسيطة بين زيت البرتقال وزيت الليمون P=0.01–0.05 ولم تكن هنالك أية فروقات بين زيت البرتقال وزيت النارنج.

- *Penicillium sp*: كانت هنالك فروقات معنوية واضحة بين زيت البرتقال وزيت الليمون $P<0.001$ و لم تكن هنالك أية فروقات بين زيت البرتقال وزيت النارنج.

أما بالنسبة للفروقات المعنوية لحالات منع النمو للبكتريا المختبرة:

- *Salmonella spp*: كانت هنالك فروقات معنوية واضحة مرتفعة ما بين استخدام زيت البرتقال وزيت الليمون $P<0.0001$ و لم تكن هنالك أية فروقات معنوية بين زيت البرتقال وزيت النارنج.
- *Escherichia coli*: كانت هنالك فروقات معنوية واضحة جداً (مرتفعة جداً) بين استخدام زيت البرتقال وزيت الليمون ولم تكن هنالك أية فروقات معنوية بين استخدام زيت البرتقال وزيت النارنج.
- *Staphylococcus aureus*: سجلت نفس النتائج المدرجة أعلاه.

الجدول (2): النشاط المضاد للميكروبات للزيوت الأساسية المستخلصة من الحمضيات باستخدام 20µl ضد بعض أنواع البكتريا المنقولة عن طريق الأغذية (أقطار دائرة التثبيط بالميليمتر).

الأحياء الدقيقة المختبرة	Zone of inhibition (mm)		
	الزيوت الأساسية		
	البرتقال	الليمون	النارنج
Salmonella spp	9	16	8
Escherichia coli	10	23	11
Staphylococcus aureus	10	17	10
Aspergillus niger	9	18	9
Aspergillus flavus	8	13	8

Rhizopus sp	9	11	10
Penicillium sp	10	15	9

❖ نتائج التحليل الكيميائي والفيزيائي للكيك:

تم إجراء التحاليل الكيميائية والفيزيائية كل 10 أيام للكيك طيلة مدة الحفظ، وتعتبر هذه الاختبارات هامة كون درجات الحرارة المحيطة ومستويات الأس الهيدروجيني لأنواع الكيك بين (5.4–7.5) والنشاط المائي في النطاق 0.75 إلى0.98 مجالات تعمل على تعزيز تلف الأطعمة المخبوزة بالعفن و الخميرة والبكتريا [26].

✓ نتائج الأس الهيدروجيني:

يعطي الجدول (3) قيم الأس الهيدروجين التي تم الحصول عليها، بالنسبة للعينات توجد فروقات معنوية واضحة في قيم الأس الهيدروجيني (pH) ما بين الشاهد ومجاميع التجربة ($p\leq0.05$) بالنسبة للزمن انخفضت قيم pH بشكل تدريجي خلال التخزين.

الجدول (3): التغيرات في قيم pH لعينات الكيك مع الزمن.

زمن التخزين العينة	1-day	10-day	20-day	30-day
1-شاهد	^{a}6.91±0.02	^{a}6.79±0.04	^{a}6.68±0.01	SP
2-زيت برتقال مضاف 0.3%	^{bc}6.79±0.04	^{ab}6.68±0.03	^{a}6.62±0.02	SP
3-زيت برتقال مضاف 0.5%	^{bc}6.74±0.01	^{c}6.59±0.03	^{ab}6.56±0.03	SP
4-زيت برتقال مضاف 1%	^{c}6.63±0.01	^{c}6.56±0.03	^{b}6.55±0.03	^{ab}6.49±0.005
5-زيت ليمون مضاف 0.3%	^{bc}6.74±0.01	^{ab}6.71±0.02	^{a}6.63±0.03	SP
6-زيت ليمون مضاف 0.5%	^{bc}6.68±0.01	^{c}6.57±0.05	^{ab}6.53±0.01	SP
7-زيت ليمون مضاف 1%	^{c}6.60±0.01	^{c}6.54±0.05	^{b}6.50±0.01	^{b}6.45±0.01
8-زيت نارنج مضاف 0.3%	^{ab}6.82±0.03	^{b}6.69±0.01	^{a}6.63±0.01	SP

9-زيت بنارنج مضاف 0.5%	^{bc}6.76±0.03	^{abc}6.66±0.01	^{ab}6.61±0.03	SP
10-زيت نارنج مضاف 1%	^{c}6.68±0.03	^{bc}6.60±0.01	^{b}6.57±0.03	^{ab}6.49±0.005
11-سوربات البوتاسيوم 0.1%	^{a}6.79±0.01	^{a}6.76±0.01	^{a}6.70±0.03	^{a}6.68±0.04

sp: spoilage sample.

تدل الأحرف الصغيرة المتشابهة في العمود الواحد على عدم وجود فرق معنوي بينها عند $p \geq 0.05$

ويمكن تفسير الانخفاض في درجة الحموضة خلال التخزين بسبب زيادة نشاط الأحياء [27]. ويرجع انخفاض درجة حموضة العينات المضاف لها زيوت عطرية إلى وجود مادة sabonin في تركيبها الكيميائي [28] وهذه النتائج تتوافق مع ما توصل إليه [29].

✓ نتائج النشاط المائي (a_w):

يوجد الماء في الأغذية بشكلين الحر والمرتبط الماء المرتبط هو الذي يكون داخلاً في تركيب جزيئات الغذاء المختلفة، أما الماء الحر هو الماء المتاح بيولوجياً والذي يساعد في نمو البكتريا والخمائر والفطور مؤثراً بذلك على جودة الغذاء وسلامته، يعد اختبار النشاط المائي على درجة كبيرة من الأهمية فهو يفيد في معرفة مدى سلامة الغذاء واستقراره أثناء مدة صلاحيته وتخزينه تعتمد قابلية المنتجات الغذائية للهجوم الميكروبي إلى حد كبير على توافر الماء في المنتج بدلاً من محتوى الرطوبة والذي عبرنا عنه بالنشاط المائي، المكونات المختلفة الموجودة في الكيك تتنافس فيما بينها من أجل الارتباط مع الماء من أجل الذوبان و الإماهة، فمثلا السكريات والأملاح عند ذوبانها تقلل من ضغط البخار وتوافر الماء لأي كائن حي دقيق متواجد في المنتج الغذائي [30] ، وبالتالي ينخفض النشاط المائي وتزداد مدة الصلاحية بزيادة تركيز هذه المواد.

يبين الجدولين (4 و5) بأن قيم النشاط المائي ومحتوى الرطوبة تنخفض تدريجياً مع الزمن لجميع العينات أثناء مدة التخزين وذلك نتيجة هجرة الرطوبة من اللب إلى سطح الكيك [31] وبسبب نفاذية الغلاف [32].

يلاحظ من الجدول رقم (4) لاحظنا وجود فروقات معنوية بسيطة في التغيرات في قيم (a_w) ما بين الشاهد ومجاميع التجربة ($p \leq 0.05$).

الجدول (4): التغيرات في قيم (a_w) خلال مدة التخزين

زمن التخزين العينة	1-day	10-day	20-day	30-day
1-شاهد	^{a}0.828±0.008	^{a}0.80±0.02	^{a}0.778±0.005	SP
2-زيت برتقال مضاف 0.3%	^{a}0.826±0.006	^{b}0.788±0.012	^{a}0.777±0.013	SP
3-زيت برتقال مضاف 0.5%	^{ab}0.823±0.002	^{ab}0.793±0.002	^{a}0.776±0.003	SP
4-زيت برتقال مضاف 1%	^{ab}0.814±0.02	^{b}0.782±0.022	^{a}0.771±0.014	^{a}0.752±0.012
5-زيت ليمون مضاف 0.3%	^{a}0.827±0.009	^{b}0.787±0.009	^{a}0.774±0.02	SP
6-زيت ليمون مضاف 0.5%	^{b}0.819±0.016	^{ab}0.795±0.015	^{a}0.773±0.002	SP
7-زيت ليمون مضاف 1%	^{b}0.816±0.01	^{b}0.789±0.005	^{a}0.779±0.015	^{a}0.749±0.003
8-زيت نارنج مضاف 0.3%	^{a}0.830±0.014	^{b}0.786±0.007	^{a}0.775±0.001	SP
9-زيت بنارنج مضاف 0.5%	^{a}0.824±0.02	^{ab}0.794±0.014	^{a}0.779±0.001	SP
10-زيت نارنج مضاف 1%	^{ab}0.817±0.03	^{ab}0.791±0.06	^{a}0.772±0.009	^{a}0.757±0.001
11-سوربات البوتاسيوم 0.1%	^{a}0.827±0.004	^{ab}0.799±0.02	^{a}0.781±0.005	^{a}0.765±0.001

sp: spoilage sample

تدل الأحرف الصغيرة المتشابهة في العمود الواحد على عدم وجود فرق معنوي بينها عند $p \geq 0.05$

الجدول (5): التغيرات في محتوى الرطوبة (%) خلال مدة التخزين

زمن التخزين العينة	1-day	10-day	20-day	30-day
1-شاهد	^{a}22.92±0.42	^{a}21.15±0.27	^{a}19.61±0.18	SP
2-زيت برتقال مضاف 0.3%	^{a}22.17±0.19	^{a}21.18±0.51	^{a}19.96±0.58	SP
3-زيت برتقال مضاف 0.5%	^{a}22.67±0.49	^{ab}21.12±0.31	^{a}19.23±0.30	SP
4-زيت برتقال مضاف 1%	^{a}22.05±0.12	^{b}20.74±0.70	^{a}19.96±0.41	^{a}18.04±0.11
5-زيت ليمون مضاف 0.3%	^{a}22.61±0.21	^{a}21.48±0.33	^{a}19.97±0.22	SP
6-زيت ليمون مضاف 0.5%	^{a}22.72±0.21	^{bc}20.52±0.43	^{a}19.45±0.65	SP
7-زيت ليمون مضاف 1%	^{a}21.98±0.23	^{c}20.02±0.65	^{a}19.55±0.18	^{a}17.89±0.01
8-زيت نارنج مضاف 0.3%	^{a}22.03±0.53	^{ab}21.09±0.75	^{a}19.86±0.29	SP
9-زيت بنارنج مضاف 0.5%	^{a}22.58±0.53	^{bc}20.83±0.16	^{a}20.02±0.06	SP
10-زيت نارنج مضاف 1%	^{a}22 19±0.19	^{bc}20.65±0.16	^{a}19.89±0.06	^{a}18.15±0.49
11-سوربات البوتاسيوم 0.1%	^{a}22.45±0.21	^{bc}20.92±0.21	^{a}19.92±0.17	^{a}18.41±0.16

sp: spoilage sample

تدل الأحرف الصغيرة المتشابهة في العمود الواحد على عدم وجود فرق معنوي بينها عند $p \geq 0.05$

✓ نتائج قياس الصلابة:

من الجدول رقم (6) تشير النتائج إلى وجود فروقات معنوية ما بين العينة المضاف لها سوربات البوتاسيوم ومجاميع التجربة ($p \leq 0.05$).

الجدول (6): التغيرات في الصلابة (N) خلال مدة التخزين

زمن التخزين العينة	1-day	10-day	20-day	30-day
1-شاهد	^{b}1.631±0.032	^{ab}1.996±0.050	^{bc}2.423±0.058	SP
2-زيت برتقال مضاف 0.3%	^{b}1.521±0.003	^{b}1.811±0.0416	^{bc}2.267±0.034	SP
3-زيت برتقال مضاف 0.5%	^{b}1.453±0.165	^{bc}1.712±0.049	^{cd}2.164±0.039	SP
4-زيت برتقال مضاف 1%	^{c}1.263±0.032	^{c}1.533±0.036	^{d}1.993±0.085	^{b}2.308±0.132
5-زيت ليمون مضاف 0.3%	^{b}1.587±0.063	^{ab}1.989±0.040	^{bc}2.257±0.0316	SP
6-زيت ليمون مضاف 0.5%	^{b}1.495±0.097	^{b}1.893±0.056	^{bc}2.201±0.071	SP
7-زيت ليمون مضاف 1%	^{bc}1.319±0.065	^{b}1.711±0.145	^{cd}2.043±0.087	^{b}2.415±0.031
8-زيت نارنج مضاف 0.3%	^{b}1.604±0.016	^{ab}1.921±0.051	^{b}2.394±0.087	SP
9-زيت بنارنج مضاف 0.5%	^{b}1.594±0.098	^{b}1.886±0.0501	^{b}2.304±0.034	SP
10-زيت نارنج مضاف 1%	^{b}1.434±0.03	^{b}1.7960±0.041	^{b}2.254±0.116	^{b}2.571±0.0977

11-سوربات البوتاسيوم 0.1%	^{a}2.040±0.051	^{a}2.328±0.051	^{ab}2.818±0.011	^{a}3.126±0.100

sp: spoilage sample

تدل الأحرف الصغيرة المتشابهة في العمود الواحد على عدم وجود فرق معنوي بينها عند $p \geq 0.05$

على الرغم من أن معدل بيات الكيك أبطأ من الخبز بسبب انخفاض كمية النشاء فيه مقارنة بالخبز ووجود السكر والدسم كمكونات رئيسية في تركيبته [32] لكنه يحدث قبل التدهور الميكروبي في الكيك ويحدد مدة صلاحيته وبالتالي دراسة القوام من أهم المؤشرات التي تحدد مدة صلاحية المنتج ومدى قبول المستهلك أو رفضه فالصلابة تزداد خلال مدة التخزين وتعطينا لبابة كيك مفتتة غير محبذة للاستهلاك، ويمكن تفسير الصلابة التي تحدث للبابة الكيك بأنها ضعف في الروابط الداخلة في تكوين البنية [33] وذلك نتيجة لما يدعى البيات [34] يوضح الجدول (6) نتائج قيم الصلابة لعينات الكيك التي ازدادت صلابتها مع زمن التخزين لكل من عينة الشاهد ومجاميع التجربة بالإضافات 0.3%-0.5%-1% على التوالي وهذه النتائج تتفق مع ما توصل إليه [35] في دراسته بأن الكيك المخزن بدرجة حرارة الوسط المحيط تزداد صلابته بشكل تدريجي طيلة مدة التخزين، كما يلاحظ من النتائج بأن عينة الشاهد أعطت قيم صلابة أعلى قليلاً من العينات المضاف لها زيت قشر الليمون والبرتقال بنسبة 1%، وهذا يتشابه مع ما وجده [36] بأن إضافة زيت البرتقال العطري إلى الكيك حسن من القوام بشكل طفيف. ونظراً لاحتواء الزيت العطري على مركبات كيميائية خافضة للتوتر السطحي ساهمت في حجز الغاز والمحافظة عليه. وهذا يتوافق مع ما توصل إليه [29] أنه بإضافة زيت قشر البرتقال للكيك ازداد حجم الكيك وانخفضت صلابته. أما عينة الكيك الحاوية على السوربات فكان لها حجم واضح أقل ويمكن تفسير ذلك بحدوث اضطراب في توزيع فقاعات الهواء وحتى القضاء عليها وتخريبها (تمزقها).

❖ نتائج التحليل الميكروبي للكيك:

تم إجراء التحليل الميكروبي في بداية التخزين بعد التصنيع مباشرة وكل 10 أيام حتى نهاية مدة التخزين.

✓ نتائج التعداد العام للبكتريا للكيك خلال فترة الحفظ:

أظهرت نتائج الجدول (7) أنه في بداية تخزين الكيك لم تظهر المستعمرات في جميع العينات، وكان الحد الأقصى للتعداد من بين عينات الكيك المدروسة لعينة الشاهد، في اليوم العاشر لاحظنا ظهور المستعمرات البكتيرية في جميع العينات وبدأت بالتزايد بشكل تدريجي خلال مدة التخزين.

الجدول (7): التعداد العام للبكتريا (10^2خلية /غ).

زمن التخزين العينة	0-day	10-day	20-day	30-day
1-شاهد	ND	^{a}15.33	^{a}56.66	SP
2-زيت برتقال مضاف 0.3%	ND	^{ab}12.33	^{bc}35.66	SP
3-زيت برتقال مضاف 0.5%	ND	^{b} 9.33	^{cd}26.66	SP
4-زيت برتقال مضاف 1%	ND	^{bc}7.33	^{d}18.66	^{a}35.66
5-زيت ليمون مضاف 0.3%	ND	^{ab}11.33	^{bc}32.33	SP
6-زيت ليمون مضاف 0.5%	ND	^{bc}7.33	^{cd}21.33	SP
7-زيت ليمون مضاف	ND	^{c} 5.33	^{d}15.33	^{b}23.33

1%				
8-زيت نارنج مضاف 0.3%	ND	^{a} 14.66	^{b}39.66	SP
9-زيت بنارنج مضاف 0.5%	ND	^{ab}11.33	^{cd}29.33	SP
10-زيت نارنج مضاف 1%	ND	^{bc}8.33	^{d}19.33	^{a}35.66
11-سوربات البوتاسيوم 0.1%	ND	^{d}3.66	^{e}5.66	^{c}9.33

ND: not detected microbial counts ,sp: spoilage sample.

تدل الأحرف الصغيرة المتشابهة في العمود الواحد على عدم وجود فرق معنوي بينها عند $p \geq 0.05$

✓ نتائج التعداد العام للخمائر والفطور للكيك خلال فترة الحفظ:

توضح النتائج المبينة في الجدول (8) بعدم ملاحظة أي نمو للفطور والخمائر في بداية التخزين وتبين أيضاً أن إضافة زيت قشر الحمضيات إلى الكيك بنسبة إضافة 1% أدى إلى تأخير ظهور العفن خلال مدة الحفظ مقارنة بعينة الشاهد.

الجدول (8): التعداد العام للخمائر والفطور (10خلية /غ)

زمن التخزين العينة	0-day	10-day	20-day	30-day
1-شاهد	ND	^{a}11.33	^{a}37.66	SP
2-زيت برتقال مضاف 0.3%	ND	^{a} 9.33	^{bc}28.33	SP
3-زيت برتقال مضاف 0.5%	ND	^{b}6.33	^{cd}19.66	SP
4-زيت برتقال مضاف 1%	ND	ND	^{d}9.66	^{a}17.66
5-زيت ليمون مضاف 0.3%	ND	^{bc}5.33	^{c}19.66	SP
6-زيت ليمون مضاف 0.5%	ND	^{c}3.33	^{d}8.33	SP
7-زيت ليمون مضاف 1%	ND	ND	^{de}5.33	^{bc}8.33

8-زيت نارنج مضاف 0.3%	ND	^{ab}7.33	^{bc}25.66	SP
9-زيت بنارنج مضاف 0.5%	ND	^{bc}5.33	^{c}19.33	SP
10-زيت نارنج مضاف 1%	ND	ND	^{d}7.33	^{a}15.33
11-سوربات البوتاسيوم 0.1%	ND	ND	^{de}3.33	^{c}5.33

ND: not detected microbial counts, sp: spoilage sample

تدل الأحرف الصغيرة المتشابهة في العمود الواحد على عدم وجود فرق معنوي بينها عند $p \geq 0.05$

جميع التراكيز المضافة من الزيت أعطت فعالية في تخفيض الحمل الميكروبي وكلما زاد تركيز الزيت لاحظنا زيادة الفعالية وهذا ما يتشابه مع ما توصل إليه في دراسته [35] ويتوافق مع [37] بأن فعالية الزيوت العطرية تزداد بزيادة تركيز الزيت وأن انخفاض عدد الميكروبات يعتمد على تركيز الزيت العطري فكلما زاد تركيز الزيت كلما كان التأثير المضاد للميكروبات عالياً وقد يمنع بشكل تام من نمو الكائنات الحية الدقيقة، بهذا نجد أنه بزيادة التركيز تزداد فعالية الزيت في تخفيض التعداد البكتيري ويكون تركيزاً فعالاً في الحفظ بحيث حافظ الكيك على مدة صلاحية 30 يوم وهذا يتشابه مع [38]. وتعزى الفعالية المضادة للميكروبات بشكل أساسي إلى محتوى زيوت الحمضيات لمركب الليمونين المعروف بخصائصه المضادة للفطريات والبكتريا [39] .

❖ نتائج التقييم الحسي للكيك:

يبين الجدول (9) نتائج التقييم الحسي لعينات الكيك المختلفة المضاف إليها زيوت الحمضيات بالنسب الثلاث (0.3-0.5-1)% وعينة الشاهد الخالية من الإضافات والعينة المضاف لها مادة حافظة كيميائية (سوربات البوتاسيوم) وذلك عند بداية التخزين، تشير نتائج التحليل الإحصائي إلى عدم وجود فروق ذات دلالة معنوية بين

العينات المضاف إليها زيوت قشور الحمضيات وبين عينة الشاهد و السوربات في جميع الصفات باستثناء صفة النكهة والمسامية فقد ظهرت فروقات بين العينات يمكن تفسير نتائج التقييم الحسي بكون الزيوت العطرية لقشور الحمضيات معروفة كمركبات نكهة [40]وهذا ما رفع من درجات تقييم عينات الزيت العطري المضاف إلى الكيك بالنسب الثلاثة.

الجدول (9): التقييم الحسي لنماذج الكيك المختبرة

الصفة	المظهر (لون قشر ولبابة)	النسجة (المسامية)	الطراوة (الصلابة)	النكهة	القبول العام
1-شاهد	5.87 ± 0.37^{ab}	5.28 ± 0.48^{bc}	5.14 ± 0.37^{b}	5.42 ± 0.53^{b}	5.28±0.48
2-زيت برتقال مضاف 0.3%	4.71 ± 1.38^{c}	4.71 ± 1.38^{d}	4.71 ± 1.25^{c}	5.57 ± 0.53^{b}	5.42±0.53
3-زيت برتقال مضاف 0.5%	6.28 ± 0.75^{a}	5.28 ± 1.70^{bc}	5.42 ± 0.97^{b}	6.14 ± 0.37^{a}	6.28±0.75
4-زيت برتقال مضاف 1%	6.28 ± 0.75^{a}	6.57 ± 1.06^{b}	6.57 ± 0.53^{a}	6.57 ± 0.78^{a}	6.57±0.53
5-زيت ليمون مضاف 0.3%	6.14 ± 0.37^{ab}	5.71 ± 0.75^{b}	5.57 ± 0.53^{b}	5.71 ± 0.75^{b}	6.14±0.37
6-زيت ليمون مضاف 0.5%	5.85 ± 1.06^{ab}	5.85 ± 1.21^{b}	6.14 ± 0.37^{ab}	6.28 ± 0.48^{ab}	6.42±0.53
7-زيت ليمون مضاف 1%	6.14 ± 0.89^{ab}	6.28 ± 1.25^{ab}	6.71 ± 0.48^{a}	6.71 ± 0.75^{a}	6.57±0.53
8-زيت نارنج مضاف 0.3%	5.85 ± 0.37^{ab}	6.28 ± 0.48^{ab}	5.85 ± 0.37^{b}	5.71 ± 0.48^{b}	5.85±0.37
9-زيت بنارنج مضاف 0.5%	6.28 ± 0.75^{a}	6.42 ± 0.53^{a}	5.85 ± 0.37^{ab}	5.71 ± 0.75^{b}	5.85±0.37
10-زيت نارنج مضاف 1%	6.28 ± 0.75^{bc}	5.85 ± 0.78^{b}	6.42 ± 0.53^{b}	5.85 ± 0.37^{b}	6.14±0.37

11-سوربات البوتاسيوم 0.1%	5.87±0.37^{ab}	5.28±0.48^{bc}	5.14±0.37^{b}	5.42±0.53^{b}	5.28±0.48

أعلى درجة تمنح لكل صفة حسية هي 7وأدنى درجة 1حيث 7=ممتاز،6= جيد جدا، 5=جيد،4= متوسط، 3=مقبول،2= رديء،1= رديء جدا.

تدل الأحرف الصغيرة المتشابهة في العمود الواحد تدل على عدم وجود فرق معنوي بينها عند $p \geq 0.05$.

5-الاستنتاجات والتوصيات:

من خلال نتائج البحث وجد:

i. انخفاض قيمة pH لجميع العينات المضاف لها زيوت عطرية مع زيادة نسبة الإضافة وانخفاض الأس الهيدروجيني مع الزمن بسبب التغيرات الحاصلة أثناء التخزين.
ii. انخفاض رطوبة الكيك مع الزمن وبالتالي فقدان المنتج لطازجيته.
iii. انخفاض قيمة النشاط المائي بزيادة نسبة الزيت العطري للحمضيات وهو أمر مرغوب فيه لأنه يحد من نمو الأحياء الدقيقة أثناء التخزين.
iv. تحسن في الخواص الفيزيائية والحسية من قوام ونكهة ومسامية.
v. تقليل أعداد البكتريا والخمائر والفطور للكيك بزيادة نسبة الزيت المضاف خلال فترة التخزين وبالتالي زيادة العمر الافتراضي بشكل أمن على الصحة بدون أية مواد حافظة كيميائية.

التوصيات:

- استخدام مواد محسنة للقوام لتجنب البيات مع زيادة العمر التخزيني.
- استخدام أغلفة غير نفوذه للرطوبة والأوكسجين للحفاظ على جودة الكيك أطول مدة ممكنه.
- إضافة الزيت العطري لحشوات المنتج المخبوز لتحقيق أقصى استفادة وخاصة الحشوات اللبنية التي تعتبر المصدر الأكبر للتلوث البكتيري
- استخدام تقنيات مختلفة للتطبيق الزيت في الأغذية كدمجه مع الأغلفة بدون تعرضه للحرارة للحفاظ على معظم مكوناته.

المراجع

[1]-London: Institute of Food Science. (LIFS). (1993). Shelf Life of Foods – Guidelines for its Determination and Prediction. & Technology J. Vol.2.

[2]-European Food Safety Authority. (2013). Deoxynivalenol in food and feed: Occurrence and exposure. EFSA J., 11, 3379-3435.

[3]-Kent, N.L. (1983). Technology of cereals. Third Edition. Pergamon Press, Oxford.

[4]-The Syrian Arab organization for Standardization and Metrology. (1994). Cake Characterization No. 1360. Ministry of Industry, Syria.

[5] -Saranraj, P. and Geetha,M.(2012). Microbial Spoilage of Bakery Products and its Control by Preservatives. International J Pharmaceutical and Biological Archives. 3(1): 38-48.

[6]-Krisch, J., Tserennadmid, R., and Vágvölgyi, C. (2011). Essential oils against yeasts and moulds causing food spoilage. Science against microbial pathogens: Communicating current research and technological advances, Badajoz, Spain.

[7]-Skandamis, p., Koutsoumanis, K.Fasseas,K. and Nychas,G. J. E. (2001). Inhibition of Oregano Essential Oil and EDTA on E. coli 0157: H7. Ital. J Food. Sci. 13: 55-65.

[8]-Ferhat, M.A.; Meklati, B.Y.; Smadja, J. and Chemat, F.(2006). AN improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. J. Chromatogr. A, 1112, 121–126.

[9]-Njoroge, S. M., Koaze, H., Karanja, P. N., and Sawamura, M. (2005). Volatile constituents of redblush grapefruit (Citrus paradisi) and pummelo (Citrus grandis) peel essential oils from Kenya. J. Agric. Food Chem. 53, 9790–9794.

[10]-Prakash, B., Kedia, A., Mishra, P. K., and Dubey, N. K. (2015). Plant essential oils as food preservatives to control moulds, mycotoxin contamination and oxidative deterioration of agri-food commodities–Potentials and challenges. Food Control, 47, 381-391.

[11]-Giwa, S. O., Muhammad, M., and Giwa, A. (2018). Utilizing orange peels for essential oil production. *J Eng*Appl Sci, 13(1), 17-27.12.

[12]-Thitilertdecha, N., Teerawutgulrag, A. and Rakariyatham, N. (2008). Antioxidant and antibacterial activities of nepheliumlappaceum l. Extracts. Food Sci Technol, 41: 2029-2035.

[13]-Deans, S.G. and Dorman, H.J.D. (1999). Antimicrobial agent from plant: Antibacterial activity of plant volatile oils. J. Appl. Microbiol. 88(2): 308316.

[14]-Hadacek, F. and Greger, H. (2000). Testing of antifungal natural products: methodologies, comparability of results and essay choose. Phytochemistry Annals, 1, 137-147.

[15]-AOAC. (1999). Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis Baked products. Hydrogen-Ion Activity pH. VOL. 935.39.

[16]-AOAC. (2012). Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis. (A). Total solids and Moisture. Vol.925.45.

[17]-AACC. (2000). Approved methods of American Association of Cereal Chemists (8th ed.). American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA.

[18]- Alomari, W., Alsaed, A.K. and Hadadin, M. (2012). Utilization of labneh whey lactose hydrolyzed syrup in baking and confectionery. Pakistan Journal of Nutrition, 11 (8): 688-695.

[19]- Seeley, J. R., and VanDemark, P. J. (1962). Microbes in action. A laboratory manual of microbiology. Microbes in action. A laboratory manual of microbiology.USA.

[20]-Doulia, D., Katsinis, G., and Rigas, F. (2006). Prediction of the mould-free shelf life of muffins. International Journal of Food Properties, 9(4), 637-650.

[21]- SAS.(2018).Manual Guide Line. Microsoft CO .Limited .USA .WA .State.

[22]-Department of Food and Nutrition, College of Home Economics. (1975). Food Science Manual. K-State Union Book Store, Kansas State University, Manhatten, KS, U.S.A.

[23]-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.

[24]-Badr El-Din, Radwan; Al-Uqla, Bassam, Al-Amir, Lena (2013). Study of the composition and bacterial antagonism of essential oils extracted from the peels of citrus fruits. Damascus University Journal of Basic Sciences, Volume (29), Issue Two. Damascus.

[25]-Souza, E. L. d., Lima, E. d. O., Freire, K. R. d. L. and Sousa, C. P. d., Inhibitory action of some essential oils and phytochemicals on the growth of various moulds isolated from foods. Braz. Arch. Biotechnology. 2005, 48, 245-250

[26]-El-Kadi, S. M., El-Fadaly, H. A., and El-Gayar, E. S. M. (2018). Examination of pathogenic bacteria in some cake samples. International journal of microbiology and application, 5(3), 56-63.

[27]- Sang, W., Shao, X., and Jin, Z. T. (2015). Texture attributes, retrogradation properties and microbiological shelf life of instant rice cake. Journal of food processing and preservation, 39(6), 1832-1838.

[28]-Marzouk, B. (2013). Characterization of bioactive compounds in Tunisian bitter orange (Citrus aurantium L.) peel and juice and determination of their antioxidant activities. BioMed research international.

[29]-Torghabe, S. A., Sheikholeslami, Z., & Salehi, E. A. (2016). Effect of orange peel essential oils as a natural preservative on rheological, sensory and microbial properties of cupcake. Iranian Journal of Food Science & Technology, 12(50).

[30]-Bennion, E. B., and Bamford, G. S. T. (1997). The technology of cake making. Springer Science & Business Media:16th ed / South Bank University London, UK.

[31]-Cauvain, S. P., and Young, L. S. (2009). Bakery food manufacture and quality: water control and effects. John Wiley &Sons.

[32]-Glelians, P., Roy, G. and Guilllet, M. (1999). Relative effects of ingredients on cake staling based on an accelerated shelf-life test. J. Food Sci. 64, 937–940.

[33]-Sych, J., Castaigne, F., and Lacroix, C. (1987). Effects of initial moisture content and storage relative humidity on textural changes of layer cakes during storage. Journal of Food Science, 52(6), 1604-1610.

[34]-Cauvain, S.P. and Young, L.S. (2007). Technology of Bread making; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA. ISBN 978-0-387-38565-5.

[35]-Amer, T. A. (2018). Effect of Lemon and Orange Oils on shelf life of Cake. Sciences, 8(04), 1364-1374.

[36]-Hussein, A. M., Mahmoud, K. F., Hegazy, N. A., Kamil, M. M., Mohammad, A. A., &Mehaya, F. M. (2019). Efficiency of micro and nano encapsulated orange peel essential oils on quality of sponge cake. J Environ Sci Tech, 12, 26-37.

[37]-Khaki, M., Sahari, M. A., and Barzegar, M. (2012). Evaluation of antioxidant and antimicrobial effects of chamomile (Matricaria chamomilla L.) essential oil on cake shelf life., 3(43), 9-18.

[38]-Ahmed, H., Abuzaid, A and Sayed, H. (2009). Antimicrobial effect of orange juice, peel and its essential oil on the shelf life of cake. Mnsoura university Journal of Agriculture Science, 34(2): 1019-1028.

[39]- Espina, L., Gelaw, T.K., de Lamo-Castellvi,S.,Pagan,R.,and Gracia-Gonzlo,D.(2013).Mechanism of bacterial inactivation by combined processes.Plos one , 8(2),e56769.

[40]-Steuer, B., Schulz, H., and ¨ager, E. L. (2001). Classification and analysis of citrus oils by NIR spectroscopy. Food Chemistry, vol. 72, no. 1, pp. 113–117.

دراسة التغيرات فيزيوكيميائية والميكروبيولوجية في عصير الليمون المركز تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة

طالــب الدراســات العليــا: آيات فيتروني

كلية: الهندسة الكيميائية والبترولية – جامعة: البعث

الدكتور المشرف: شريف صادق + د. نسرين البيطار

الملخص

هدف هذا البحث إلى دراسة التغيرات الفيزيوكيميائية والميكروبية في عصير الليمون المركز تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة باستخدام جهاز المبخر الدوراني، ومقارنته مع عصير الليمون المركز بالغليان عند الضغط الجوي النظامي، حيث تم دراسة تحلل حمض الأسكوربيك في عينات عصير الليمون خلال الزمن وعند درجات حرارة مختلفة تحت التفريغ وبالغليان وأظهرت النتائج وجود فروق معنوية بين مختلف درجات الحرارة، فقد انخفض تحلل حمض الأسكوربيك بانخفاض درجة الحرارة وسجلت أقل قيمة عند درجة حرارة 65°C درجة مئوية، وكانت نسبة الاحتفاظ بحمض الأسكوربيك 83.69%، بينما انخفضت نسبة حمض الأسكوربيك في عصير الليمون المركز بالغليان بشكل ملحوظ وكانت نسبة الاحتفاظ 11.5%، كما ارتفعت القدرة المضادة للأكسدة بانخفاض درجة الحرارة، وتبين أن اللون في عينات العصير المركزة تحت التفريغ أقرب إلى العصير الطبيعي على عكس عينات العصير المركز بالغليان، كما ارتفعت الحموضة بارتفاع درجة الحرارة في العصير المركز تحت التفريغ. تم تقدير التعداد الكلي للبكتيريا في عصير الليمون الطازج ولعينات العصير المركز عند درجات حرارة مختلفة، وأظهرت النتائج أنه لم يكن هناك نمو للمستعمرات في عينات العصير المركز المحضر بالغليان عند الضغط الجوي النظامي أو المحضر تحت التفريغ ويعزى ذلك إلى انخفاض قيمة الـPH .

الكلمات المفتاحية : الليمون، فيتامينC، تركيز تحت التفريغ، اللون، النشاط المضاد للأكسدة

Study of physicochemical and microbiological changes in lemon juice concentrate under vacuum at different temperatures

Abstract

This research aims to study the physicochemical and microbial changes in concentrated lemon juice under vacuum at different temperatures using the rotary evaporator and compare it with concentrated lemon juice by evaporation at atmospheric pressure. the degradation of ascorbic acid was studied in lemon juice samples during time and at different temperatures under vacuum and at evaporation at atmospheric pressure , and the results showed that there were significant differences ($P<0.05$) among the different temperatures, where the degradation of ascorbic acid decreased with decreasing temperature, and the lowest value was recorded at 65°C. Ascorbic acid retention percentage was 83.69%.While the percentage of ascorbic acid in concentrated lemon juice significantly deteriorated by boiling, the retention percentage was 11.5%.The antioxidant activity also increased with a decrease in temperature, and it was found that the colour in the concentrated juice samples under vacuum is closer to the natural juice in contrast to the concentrated juice samples by boiling,and the acidity increased with the increase in temperature. Different temperatures and the results showed that there was no growth of colonies in samples of juice and concentrated product prepared by boiling method at regular atmospheric pressure or prepared under vacuum due to the low value of PH

Keywords: lemon, ascorbic acid, concentrate under vacuum, colour, antioxidant activity,VitaminC

أولاً: المقدّمة والدّراسة المرجعية Introduction and Literature Rev :

يرتفع إنتاج العصائر المركزة في جميع البلدان عاماً بعد عام، نظرا لأن تركيز عصائر الفواكه يمنحها ميزات اقتصادية منافسة من وجهة النظر التجارية انطلاقا من الاعتبارات التالية إمكانية تخزينية أفضل، الحصول على قيمة غذائية ومواصفات حسية مقبولة، تقليل الحجم مما يوفر اقتصاديا في عمليات النقل والتخزين والتوزيع. إلا أنه وبالنظر إلى حالة الأسواق والمعامل في سوريا نرى أن بلدنا مازال يستورد مركزات العصائر بالرغم من الكم الهائل من الفواكه التي تنتج في سوريا.

وتشكل ثمار الحمضيات الجزء الرئيسِ من السوق العصائر في العالم ويعد الليمون ثالث أهم الفاكهة التي تعزز الصحة والغنية بالمركبات الضرورية لجسم الإنسان. والواقع أن الليمون له قيمة تجارية قوية لسوق المنتجات وصناعة الأغذية (Gonzlez–Molina *et al.*, 2010) .

أدى التوسع الكبير في زراعة الحمضيات في سوريا إلى ازدياد كمّيات الإنتاج, بحيث فاق كثيراً حاجة السوق المحلّية ممّا أوجد مشكلة في تسويق الفائض, وعلى الرغم من الكميات المتواضعة المتجهة نحو الأسواق الخارجية (وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي,2009). والأمر الآخر الذي زاد المشكلة سوءاً هو عدم إدراج موضوع تخزين ثمار الحمضيات ضمن أولويات الشركات الحكومية أو الخاصّة, لذلك يعتبر الحل الأمثل هو ايجاد طرق لحفظ هذه المنتجات القيمة، ومنها الحصول على العصير وتركيزه بطرق تضمن الجودة العالية وضمن الامكانيات المتوفرة ثم الحفظ بالطرق المختلفة مثل طرق التبريد والتجميد والبسترة والتعليب أو غيرها

ينتمي جنس الحمضيات إلى عائلة الجذريات من فصيلة Aurantoideae (Hui.,2006) تتكون ثمار الحمضيات بشكل عام من قشرة خارجية أو قشرة تتكون من بشرة (طبقة جلدية وشمعية) ، فلافيدو (طبقة تحت القشرة الجلد تحتوي على لون وأكياس زيت تنتج زيوت عطرية) ، البيدو (طبقة إسفنجية أسفل الفلافيدو ، مصدر من الفلافونيدات) ، وحزم وعائية (شبكة من الخيوط الرفيعة على طول جسم الثمرة). عادة ما يحتوي الحيز الداخلي شرائح محاذاة وتقع حول اللب المركزي الناعم للفاكهة وملفوفة بغشاء رقيق يسمى الحاجز. أكياس صغيرة معبأة بكثافة والتي تحتوي على العصير والبذور في معظم الأصناف تملأ الشرائح (Albrigo,1972)

التركيب الكيمائي لليمون معروف. ولم يتم تحديده للفاكهة الكاملة فقط ولكن أيضا تم بشكل منفصل للقشور والعصير والثفل والزيت العطري،.حيث يحتوي عصير الليمون على مجموعة من المركبات النشطة بيولوجياً الفلافونيدات (flavonoids)مثل إريوديكتيول (eriodictyol)– هيسبيريدين (hesperidin) –هسبريتين (hesperetin)– نارينجين (naringin)–أيبيجين (apigenin)– كيرسيتين (quercetin) ومشتقاتها. في الفاكهة الكاملة تم الكشف بالإضافة إلى مركبات الفلافونويد أخرى، ليموسيترين (limocitrin) سيناسيتين

(spinacetin) ويحتوي الليمون على أعلى محتوى من الإريوسيترين(eriocitrin)(Robards *et al* .,1997)

تركيز عصير الليمون

تسمى عملية إزالة جزء معين من المحتوى المائي الطبيعي لعصائر الفاكهة (تركيز العصير)، ويتم تحقيق تركيز العصير بشكل أساسي عن طريق تقليل النشاط المائي aw لمنتج العصير الأمر الذي يطيل مدة صلاحيته بالإضافة إلى تقليل تكاليف التعبئة والتخزين والنقل ، و زيادة ثباتية منتج العصير النهائي. إن اختيار طريقة تركيز عصير الفاكهة ذو أهمية كبيرة لأن الطريقة المستخدمة في عملية التركيز تحدد جودة المنتج النهائي مثل النكهة واللون الرائحة والمظهر.(Yousefi *et al*., 2012)

يتم استخدام مجموعة واسعة من التقنيات لتركيز العصائر مثل: التبخير الحراري، التركيز التناضحي، التركيز بالتناضح العكسي والتركيز بالتجميد(Surin *et al* .,2014)

التركيز بالتبخير Concentration by Evaporation:

تسمى عملية إزلة جزء معين من المحتوى المائي الطبيعي لعصائر الفاكهة عن طريق التبخير بعملية التركيز بالتبخير. تتم العملية في أجهزة متقطعة أو مستمرة حيث تستخدم الأجهزة المتقطعة في المجالات التي تكون فيها الطاقة الإنتاجية منخفضة أما في المجالات ذات الطاقة الإنتاجية العالية فتستخدم المبخرات ذات العمل المستمر ويعتبر العامل الأساسي الذي يحدد اقتصادية المبخر هو استهلاك بخار التسخين. يتم تبخير المحاليل المائية في الصناعات الغذائية في أجهزة التبخير والتي هي عبارة عن أجهزة يتم فيها غليان المحاليل وتبخر الماء عن طريق إضافة حرارة إلى المحلول والتي تؤمن بدورها الحرارة الكامنة للتبخير، حيث يستخدم من أجل التسخين بخار ذو ضغط منخفض أو غازات الاحتراق(Adnan *et al*.,2018). يعد التبخير الطريقة الأكثر استخداما للعصائر حيث يتم تبخير الماء بالغليان مما يؤدي إلى رفع تركيز المادة الصلبة المنحلة للعصير، كما يؤدي إلى خفض فعالية الماء والذي بدوره يؤدي إلى انخفاض معدل نمو الأحياء الدقيقة ويقلل من احتمال فساد المنتج ويزيد من زمن صلاحيته. وكما أنه من المعروف أن تركيز عصائر الفاكهة بطرق التبخير التقليدية يؤدي إلى تدهور اللون والأنثوسيانين وفقدان معظم المركبات المتطايرة مع انخفاض نوعي ملحوظ للمركبات ذات القيمة العالية مثل فيتامينC والفينولات الكلية وذلك نتيجة لتأثير الحرارة العالية في المركزات الغذائية لذلك تم ابتكار تقنيات بديلة لتركيز العصائر بحيث تكون الناتج أكثر كفاءة أثناء التركيز(Jiao *et al*.,2004) .

من هذه التقنيات البديلة تم استخدام التركيز تحت التفريغ، حيث أنه باستخدام هذه التقنية يتم تجنب ارتفاع درجة الحارة ، وتغير نكهة العصير وتغير جودة اللون الذي ينتج بسبب التأثير الحراري والوقت الطويل أثناء التركيز (Jiao *et al.*,2004).

لاقى استخدام التركيز تحت التفريغ في تركيز العصائر استحسانا واسعا حيث أثبتت الدراسات المزايا العديدة لاستخدام هذه الطريقة في المحافظة على جودة المنتج النهائي من الناحية الحسية والتغذوية:

- في دراسة على الشوندر السكري أثبت الباحثون تأثير طريقة التركيز تحت التفريغ على جودة المركز النهائي من حيث ارتفاع الفينولات الكلية والنشاط المضاد للأكسدة والحفاظ على اللون والصبغات وذلك من خلال دراسة تأثير استخدام عدة درجات حرارة في عملية التركيز (Bazaria and Kumar,2016).
- في دراسة أخرى تم التوصل إلى أن استخدام المبخر الدوار لتركيز عصير التمر تحت التركيز أدى إلى الحصول على مركز بخصائص جذابة من ناحية اللون والنكهة والقبول العام والخصائص الفيزيائية والكيميائية(AlMutairi and ALjasser,2012) .
- كما ذكر Elhadad وزملاؤه (2013) في دراسة على عصائر المشمش والخوخ أن استخدام طريقة التركيز تحت التفريغ أدى إلى زيادة ملحوظة في المواد الصلبة الذائبة الكلية ومؤشر اللون، والسكريات الكلية والسكريات المرجعة ومحتوى الرماد مماحافظ على خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة للمركز الناتج
- في دراسة على عصير التوت البري وجد أن استخدام التركيز تحت التفريغ أعطى كثافة لونية أقل بالمقارنة مع استخدام الطريقة التقليدية مما حافظ على لون المركز الناتج بلاضافة إلى أن محتوى الفينولات الكلية كان أعلى بالمقارنة مع الطريقة التقليدية وذلك بسبب انخفاض درجة الحرارة المستخدمة في المبخر الدوار(Elik *et al.*,2016).
- ذكر Mahmoud وزملاؤه (2017) في دراسة على عصير الرمان لتحضير مركز بدرجة 50% بريكس أن طريقة التركيز تحت التفريغ حافظت على نسبة أعلى من الأنثوسيانين والفينولات الكلية والقدرة المضادة للأكسدة مقارنة بالغليان المباشر مما أدى للحصول على عصير رمان ذو قيمة تغذوية أعلى.
- ذكر Jaju وزملاؤه(2017) أن التركيز بالمبخر الدوار تحت التفريغ تقنية أفضل من التقنيات الأخرى مثل طريقة الغليان تحت الضغط الجوي النظامي، ونظرا للرطوبة العالية لفاكهة البطيخ قد لاتكون تقنيات المعالجة الجديدة غير الحرارية مثمرة، لذلك فإن فقدان الليكوبين كان أقل وهو مكون مهم جدا لعصير البطيخ كمضاد أكسدة، أما اللون وهو معيار الجودة المطلوب في الغالب لقبول المستهلك فقد

كان أفضل في العصير المركز تحت التفريغ على عكس العصير المركز بالغليان في الدراسة التي أجراها على تأثير التركيز بالتبخير تحت التفريغ على محتوى اللايكوبين والخصائص الريولوجية لعصير البطيخ .

ثانياً: هدف البحث Aim of the research:

هدف هذا البحث إلى دراسة تاثير تطبيق التركيز تحت التفريغ على عصير الليمون من حيث الصفات الفيزيوكيميائية والميكروبية وذلك بهدف:

1. تأمين منتج متوفر على مدار السنة وبمواصفات جيدة
2. مقارنة بين عصير الليمون المركز تحت التفريغ والعصير المركز بالغليان عند الضغط الجوي النظامي
3. دراسة تدهور حمض الأسكوربيك خلال عملية التركيز

ثالثاً: المواد وطرائق البحث Materials and methods:

مواد البحث: Materials

تم تأمين الليمون البلدي نوع (Anterdonato) في شهر كانون الثاني من مدينة حمص، وتم استخدام المواد الكيمائية من النوع التحليلي المخبري لإجراء الاختبارات، وأجري البحث في مخابر كلية الهندسة الكيمائية والبترولية قسم الهندسة الغذائية وفي مخابر مركز بحوث التقنيات الحيوية في جامعة البعث

تركيز العصير:

تم تركيز العصير وفق التالي:غسيل الثمار ← التقطيع ← العصر باستخدام عصارة كهربائية نوع (Kenwood) ← الترشيح باستخدام ورق ترشيح واتمان ← التركيز

تركيز عينات عصير الليمون بالغليان تحت الضغط الجوي النظامي:

تم تحضير العينات المركزة بالغليان عند الضغط الجوي النظامي وذلك بغلي 300مل من عصير الليمون باستخدام سخان كهربائي من النوع (VELP Scientifica ,Italy) مع التحريك المستمر (باستخدام محرك مغناطيسي) وتم قياس البريكس ونسبة حمض الأسكوربيك كل 15دقيقة حتى الوصول إلى درجة البريكس المطلوبة 50% كما تم قياس درجة حرارة العصير باستخدام مقياس حرارة ألكتروني معدني من نوع (Outest).

تركيز عينات عصير الليمون تحت التفريغ:

تم تحضير عينات عصير الليمون المركزة تحت التفريغ باستخدام جهاز المبخر الدوار (REV) من النوع ROTAVAPOR–RE_{120} حيث تم تأمين التفريغ باستخدام مضخة تفريغ من النوع Millipore (Sigma,USA)، كما تم تأمين الحرارة اللازمة لعملية التبخير باستخدام حمام مائي من النوع (JSR, Korea) تم التركيز عند ضغط ثابت 650mmHg وذلك عند درجات حرارة ^{o}C(65,67,70,72,77,75,80) درجة مئوية، وتم قياس البريكس وحمض الأسكوربيك كل 15 دقيقة حتى الوصل إلى بريكس 50%، كما تم قياس درجة حرارة العصير داخل الحوجلة باستخدام مقياس حرارة معدني من نوع (Outest)، ولوجظ أن الفروق بين درجة حرارة الماء ودرجة حرارة العصير لاتتعدى 0.2 درجة مع أخطاء القياس.

رابعا طرائق التحليل Methods of Analysis

1. **تقدير المادة الصلبة المنحلة الكلية (Brix):** قُدرت المادة الصلبة المنحلة باستخدام جهاز قرينة الانكسار (Kruss DR301–95,Germany) بدرجة حرارة^{o}C 20، حيث أُخذت ثلاث قراءات لكل عينة من العينات .وفق(AOAC932.14 ,2006)
2. **تقدير اللون:** تم قياس اللون باستخدام جهازSpectrophotometer في مركز بحوث التقنيات الحيوية بكلية الطب نموذج (T80 UV–Vis Spectrometer ,UK) الذي يقوم بقياس شدة الضوء أي قياس كثافة الضوء بدلالة اللون(الطول الموجي)وذلك عن طريق قياس الامتصاصية للعينة حيث يعتمد امتصاص العينة للضوء على كثافة لون العينة الذي يعتمد على كثافة المادة المذابة. تم تقدير اللون وفق (Mónica and Wrolstad, 2005)مع بعض التعديلات حيث تم اجراء التمديد لكل من عينات عصير الليمون بالميانول للحصول على الامتصاصية عند طول الموجة المطلوب وتم بعد ذلك ترشيح العينات باستخدام ورق ترشيح واتمان (Whatman, Grade 40) ومن ثم وضع عينة عصير الرمان في خلية الامتصاص Cuvetteبعد أن تم تصفير الجهاز عن طريق خلية الميتانول Blank Cuvette وذلك بجعل قيمة الامتصاص تساوي الصفر. تم اجراء المسح الطيفي لتحديد طول الموجة الموافق للامتصاصية العظمى للعينة λmax في المجال nm 600–400 وفق (Cemerog˘lu and Artık ,1990). حيث كانت عند طول 420nm ثم قياس الامتصاصية عند طول هذه الموجة .
3. **تقدير الحموضة الكلية:** تم تقدير الحموضة الكلية للعينات وفق (AOAC942.15 ,2000) حُسبت الحموضة الكلية مقدرة (gr/100ml) كحمض ستريك من العلاقة الآتية:

الحموضة (gr/100ml) = 0.064× الحجم المستهلك من ماءات الصوديوم N 0.1× نسبة التمديد

0.064 يدل على نظامية حمض الستريك

4. **تقدير فيتامينC:** تم تقدير فيتامين C وفق (AOAC96721, 2005) حيث حُضر محلول صبغة 6,2 ثنائي كلور فينول اندو فينول بتركيز 0.08 gr/100 ml ماء مقطر، وحُضر محلول الاستخلاص بحل 15gr من حمض ميتا فوسفوريك HPO3 في40 ml حمض الخل الثلجي مع 200ml ماء مقطر ثم مدد المزيج إلى 500ml ورُشح، أما بالنسبة إلى محلول حمض الأسكوربيك القياسي فقد حُضر بإذابة 0.01 gr حمض الاسكوربيك في 50 ml محلول استخلاص. قُدرت قوة الصبغة بأخذ 5ml حمض اسكوربيك ومعايرته بمحلول الصبغة وذلك حتى الحصول على لون وردي ثابت لمدة 15 ثانية ثم حُسبت عدد ميللي غرامات من حمض الأسكوربيك المكافئة لـ 1ml من الصباغ أو ما يعبر عنها بقوة الصبغة.

قوة الصبغة = كمية فيتامين C المعايرة mg / حجم الصبغة المستهلكةml

أُخذ 1ml عصير الليمون المركز وأجريت عملية التمديد المناسبة لكل من العينات بمحلول الاستخلاص وتمت بعدها معايرتها بمحلول الصبغة، وحسب تركيز فيتامين C في العينات وفق المعادلة التالية:

$$\text{كمية فيتامين C} \left(\frac{mg}{100g}\right) = \frac{\text{قوة الصبغة} \times \text{حجم الصبغة المستهلك } ml \times \text{معامل التمديد} \times 100}{\text{وزن العينة } gr}$$

نسبة الاحتفاظ بفيتامين C%: $\frac{\text{فيتامين نسبة } \boldsymbol{C} \text{ في المركز العصير} \times \mathbf{100}}{\text{فيتامين نسبة } \boldsymbol{C} \text{ في الطبيعي العصير}}$

5-تحديد القدرة المضادة للأكسدة بطريقةDPPH :

تم تحديد القدرة المضادة للأكسدة وفق (Ozkan *et al.*,2004)حيث وضع 1.5 ml من محلول DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazy)في أنبوب أختبارثم أضيف 37.5µLميكرو لترمن مستخلص العينة ، في أنبوب اختبار، حرك الأنبوب وحُفظ المزيج بغياب الضوء مدة 30 دقيقة ثم قيست الامتصاصية عند طول موجة λ=420nm حُسبت النتائج عن طريق نسبة التثبيط والتي تعطى بالقانون التالي:

$$\text{DPPH radical scavenging(\%)} : \frac{(A0-A)}{A0} \times 100$$

حيث : A0 :امتصاص محلول DPPH المحضر (شاهد سلبي.)

A : امتصاصية العينة عند معايرة الجهاز باستخدام الميتانول%. 80

4. الاختبارات الميكروبيولوجية:

تحضير وسط التمديد:

حضر وسط التمديد وفق المواصفة القياسية الدولية (ISO 6887) بمزج البيبتون مع ملح الطعام بنسبة 1gr بيبتون و 8.5gr ملح طعام وتم اكمال الحجم بالماء المقطر حتى 1000ml حيث ضُبطت درجة الحموضة pH:7وعُقّم الوسط بدرجة حرارة 121°C لمدة 20 min

تمديد العينات المدروسة:

حُضرت سلسة التمديدات ايتية للعينات، وذلك في وسط التمديد المحضر سابقاً حيث اعتُمد التمديد 10^{-1} لعينة عصير الليمون والتمديد 10^{-3} لعينات العصير المركز.

تحضير أوساط الزرع الجرثومي:

استخدم في هذا الاختبار وسطي زرع جرثومي هما وسط اغار المغذي Nutrient agar من انتاج (Hardy Diagnostics)لحساب التعداد العام للبكتيريا ووسط تشابك Czapek's medium من انتاج (Titan Bio-tech Ltd)لتنمية الفطور والخمائر.

الزرع الجرثومي :اتبعت طريقة الزرع السطحي على بيئة غذائية صلبة بالنسبة للتعداد العام للبكتريا وفق المواصفة القياسية الدولية (ISO 4833) وكذلك بالنسبة للخمائر والفطور وفق المواصفة القياسية الدولية (ISO 7954)

التحضين:

حُضنت الأطباق (طبقين لكل تخفيف) المزروعة عند درجة الحرارة المناسبة وفق الجدول (1):

الجدول (1):شروط الزرع الجرثومي للبكتيريا والفطور والخمائر

نوع الأحياء الدقيقة	درجة حرارة التحضين (°C)	مدة التحضين (يوم)
البكتريا	37	1
الفطور والخمائر	30	3

بعد انتهاء فترة التحضين عُدت المستعمرات في الأطباق المحضنة وحُسب تعداد الأحياء الدقيقة المدروسة في العينات وفق المعادلة التالية:

تعداد الأحياء الدقيقة خلية/1ml=متوسط عدد المستعمرات ×مقلوب التمديد ×معامل التحويل(10)

التحليل الاحصائي:

عُبّر عن النتائج التي تم التوصل إليها عند اجراء الاختبارات للعينات المدروسة باستخدام المتوسط الحسابي± الانحراف المعياري .وأُجري التحليل الاحصائي باستخدام برنامج

Minitab 19، حيث استُخدم تحليل التباين باتجاه واحد (one way ANOVA) عند قيمة($p<0.05$) للمقارنة بين المتوسطات ، كما أجري اختبار Fisher لتحديد أماكن وجود الاختلاف

خامسا النتائج والمناقشة Results and Discussion:

التركيب الكيميائي لعصير الليمون الطبيعي

تم تحديد التركيب الكيميائي لعصير الليمون وفق الطرائق المسبق عرضها وكانت النتائج كما هو مبين في الجدول (2)

الجدول(2) مواصفات عصير الليمون الطبيعي المحضر

المادة الصلبة المنحلة Birx%	6.7
الحموضة الكليةg/100ml	5.71 g /100ml
رقم الحموضة PH	2.47
فيتامينC mg/100g	44.2 mg/100g
القدرة المضادة للأكسدة%	53.10%
السكريات الكلية%	2.26%
السكريات المرجعة %	1.78%
اللون (الامتصاصية)	0.22

تغير تركيز حمض الأسكوربيك خلال عملية التركيز عند درجات حرارة مختلفة

نلاحظ من الجدول (3) أن نسبة فيتامينC في العصير الطبيعي قبل التركيز (44.2 mg/100g) وهي قيمة قريبة من القيمة التي توصل إليها (Roberston and Esguerra,1990)، حيث بلغت قيمة فيتامينC (45.1mg/100g) في دراسة أجروها على تركيز عصير الليمون تحت التفريغ عند تراكيز مختلفة وحفظه عند عدة درجات حرارة، كما أن هذه القيمة توافقت مع دراسة أجراها (Ucan *et al*.,2014) لتحديد المركبات النشطة بيولوجيا (الفينولية والكاروتينات) وبعض معايير الجودة في عصير الليمون المحلي، حيث تراوحت قيمة فيتامين Cما بين (41.91–36,14mg/100ml)، انخفضت نسبة فيتامينC خلال الزمن عند كل درجة حرارة بشكل تدريجي انخفاضا معنويا ($P<0.05$) وذلك بسبب تحلل فيتامينC بارتفاع درجة الحرارة والزمن، وقد كانت أقل انخفاض كما يبين الجدول(3) عند درجة حرارة 65°C حيث وصلت قيمة فيتامينC الى (36.967) وكانت نسبة الاحتفاظ بفيتامينC عند هذه الدرجة 83.69%. وسجلت أقل نسبة لفيتامينC عند تركيز عصير الليمون بالغليان الجدول (4) عند الضغط الجوي النظامي (5.10%)، وكذلك انخفضت نسبة الاحتفاظ بفيتامينC الى (11.5%). وهذه النتائج تتوافق مع دراسة حركية فقدان حمض الأسكوربيك في عصير الليمون عند درجات حرارة مختلفة وأشارت النتائج أن زيادة ادرجة الحرارة تزيد من معدل تحلل فيتامينC والتي أجريت من قبل (AL

zubaidy and Khalil ,2005). مما سبق نلاحظ أن التركيز تحت التفريغ بانخفاض درجة الحرارة التي يتعرض لها العصير يحافظ على نسبة أعلى من فيتامينC في عصير الليمون المركز مقارنة مع التركيز بالغليان عند الضغط الجوي النظامي، حيث فقد فيتامين C في نهاية عملية التركيز ويعود ذلك الى أن ارتفاع الحرارة المستخدمة تعمل على فقدان حمض الأسكوربيك.

الجدول(3) تغير نسبة حمض الأسكوربيك في ونسبة الاحتفاظ عينات عصير الليمون المركز تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة خلال الزمن

	درجة الحرارة °c													
	T-65		T-67		T-70		T-72		T-75		T-77		T-80	
الزمن (Minute)	فيتامينC mg/100g	نسبة الاحتفاظ %	فيتامين C mg/100g	نسبة الاحتفاظ %	فيتامين C mg/100g	فيتامين C mg/100g	نسبة الاحتفاظ %	نسبة الاحتفاظ %	فيتامين C mg/100g	نسبة الاحتفاظ %	فيتامين C mg/100g	نسبة الاحتفاظ %	فيتامين C mg/100g	نسبة الاحتفاظ %
0	44.2^{A} ±0.3	100	44.2^{A} ±0.3	100	100	44.2^{A} ±0.3	44.2^{A} ±0.2	100	44.2^{A} ±0.3	100	44.2^{A} ±0.3	100	44.2^{A} ±0.3	100
15	42.4^{B} ± 0.2	95.999	42.0^{B} ±0.2	95.2	93.8	41.4^{B} ±0.2	38.8^{B} ± 0.1	87.9	37.1^{B} ±0.1	83,999	35.7^{B} ± 0.2	80.8	32.5^{B}.±0 1	73.6
30	40.7^{C} ± 0.2	92.2	40.0^{C} ±0.3	91	86.7	38.2^{C} ±0.3	34.5^{C} ± 0.1	78.1	33.3^{C} ±0.7	75.47	31.4^{C} ± 0.2	71	$27,7^{C}$ ±0.2	62.7
45	39.2^{D} ±0.3	88.9	38.8^{D} ±0.4	87.8	81.1	35.8^{D} ±0.2	28.7 ±0.2	64.9	26.9^{D} ±0.1	60.905	24.4^{D} ±0.10	55.2	$20,0^{D}$ ±0.3	45.4
60	38.3^{E} ± 0.2	86.8	36.9^{E} ±0.2	83.6	73.9	32.5^{E} ±0.1	24.1^{E} ± 0.1	54.7	21.8^{E} ±0.1	49.358	19.2^{E} ± 0.1	43.5	15.7^{E} ±0.2	35.6
75	36.9^{F} ± 0.3	83.7	35.9^{F} ±0.06	81.2	67	29.6^{F} ±0.2	19.6^{F} ± 0.1	44.4	17.8^{F} ±0.2	40.301	15.5^{F} ± 0.1	35.1	11.5^{F} ±0.06	26.1

كل قيمة من الجدول تمثل المتوسط الحسابي ± الانحراف المعياري (n=3)

A,B,C.D.E.F.... القيم التي لا تتشارك بحرف من الأحرف الكبيرة في العمود الواحد تدل على وجود فروق معنوية ($P<0.05$)

T−0 تدل على العصير الطبيعي، T−56 تدل على العصير المركز عند درجة حرارة $65^{0}C$، .....

الجدول(4) تغير نسبة حمض الأسكوربيك في ونسبة الاحتفاظ عينات عصير الليمون المركزبالغليان

	T-110	
الزمن (Minute)	فيتامين C mg/100g	نسبة الاحتفاظ
0	44.2^{A} ±0.3	100
15	28.3^{B}± 0.2	64.0
30	17.1^{C}± 0.1	38.7
45	5.1^{D}± 0.1	11.6
60	-	-
75	-	-

T-110 تدل على العصير المركز بالغليان عند الضغط الجوي النظامي.

تأثير طريقتي التركيز على لون عصير الليمون المركز

يبين الجدول (5) تأثير طريقتي التركيز على لون عصير الليمون المركز حيث بلغت الامتصاصية عند طول موجة 420nm للعصير الطبيعي (0.23) وهي قيمة قريبة من القيمة التي توصل اليها في دراسته حول المركبات النشطة بيولوجيا ومعايير الجودة لعصير الليمون (Ucan *et al.*,2014)، ارتفعت قيمة الامتصاصية اارتفاعا معنويا حيث بلغت أعلى قيمة الامتصاصية عند تركيز عصير الليمون بالغليان كما يتضح من الجدول (6) (2.65)، وكانت القيمة الأقرب للعصير الطبيعي عند التركيز بدرجة الحرارة 65°C حيث بلغت (0.23) ويلاحظ عدم وجود فروق معنوية عند درجات الحرارة (65-67)°C والعصير الطبيعي وبالتالي فإن التركيز تحت التفريغ يحافظ على اللون أكثر من التركيز بالغليان عند الضغط الجوي النظامي يعزى التغير في اللون إلى أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى حدوث تفاعل ميلارد وتشكل الميلانويدينات Melanoidins والتي يتراوح لونها بين الأحمر والبني الغامق (Maskan,2006)، وإلى حدوث تحطم لحمض الأسكوربيك لأن هذه العملية تؤدي إلى ظهور الاسمرار اللاأنزيمي حيث تشكل المركبات الوسطية الناتجة عن تحطم حمض الاسكوربيك طلائع نشطة لعملية الاسمرار اللاإنزيمي (الباقوني ، 2005) .

الجدول(5) تأثير تركيز عينات عصير الليمون عند درجات حرارة مختلفة على لون العصير المركز

درجة الحرارة ^oC	طول الموجة	الامتصاصية
T−0	420	$0.23^{H} \pm 0.02$
T−65	420	$0.27^{GH} \pm 0.03$
T−67	420	$0.37^{G} \pm 0.02$
T−70	420	$0.57^{F} \pm 0.02$
T−72	420	$0.83^{E} \pm 0.01$
T−75	420	$1.15^{D} \pm 0.15$
T−77	420	$1.82^{C} \pm 0,08$
T−80	420	$2.37^{B} \pm 0.02$

الجدول(6) تأثير تركيز عينات عصير الليمون بالغليان على لون العصير المركز.

درجة الحرارة ^oC	طول الموجة	الامتصاصية
T−110	420	$2.65^{A} \pm 0.05$

تأثير طريقتي تركيز عصير الليمون على الحموضة الكلية لعينات عصير الليمون المركز

يبين الجدول (7) تأثير طريقتي التركيز على الحموضة الكلية لعينات العصير المركز حيث تم قياس الحموضة الكلية للعينات مقدرة على أساس الحمض السائد في الليمون وهو حمض الليمون (الستريك)، بلغت قيمة الحموضة الكلية لعصير الليمون الطبيعي على أساس حمض الستريك(5.71 g/100ml) وهي أعلى من القيمة التي توصل إليها (Penniston *et al.*,2008) في دراستهم حول محتوى المشروبات من حمض الستيريك وفائدته في التغذية وتقييم تركيز حامض الستريك في عصائر الفاكهة المختلفة حيث بلغت (4.8 g/100ml)، ويعتمد محتوى العصير من الحموضة الكلية على عدة عوامل منها المناخ، الصنف و مرحلة النضج ، حيث أنه مع ازدياد عمر الثمرة يتناقص محتوى العصير من الحموضة الكلية (سمينة وعتمة،2015). يوضح الجدول (8) ارتفاع قيمة الحموضة المعايرة ارتفاعا معنويا نتيجة التركيز بالغليان عند الضغط الجوي النظامي إلى القيمة (10.30)mg/100ml فعملية تبخر الماء أدت إلى تركيز الحموض العضوية في المركز الناتج، كما ارتفعت القيمة نتيجة التركيز تحت التفريغ ارتفاع معنوي احصائيا إلى القيمة mg/100ml (10.49) عند درجة 80^oC

ولم تكن هنالك فروق معنوية عند درجات حرارة^{o}C(75–77) حيث كانت القيم على التوالي mg/100ml (10.55, 10.54) ولم تكن هنالك فروق معنوية عند درجات حرارية $^{\circ}$C (65–67)، حيث كانت القيم mg/100ml (10.77، 10.82)على التوالي كما هو مبين في الجدول (7)، كما لوحظ وجود فروق معنوية بين قيمة الحموضة الكلية في العصير المحضر بالطريقة الغليان والعصير المحضر تحت التفريغ، حيث كانت قيمة الحموض العضوية أقل في العصير الناتج بالطريقة بالغليان من قيمتها في العصير المحضر تحت التفريغ وذلك لجميع درجات الحرارة المدروسة، أي أن تخفيض درجة الحرارة المستخدمة في عملية التركيز يحافظ على نسبة أعلى من الحموض العضوية في العصير الناتج وهذا يحسن من جودة المنتج حيث تساهم هذه الحموض في التأثير على الصفات الحسية للفواكه ومنتجاتها (Poyrazoğlu *et* al.,2002).

الجدول(7) تأثير تركيز عينات عصير الليمون تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة على الحموضة الكلية

درجة الحرارة ^{o}C	الحموضة الكلية (g /100ml)
0	$5.71^{G} \pm 0.03$
65	$10.82^{A} \pm 0.01$
67	$10.77^{AB} \pm 0.01$
70	$10.72^{B} \pm 0.02$
72	$10.66^{C} \pm 0.02$
75	$10.55^{D} \pm 0.02$
77	$10.54^{DE} \pm 0.01$
80	$10.49^{E} \pm 0.09$

الجدول(8) تأثير تركيز عينات عصير الليمون تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة على الحموضة الكلية

درجة الحرارة ^{o}C	الحموضة الكلية (g /100ml)
110	$10.30^{F} \pm 0.02$

تأثير طريقتي التركيز على القدرة المضادة للأكسدة في عينات عصير الليمون المركزة

يبين الجدول (9) تأثير طريقتي التركيز لعصير الليمون عند درجات حرارة مختلفة على القدرة المضادة للأكسدة. بلغت قيمة القدرة المضادة للأكسدة لعصير الليمون الطبيعي 53.1% هي قريبة من القيمة التي توصل إليها (Marın *et al.*,2002) حيث بلغت (52.0%)، ارتفعت قيمة القدرة المضادة للأكسدة نتيجة التركيز عند درجات حرارة مختلفة بشكل معنوي، وكانت أفضل قيمة له عند العينات المركزة بالتفريغ كما هو مبين في الجدول (9) عند درجة حرارة 65°C حيث بلغت 65.5%و عند درجات الحرارة °C(67 ,70 ,75, 80) إلى(63.7% , 59,3% ,56.3% ,53.6%) على التوالي، أما في العينات المركزة بالغليان يوضح الجدول (10) أن قيمة القدرة المضادة للأكسدة بلغت 50.1% وهذا يتفق مع (الشب،2013) في دراسته على مركز تحت التفريغ عصير التوت البري، ويمكن أن يكون السبب أن عملية التركيز تحت التفريغ تتم بدرجات حرارة منخفضة مقارنة من التركيز بلغيان وبالتالي تحافظ على نسبة أعلى من المركبات الفعالة بيولوجيا كالفينولات وحمض الأسكوربيك والتي تعد مركبات المسؤولة عن النشاط المضاد للأكسدة في الأغذية (Miller and Rice ,1997)، وقد تبين أيضا أنه بانخفاض درجة الحرارة المستخدمة أثناء التركيز تحت التفريغ ترتفع نسبة تثبيط الجذر الحر أما بالتركيز بالغليان فقد بلغت كما يوضح الجدول(10) (50.13%)

الجدول(9) تأثير تركيز عينات عصير الليمون تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة على القدرة المضادة للأكسدة

DPPH%	درجة الحرارة °C
53.1^{A} ±0.1	T-0
65.5^{B}±0.15	T-65
63.7^{C}±0.1	T-67
59.3^{D}±0.3	T-70
58.2^{E}±0.2	T-72
56.3^{F}±0,2	T-75
55.0^{G}±0.1	T-77
53.6^{H}±0.1	T-80

الجدول(10) تأثير تركيز عينات عصير الليمون بالغليان على القدرة المضادة للأكسدة

درجة الحرارة ^oC	DPPH%
T-110	50.1^{I}±0.05

الاختبارات الميكروبيولوجية:

يبين الجدول(11) نتائج الاختبارات الميكربيولوجية لعينات عصير الليمون المركز عند درجات حرارة مختلفة حيث تم تقدير التعداد الكلي للبكتيريا لعصير الليمون الطازج ولعينات العصير المركز عند درجات حرارة مختلفة، أظهرت النتائج أنه لم يكن هناك نمو الأحياء الدقيقة في عينات العصير المركز بطريقة الغليان بالضغط الجوي النظامي أو المحضر تحت التفريغ ويعزى ذلك إلى انخفاض قيمة الـpH للعينات حيث تؤثر شوارد الهيدروجين في شحنة المواد الغروية للغشاء الخلوي ، يؤدي إلى تغير في نفوذية الجدار الخلوي كما أن التأثير المشترك للحرارة والـ pH يثبط الأحياء الدقيقة حيث تحدث درجات الحرارة العالية تغيرات غير عكوسة كتخثر البروتين (صادق وكشتعاري ،2005)

الجدول(11) نتائج الاختبارات الميكربيولوجية لعينات عصير الليمون المركز تحت التفريغ عند درجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة ^oC	التعداد العام للبكتريا	التعداد العام للفطور
T-0	$^A0$	1.2×10^{3A}
T-65	$^A0$	$^A0$
T-67	$^A0$	$^A0$
T-70	$^A0$	$^A0$
T-72	$^A0$	$^A0$
T-75	$^A0$	$^A0$
T-77	$^A0$	$^A0$
T80	$^A0$	$^A0$

الجدول(12) نتائج الاختبارات الميكربيولوجية لعينات عصير الليمون المركز بالغليان

درجة الحرارة ^oC	التعداد العام للبكتريا	التعداد العام للفطور
T-110	$^A0$	$^A0$

خامساً: الاستنتاجات والتوصيات Conclusions and Recommendations

خلُصت هذه الدراسة التجريبية في تركيز عصير الليمون بطريقتين مختلفتين، طريقة التركيز بالغليان عند الضغط الجوي النظامي وطريقة التركيز تحت التفريغ باستخدام درجات حرارة مختلفة إلى النتائج والمقترحات الآتية:

- تركيز عصير الليمون يحافظ على العصير من الناحية الميكروبيولوجية ويمنع نمو المستعمرات الجرثومية بسبب ارتفاع المادة الصلبة المنحلة وقيمة الـpH
- تحضير عصير الليمون المركز بطرية التركيز تحت التفريغ يحافظ على القدرة المضادة للأكسدة بشكل ملحوظ مقارنة بالتركيز بالغليان وكانت أفضل قيمة له عند درجة حرارة 65°C
- يحافظ التركيز تحت التفريغ على نسبة عالية من فيتامين C حيث كانت أعلى نسبة احتفاظ به عند درجة حرارة 65°C حيث بلغت 83.69 %
- يحافظ التركيز تحت التفريغ على لون جيد مقارنة بطريقة التركيز بالغليان في الضغط الجوي النظامي
- يمكن الحصول بطريقة التركيز تحت التفريغ على منتج ذو مواصفات جيدة وقيمة غذائية مقبولة مقارنة بطريقة التركيز بالغليان في الضغط الجوي النظامي

التوصيات

- متابعة دراسة عصير الليمون المركز تحت التفريغ خلال التخزين والتغيرات التي تطرأ عليه
- العمل على دراسة جدوى اقتصادية لإنتاج عصير الليمون المركز
- دراسة إمكانية تركيز عصير الليمون عند ضغوط وشروط أخرى

المراجع

1. الباقوني محمد رياض، 2005 كيمياء الأغذية الجزء النظري، منشورات جامعة- البعث، كلية الهندسة الكيميائية والبترولية، 468 صفحة.
2. الشب ، نور ، 2013 التركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية لثمار توت العليق- الطازجة والمخزنة والمصنعة .أطروحة ماجستير، جامعة البعث، سورية.
3. سمينة غياث ، عتمة راما ، 2015 تأثير معاملات تصنيع عصير الرمان في- النشاط المضاد للأكسدة وعلاقته بالفينولات، مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية ، المجلد 31 ،العدد 3 ، الصفحات 167-176 .
4. صادق شريف، كشتعاري محمود، 2005 علم الأحياء الدقيقة القسم النظري،- منشورات جامعة البعث، كلية الهندسة الكيميائية والبترولية، 242 صفحة.
5. وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، مديرية زارعة طرطوس، البيانات الصادرة عن مكتب - الحمضيات في طرطوس لعام 2009

المراجع الأجنبية

1. .Abbasi,.A, Niakousari,.M, Electron. J. Environ**.. Effects of L-Ascorbic Acid, Bentonite and Gelatin on Clarification of Apple Concentrate and Optimization with Desirability Function**. Agric. Food Chem. 6–1735(2007) 1741
2. Adnan, A., Mushtaq, M., and Islam, T. (2018). Chapter 12. Fruit Juice Concentrates. Fruit Juices, Government College University, 217-240.
3. Albrigo LG.(1972). **Distribution of stomata and epicuticular wax on oranges as related to stem end rind breakdown and water loss**. J Am Soc Hortic Sci 97:220–3
4. Al-Zubaidy, M. M., & Khalil, R. A. (2007). **Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage**. Food Chemistry, 101(1), 254-259
5. Al-Mutairi, S. K., and Al-Jasser, M. S. (2012**). Effect of using rotary evaporator on date dibs quality.** Journal of American Science, 8(11), 587-594.
6. AOAC 17th edn, 2000,- Official method 942.15 Acidity (Titrable) of fruit products read with A.O.A.C. official method 920. 149 Preparation of test sample.
7. AOAC. 2005. Offical methods of analysis. 18th Edition. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, Method 935.14 and 992.24
8. .Artes-Hernandez, F, Rivera-Cabrera,F ,. Kader A.A, Postharvest Biol. **Quality retention and potential shelf-life of fresh-cut lemons as affected by cut type and temperature.** Technol. 43 (2007) 245–254.
9. Aturki Z., Brandi V., Sinibaldi M., Agric J.. **Separation of Flavanone-7-O-glycoside Diastereomers and Analysis in Citrus Juices by Multidimensional Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry** Food Chem. 52 (2004) 5303–5308
10. Bazaria, B., and Kumar, P. (2016). **Compositional Changes in Functional Attributes of Vacuum Concentrated Beetroot Juice.** Journal of Food Processing and Preservation, 40(6), 1215–1222.
11. Behrens W.A., Madere R., Anal. Biochem. **A highly sensitive high-performance liquid chromatography method for the estimation of ascorbic and dehydroascorbic acid in tissues, biological fluids, and foods** 165 (1987) 102–107.
12. Burdurlu H.S., Koca N., Karadeniz F., J. **Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage** Food Eng. 74 (2006) 211–216.
13. Cemerogˇlu, B., and Artık, N. (1990). **The Effects of Heating and Storage Conditions on Pomegranate (Punica granatum) Anthocyanins .** Gida ,15(1), 13–19.

14. Elhadad, A. S., Alwakdi, O. M., Abusheta, A., and Abdulsalam, F. (2013). **Effect of Vacuum Concentration on the Properties of Apricot and Peach Juices**. In 3rd International Conference on Ecological, Environmental and Biological Sciences, Hong Kong (China). 26-27.
15. Elik, A., Yanık, D. K., Maskan, M., and Göğüş, F. (2016). **Influence of three different concentration techniques on evaporation rate, color and phenolics content of blueberry juice**. Journal of food science and technology, 53(5), 2389-2395.
16. Gil, M. I., Tomás-Barberán, F. A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D. M., and Kader, A. A. (2000). **Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing**. Journal of Agricultural and Food chemistry, 48(10), 4581-4589.
17. Gonzlez-Molina, E., Domيnguez-Perles, R., Moreno, D. A., & Garca-Viguera, C.(2010). **Natural bioactive compounds of Citrus limon for food and health**. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 51(2), 327–345.
18. Huang, S.; Liu, X.; Xiong, B.; Qiu, X.; Sun, G.;Wang, X.; Zhang, X.; Dong, Z.;Wang, Z. **Variation in limonin and nomilin content in citrus fruits of eight varieties determined by modified HPLC**. Food Sci. Biotechnol. 2019, 28, 641–647
19. Hui , Y. H . 2006.**Horticultural and Quality Aspects of Citrus Fruits** , In:Handbook of Fruits and Fruit Processing , Barta JF , Cano PR , (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp.295.
20. ISO 4833:2003-Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of microorganisms -Colony-count technique at 30 ℃
21. ISO 7954:1987-Microbiology - General guidance for enumeration of yeasts and moulds - Colony count technique at 25 ℃
22. ISO 6887-1:1999 -Microbiology of food and animal feeding stuffs - Preparation of test samples, initial suspension and decimal dilutions for microbiological examination - Part 1.
23. Jiao, B., Cassano, A., and Drioli, E. (2004). **Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review.** Journal of food engineering, 63(3), 303-324.
24. Jaju, N. S., Patel, S. S., Birwal, P., Deshmukh, G., Sukhdev, B. S., & Nema, P. K. (2017**). Effect of Vacuum Evaporation Concentration on Lycopene Content and Rheological Properties of Watermelon Juice**. Int. J. Pure App. Biosci, 5(3), 1018-1024
25. MarIn F.R, M. Martinez, T. Uribesalgo, S. Castillo, M.J. Frutos. **Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems.** Food Chem. 78 (2002) 319–324.

26. Mahmoud, M. H., Seleet, F. L., and Foda, M. I. (2017). **Effect of different concentration techniques on some properties of fresh and stored pomegranate juice**. Asian Journal of Scientific Research, 10(4), 290–298.
27. Maskan, M., (2006). **Production of pomegranate (Punica granatum L.) juice concentrate by various heating methods**: Colour degradation and kinetics. Journal of Food Engineering, 72(3), 218-224.
28. Marın, F. R., Martinez, M., Uribesalgo, T., Castillo, S., & Frutos, M. J. (2002). **Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems.** Food chemistry, 78(3), 319-324.
29. Miller, N. J., and Rice-Evans, C. A. (1997). **The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink**. Food Chemistry, 60(3), 331-337.
30. Mónica Giusti, M., and Wrolstad, R. E. (2005). **Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy**. Handbook of Food Analytical Chemistry, 2(2), 19–31.
31. Özkan, G., Sagdic, O., Baydar, N. G., and Baydar, H. (2004). **Note: Antioxidant and antibacterial activities of Rosa damascena flower extracts**. *Food Science and Technology International*, *10*(4), 277-281.
32. Ozaki Y., Miyake M., Inaba N., Ayano S., Ifuku Y., Hasegawa S.**, Limonoid glucosides of Satsuma mandarin (Citrus unshiu Marcov.) and its processing products**, ACS Symp. Ser. (2000) 107–119
33. Poyrazoğlu, E., Gökmen, V., and Artık, N. (2002). **Organic Acids and Phenolic Compounds in Pomegranates (Punica granatum L.) Grown in Turkey**. Journal of Food Composition and Analysis, 15(5), 567–575.
34. Penniston, K. L., Nakada, S. Y., Holmes, R. P., & Assimos, D. G. (2008). **Quantitative assessment of citric acid in lemon juice, lime juice, and commercially-available fruit juice products.** Journal of Endourology, 22(3), 567-570.
35. Ranganna S, Govindarajan VS, Ramana KVR. 1983. Citrus **fruits—varieties, chemistry, technology, and quality evaluation. Part II. Chemistry, technology, and quality evaluation. A. Chemistry**. Crit Rev Food Sci Nutr 18:313–86.
36. Robards, K.; Antolovich, M. **Analytical chemistry of fruit bioflavonoids. A review**. Analyst 1997, 122, 11–34.
37. Robertson, G. L., & Samaniego-Esguerra, C. M. (1990). **Effect of soluble solids and temperature on ascorbic acid degradation in lemon juice stored in glass bottles.** Journal of Food Quality, 13(5), 361-374.

38. Surin S, Thakeow P, Seesuriyachan P, Angeli S, Phimolsiripol Y (2014) **Effect of extraction and concentration processes on properties of longan syrup.** J Food SciTechnol 51: 2062-2069
39. Uçan, F., Ağçam, E., & Akyildiz, A. (2016). **Bioactive compounds and quality parameters of natural cloudy lemon juices. Journal of food science and technology**, 53(3), 1465-1474.
40. Vanamala J, L. Reddivari, K.S. Yoo, L.M. Pike, B.S. Patil, J. Food Compos. Anal. 19 (2006) 157–166..
41. Vanamala J, L. Reddivari, K.S. Yoo, L.M. Pike, B.S. Patil, J. Food Compos. Anal. 19 (2006) 157–166..
42. Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S. M. A., and Askari, G. R. (2012**). Comparing the effects of microwave and conventional heating methods on the evaporation rate and quality attributes of pomegranate (Punica granatum L.) juice concentrate**. Food and bioprocess technology, 5(4), 1328-1339.