



توصيف نماذج من العسل العراقي وتشخيص مركباتها العضوية المتطايرة ودراسة فعاليتها المضادة للأكسدة

إطروحة مقدمة

إلى

مجلس كلية الزراعة - جامعة البصرة

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة دكتوراه فلسفة

في علوم الأغذية

(كيمياء وتكنولوجيا منتجات النحل)

من قبل

محمد علوان سلمان

ماجستير وقاية نبات- جامعة البصرة

2006

بإشراف

أ.م.د. ضياء فالح عبدالله الفكيكي

أ.د. أم البشر حميد جابر الموسوي

كانون الثاني 2019 م

جمادى الاولى 1440 هـ



Characterizations of Iraqi types of Honey and Identification of Organic Volatile Compounds and Study The Antioxidant Activity

A thesis

*Submitted to the College of Agriculture-University of Basrah
In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Doctorate of Philosophy in food Science
(Chemistry and Technology of Bee Products)*

By

**Mohammed A. Salman
M.sc. Planet Protection
2006**

Advisors

Prof. Dr.

Aum-El-Bashar H.Jabber

AL-Mossawi

1440 AH

Ass. Prof .Dr.

Dhia Faleh. Abdulla

Al-Fekaiki

2019 AD

الخلاصة

أجريت الدراسة على نماذج مختلفة من العسل جُلبت من محافظات البصرة وميسان والنجف و كربلاء وبابل وواسط وبغداد وديالى وكركوك والسليمانية شملت : المحتوى الكيميائي للعسل من رطوبة وسكريات كلية ومختزلة وسكروز وبروتين ورماد ، كما دُرست الصفات الفيزيائية للعسل منها اللون والرقم الهيدروجيني والكثافة واللزوجة ومعامل الإنكسار ونسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية ، ودُرست محتوى العسل من البرولين والدياستيز ومركب الهيدروكسي مثيل فورفورال وفيتامين C، وقد شملت الدراسة تشخيص المركبات المتطايرة في العسل من خلال تقنية كروماتوغرافيا الغاز المقترن بمطياف الكتلة (GC-MS) وبإستعمال أداة تقنية الاستخلاص الدقيق على الطور الصلب (SPME) Solid Phase Microextraction . فُدر المحتوى الكلي للفينولات والفلافونيدات في العسل ، ودُرست الفعالية المضادة للأكسدة والقوة الإختزالية والقابلية على ربط أيون الحديدوز وإقتناص جذر الأوكسجين النشط للمستخلص الميثانولي للعسل عند التراكيز 50 و100 و150 ملغم/مل ، كما دُرست تأثير الخزن على هذه الفعالية بمتابعتها خلال مدد زمنية مختلفة ، وقد أظهرت الدراسة النتائج التالية :-

1- أظهرت نتائج المحتوى الكيميائي للعسل وجود فروقات معنوية ($p < 0.005$) في نسب الرطوبة والسكريات الكلية والمختزلة والسكروز والبروتين والرماد بين نماذج العسل المدروسة، فبالنسبة للرطوبة سجل عسل موقع كربلاء أعلى نسبة رطوبة 18.12 % ، بينما أقل نسبة في عسل السليمانية 14.64 % ، وبلغت أعلى نسبة للسكريات الكلية في عسل موقع السليمانية 83.54 % وأقل نسبة كانت في عسل موقع كربلاء 79.93 % ، وللسكريات المختزلة كانت أعلى نسبة لها في عسل موقعي البصرة وواسط إذ بلغت 79.54 % لكل منهما ، وأقل نسبة كانت في عسل موقع بابل 76.34 % ، بينما للسكروز فإن أعلى نسبة كانت في عسل موقع بابل 5.42 % وأقل نسبة في عسل موقع البصرة 2.24 % ، أما البروتين والرماد فتراوحت نسبتهما من 0.160 - 0.560 % و 0.12 - 0.26 % على التوالي .

2- أظهرت نتائج الخصائص الفيزيائية لنماذج العسل المدروسة إختلافات فيما بينها ، بالنسبة للتباين في درجة اللون سجلت أعلى فرق في الإمتصاصية 1.676 في عسل موقع ديالى وأقل فرق 0.177 سُجل في عسل موقع بابل ، وأعلى قيمة للرقم الهيدروجيني في عسل موقع النجف بلغ 4.78 بينما أقل قيمة 3.84 في عسل موقع بابل ، وبلغت أعلى كثافة 1.529 غم/مل في عسل موقع النجف وأقل كثافة كانت 1.322 غم/مل في عسل موقع كركوك ، وأعلى قيمة للزوجة في عسل موقع النجف بلغت 4.380 سنتي بوايز بينما أقل قيمة 3.977 سنتي بوايز في عسل موقع كركوك، وسجل معامل الإنكسار أعلى قيمة له 1.6720 في عسل موقع السليمانية وأقل قيمة كانت 1.4951 في عسل موقع كركوك ، وبلغت أعلى نسبة للمواد الصلبة الكلية الذائبة 84.6 % في عسل موقع السليمانية وأقل نسبة كانت في عسل موقعي بابل وكركوك إذ بلغت فيهما 82.5 % .

3- قدرت المركبات المرتبطة بجودة العسل ووجد أنها كانت ضمن الحدود المسموح بها منها البرولين كانت أعلى قيمة له 687.34 ملغم/كغم في عسل موقع كربلاء وأقل قيمة في عسل موقع النجف 295.34 ملغم/كغم ، وبلغت أعلى قيمة للدياستيز 14.36 وحدة في عسل موقع البصرة وأقل قيمة في عسل موقع بابل 8.67 وحدة ، ولمركب الهيدروكسي مثيل فورفورال كانت أعلى قيمة في عسل موقع بابل 41.54 ملغم/كغم وأقل قيمة في عسل موقع البصرة وبغداد 12.35 ملغم/كغم لكل منهما ، وبلغت أعلى قيمة لفيتامين C 350.23 ملغم/كغم في عسل موقع النجف وأقل قيمة في عسل موقع ميسان 190.54 ملغم/كغم .

4- تم تشخيص المركبات المتطايرة في أنواع العسل المدروسة لوحظ ظهور المركبين Tetratriacontane و 2- Furancarboxaldehyde,5-(hydroxymethyl) في جميع نماذج العسل المدروسة فضلا عن ظهور مركبات مشتركة أخرى ، ووجد المركبين Benzeneethanamine N- Uracil,1- و [(pentafluorophenyl) methylene] - beta , 3 , 4-tris [(trimethylsilyl) oxy methyl- في عسل موقع البصرة ، كما وجد المركب methyl- Propylamine,N-[9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl]- في عسل موقع النجف وديالى والسليمانية، ووجد المركب Tetrapentacontane,1,54-dibromo- في عسل موقع كربلاء ، والمركب Stigmastan-3,5-diene في عسل موقع بابل ، وإشترك المركب Bicyclo[4.4.0]dec-5-en-4-one-1-carboxylic acid بين عسل موقعي واسط وكركوك ، و ظهر في عسل موقع بغداد المركب Benzofuran,4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl- ، وفي عسل موقع ديالى فقط وجد المركب 1-Heptacosanol ، وفي أنواع العسل لمواقع ميسان وواسط والسليمانية إشتراك المركب Cyclopentadecanone,2-hydroxy- وقد تفاوتت نسب هذه المركبات باختلاف مواقع جمع العسل .

5- قُدر المحتوى الكلي للعسل من الفينولات والفلافونيدات وقد تراوحت تراكيزها من 540.07 – 1340.56 ملغم/كغم ومن 10.40- 50.15 ملغم/كغم على التوالي .

6- قيسَت الفعالية المضادة للأكسدة والقوة الإختزالية وربط أيون الحديدوز وإقتناص جذر الاوكسجين النشط في المستخلصات الميثانولية لنماذج العسل وأظهرت النتائج أن الفعالية المضادة للأكسدة عند تركيز 150 ملغم/مل تراوحت من 52.60 - 82.90 % وتراوحت القوة إختزالية من 2.504 - 2.863 ، اما قابلية ربط أيون الحديدوز وإقتناص لجذر الاوكسجين النشط فتراوحت نسبتهما من 78.90 - 88.43 % ، ومن 70.91 - 87.74 % على التوالي .

7- أظهرت النتائج أن الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص الميثانولي لجميع نماذج العسل إنخفضت معنوياً ($p < 0.05$) بإستمرار مدة الخزن وأن هناك إنخفاضا تدريجيا في الفعالية المضادة للأكسدة والقوة الإختزالية وربط أيون الحديدوز وإقتناص جذر الاوكسجين النشط بتقدم مدة الخزن ولكن إختلفت قيم الإنخفاض حسب مواقع الجمع أذ وصلت الى اقل قيم لها في نهاية مدة الخزن البالغة 180 يوم فكانت أقل فعالية مضادة للأكسدة 46.67 % في عسل موقع السليمانية ، وأما أقل قوة إختزالية 2.225 ، وأقل قابلية ربط لأيون الحديدوز 44.45 % ، وأقل إقتناص لجذر الاوكسجين النشط 51.23 % كانت في عسل موقع بابل .

Summary

The study was conducted on different Types of honey brought From Basrah, Maysan, Najaf, Karbala, Babylon, Wasit, Baghdad, Diyala, Kirkuk and Sulaymaniyah Included : The chemical content of honey Such as moisture, total Saccharides and reduced Saccharides, sucrose, protein and ash , So studied the physical properties of honey, including color, pH, density, viscosity, refractive index and total Soluble solids ratio, And studied honey content of proline, diastase, hydroxyl methylfurfal and vitamin C, Also they study including the diagnosis of volatile compounds in honey through the technique of Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) with Solid Phase Microextraction (SPME), So Determine the total content of phenols and flavonoids in honey, And study The antioxidant activity, The reducing power, Chelating of Ferrous Ion, and Superoxide Anion Radical scavenging with methanolic extract of the honey were studied at concentrations 50, 100 and 150 mg / ml, , And studied the effect of storage on this activity by following them over different periods of time The study showed the following results:

1- The results of the chemical content of honey showed That there are significant differences ($p < 0.005$) in total moisture, total Saccharides , reduced Saccharides, sucrose, protein and ash for honey , Sample honey of Karbala The highest, Percentage of moisture 18.12%, while the lowest , Sample honey of Sulaymaniyah 14.64% , The highest percentage of total Saccharides, in Sample honey of Sulaymaniyah 83.54% and the lowest Sample honey of Karbala 79.93%, Reduced Saccharides, was the highest percentage Sample honey of Basra and Wasit , which amounted to 79.54% each, and the lowest Sample honey of Babylon 76.34%, While for sucrose, the highest percentage was in Sample honey of Babylon 5.42% and the lowest in Sample honey of Basrah 2.24%, The protein and ash ranged from 0.160 -0.56% and 0.12- 0.26%, respectively.

2- The results of the physical properties of honey samples showed differences between them, The color degree recorded the highest difference in the absorption of 1.676 in the Sample honey of Diyala and the lowest difference in Sample honey of Babylon 0.177, The highest value of pH in the Sample honey of Najaf reached 4.78 while the lowest value of 3.84 in Sample honey of Babylon, The highest density was 1.529 g / ml in Sample honey of Najaf and the lowest density was 1.322 g / ml in Sample honey of Kirkuk, The highest Viscosity was 4.380 cent poise in Sample honey of Najaf and the lowest Viscosity was 3.977 cent poise in Sample honey of Kirkuk , The refractive index recorded the highest value of 1.6720 in Sample honey of Sulaymaniyah and the lowest value was 1.4951 in Sample honey of Kirkuk, The highest percentage of total soluble solids was 84.6% in Sample honey of Sulaimaniyah and the lowest in Sample honey of Babylon and Kirkuk, where they amounted to 82.5%.

ated compounds were estimated within the permissible limits Including proline the highest value was 687.34 mg / kg in Sample honey of Karbala and the lowest value in Sample honey of Najaf 295.34 , And diastase number the highest was 14.36 unit In Sample honey of Basrah and the lowest diastase number in Sample honey of Babylon 8.67 unit ,The hydroxyl methylfurfal was the highest value in Sample honey of Babylon 41.54 mg / kg and the lowest value in Sample honey of Basrah and Baghdad 12.35 Mg / kg each, and the highest value of vitamin C 350.23 mg / kg in Sample honey of Najaf and the lowest value in Sample honey of Maysan 190.54 mg / kg.

4 – The Volatile compounds were Determinate in the studied honey species The appearance of the two compounds was observed *Tetratriacontane* and *2-Furancarboxaldehyde,5-(hydroxymethyl)* In all studied honey samples as well as the appearance of other common compounds *Benzeneethanamine N-[(pentafluorophenyl) methylene] - beta* , *3,4-tris[(trimethylsilyl)oxy* , *Uracil,1-methyl-* In Sample honey of Basrah, and found the Compound *Propylamine,N-[9-borabicyclo [3.3.1]non-9-yl]-* In Sample honey of Najaf , Diyala , Sulaimaniyah, And found the compound *Tetrapentacontane 1,54-dibromo-* In Sample honey of Karbala, The compound *Stigmastan-3,5-diene* It found in Sample honey of Babylon, The compound *Bicyclo [4.4.0] dec-5-en-4-one-1-carboxylic acid* shared between Samples honey of Wasit and Kirkuk, And appeared in Sample honey of Baghdad The compound *Benzofuran, 4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-*, In Sample honey of Diyala found The compound *1-Heptacosanol* , And in the Samples honey of Maysan, Wasit and Sulaymaniyah the compound *Cyclopentadecanone, 2-hydroxy -* .And the compounds varied according to honey collection locations.

5 - The total content of phenols and flavonoids of honey was estimated to range from 540.07 -1340.56 mg / kg and 10.40- 50.15 mg / kg respectively.

6 - The antioxidant activity, reducing power, Chelating of Ferrous Ion, and superoxide anion radical scavenging with methanolic extract of the honey samples. The results showed that the antioxidant activity at 150 mg concentration ranged from 52.60 - 82.90 % and The reducing power from 2.503 - 2.864, The Chelating of Ferrous Ion and Superoxide Anion Radical scavenging ranged from 78.90 - 88.43% , 70.91-87.74% Respectively.

7 - The results showed that the antioxidant activity of the methanol extract for all honey samples significantly decreased ($p < 0.05$) during the storage period. There was a gradual decrease in antioxidant activity, reducing power, chelating of ferrous ion, and superoxide anion radical scavenging by the duration of the storage period. To the lowest values at the end of the storage period of 180 days was less antioxidant activity 46.67% in Sample honey of Sulaymaniyah, and the lowest reducing power 2.225, and Chelating of Ferrous Ion 44.45%, and less superoxide anion radical scavenging 51.23% It was in Sample honey of Babylon.