أستخلاص الزيوت العطرية من الزعتر *Thymus vulgaris* والينسون النجمي *Illicum verum* وقياس فعاليتها المضادة للأكسدة وتشخيص المركبات الفعالة فيها بتقنية GC-MS

زينة كاظم عيسى اليونس

قسم علوم الأغذية-كلية الزراعة-جامعة البصرة-جمهورية العراق

المستخلص

استخلصت الزيوت العطرية في هذه الدراسة من الزعتر والينسون النجمي باستعمال جهاز الكلافنجر وكانت نسب الأستخلاص للزيوت العطرية 2.4% و4.5% على التوالي، درست الصفات الفيزيائية للزيوت المستخلصة وكانت قيم معامل الأنكسار للزيوت العطرية المستخلصة1.4952 و1.5584 على التوالي, كما كانت ألوان الزيوت العطرية المستخلصة اصفر ذهبي واصفر باهت على التوالي وكان طعم زيت الزعتر حار حارق وطعم زيت الينسون النجمي حلو,كما اظهرت الزيوت العطرية ذوبان كلي في الكحول وعديمة الذوبان في الماء.

شخصت المركبات الكيميائية الفعالة الموجودة في الزيوت العطرية باستخدام تقنية GC-MS ووجد ان زيت الزعتر يحتوي على29 مركباً وأهم هذ المركبات Thymolالذي تواجد بأعلى تركيز حيث بلغت نسبته 54.87% ,كما وجد ان زيت الينسون النجمي يحتوي على19 مركباً وأهم هذ المركبات Anethol الذي تواجد بأعلى تركيز إذ بلغت نسبته 88.19%.

قيست الفعالية المضادة للأكسدة لتراكيز مختلفة من الزيوت العطرية(الزعتر و الينسون النجمي) وأظهرت الدراسة بأن الفعالية المضادة لأكسدة حامض اللينوليك للزيوت العطرية قد ازدادت مع زيادة تركيز الزيت العطري وكان تركيز 100 %قد حقق أعلى قيمة من الفعالية المضادة للأكسدة بلغت 91.17% و83.54%على التوالي.

أضيفت الزيوت العطرية لاقراص اللحم البقري بنسبة (0.1، 0.5، 1)% والمخزنة بالتبريد على درجة 4مْ ولمدة 15 يوم، إذ انخفضت قيم البيروكسيد بزيادة تراكيز المستخلصات في اقراص اللحم.

كلمات مفتاحية:زعتر ,ينسون نجمي,الفعالية المضادة للأكسدة

المقدمة

تعتبر الأكسدة من العمليات التي تحدث في خلايا الجسم والتي تؤدي الى تحطيم مختلف المواد البايلوجية وبالتالي تسبب العديد من الأمراض مثل السرطان, امراض الكبد, مرض الزهايمر(الخرف), الشيخوخة المبكرة, التهاب المفاصل, الألتهابات, السكري, مرض باركينسون وتصلب الشرايين(28) , من الممكن منع حدوث الأكسدة عن طريق أستخدام مضادات الأكسدة التي تستطيع اخماد الجذور الحرة وبالتالي تمنع الأصابة بالأمراض الأنتكاسية(24) ونظراً للاثار الجانبية المختلفة عند الأستخدام الواسع لمضادات الأكسدة الصناعية مثلBHT (Butylated hydroxyl toluane) وBHA (Butylated hydroxyl anisol)كونها تمتلك تأثيرات مسرطنة على الكائنات الحية (29)لذلك من المهم جداً ايجاد مصادر جديدة ,امنة ,غير مكلفة وغنية بالمواد المضادة للأكسدة والتي تكون طبيعية المنشأ. أشارت العديد من الدراسات ان الزيوت العطرية المستخلصة من النباتات يمكن ان تكون مصدر بديل لمضادات الأكسدة الصناعية ومن هذه الزيوت العطرية زيت الزعتر وزيت الينسون النجمي(11,38و34).

الزعتر*Thymus vulgaris*نبات ينتمي للعائلة الشفوية Lamiceae وهو شجيرة ذات رائحة زكية دائمة الخضرة تنمو في عدة مناطق بالعالم(17), أستعمل نبات الزعتر منذ

العصور القديمة لأضافة نكهة للأجبان (8) وللحوم الأرنب,الخنزير والحمل (16),بالأضافة الى انه يستعمل للتداوي بالأعشاب لعلاج داء الثعلبة,تكلسات الأسنان,الألتهابات الجلدية ,التهابات القصبة الهوائية ,السعال,امراض الجلد الألتهابية واضطرابات الجهاز الهضمي (12) وكمطهر,طارد للغازات وكمضاد للمكروبات ومضاد للأكسدة (11).

يعد زيت الزعتر من بين افضل عشر زيوت عطرية في العالم تستعمل كمضافات غذائية (34) ,تبلغ نسبة الزيوت العطرية في الزعتر من 0.32-4.9%(15) ,Thymol وCarvacrol هما من المركبات الفينولية الأساسية في زيت الزعتر اما المركبات غير الفينولية السائدة فيه هما Linalool و P-Cymene (20 و10).

الينسون النجمي *Illicum verum* عبارة عن ثمرة على شكل نجمة صغيرة لنبات دائم الخضرة من عائلة Illiciaceae (38) وهو موزع بصورة اساسية في المناطق الأستوائية وشبه الأستوائية في قارة اسيا ,ثماره تستعمل بكثرة كتوابل في الصناعات الغذائية وكمستحضرات دوائية لعلاج الام المعدة ,المغص,الام التشنجات وطرد الغازات , كما ان زيت الينسون النجمي يستعمل كمستحضر موضعي لعلاج الروماتيزم ,الم الاذن وكمعقم (25و18) اشارت العديد من الدراسات السابقة ان الزيت العطري للينسون النجمي يمتلك خصائص قاتلة للحشرات ومضادة للمكروبات ومضادة للأكسدة(33) وان المكونات الأساسية للزيت العطري للينسون النجمي هي α_Pinene, Linalool ,Limonene, Anethole (37).

هدفت هذه الدراسة الى :

1-أستخلاص الزيت العطري من الزعتر والينسون النجمي لمحاولة الاستفادة منه كمصدر طبيعي لمضادات الأكسدة ومقارنة فعاليتها بمضاد الأكسدة الصناعي BHT .

2- تشخيص المركبات الكيميائية الموجودة في الزيوت العطرية بتقنية إلGC-MS.

3- تطبيق إضافة الزيوت العطرية في أقراص اللحم البقري المحفوظ بالتبريد ودراسة تأثيرها المضادة للأكسدة.

مواد وطرائق العمل

العينات:تم الحصول على اوراق نبات الزعتر المجففة من السوق المحلية لمدينة البصرة وتم تنظيف العينات وسحقها وطحنها بمطحنة كهربائية وحفظت في قناني زجاجية لحين الأستعمال.

استخلاص الزيت العطري:تم استخلاص الزيت العطري بطريقة التقطير المائي Hydrodistillation بإستخدام جهاز التقطير الكلافنجرGlevenger Apparatu وكما ورد في حسين(5)و رومو (6) .

نسبة الحاصل للزيت المستخلص: قدرت النسبة المئوية للزيت العطري المستخلص من الزعتر بعد إن اخذ وزن العينة قبل الاستخلاص و وزن الزيت المستخلص وحسبت النسبة كالأتي :

نسبة الحاصل= وزن الزيت/وزن العينة × 100

قياس الصفات الفيزيائية :

1_معامل الانكسار

قيس معامل الانكسار للزيت العطري المستخلص من الزعتر عند درجة حرارة 20 م بجهاز Abbe

Refractometer والمصنع في أنكلترا وفق الطريقة الواردة في الجمعية الأمريكية لكيميائي الزيوت.A.O.C.S(9). وحسب المعادلة التالية :- $R = \acute{R} + K(\acute{T} - T)$

R: القراءة المصححة لمعامل الانكسار

Ŕ: قراءة معامل الانكسار عند درجة 33 م

T: درجة الحرارة القياسية المطلوبة

Ť: درجة الحرارة التي عندها أخذت القراءة R

K: ثابت مقداره 0.000385 للزيوت السائلة

2- لون وطعم الزيوت العطرية قيد الدراسة:

قيس لون الزيوت العطرية بالاعتماد على العين المجردة واجري تقييم حسي لتحديد طعم الزيوت العطرية من قبل عشرة محكمين من منتسبي قسم علوم الأغذية والتقانات الإحيائية في كلية الزراعة - جامعة البصرة.

3- قابيلة ذوبانية الزيوت العطرية في المذيبات العضوية و الماء

قيست الذوبانية للزيوت العطرية وذلك بأذابتها بالايثانول ,الميثانول,الهكسان,الأيثر و الماء (نسبة حجم الى حجم)(1:1)
وبعدها لوحظت قابليتها للذوبان (4)

تشخيص المركبات الفعالة في الزيوت العطرية قيد الدراسة:

تم تشخيص المركبات الفعالة في الزيوت العطرية قيد الدراسة باستعمال جهاز كرموتوكرافي الغاز المتصل بمطياف الكتلة نوعGC-MS QP2010 Ultra, SHIMADZU , JAPAN, استعمل عمود شعري ذو فلم بسمك (50 µm) لغرض الفصل، وكانت درجة حرارة الفرن الأولية.Column Oven Temp 40 م° ودرجة الحرارة النهائية 280 م°. ولغرض المحافظة على درجة حرارة البرنامج ثبتت لمدة 1 دقيقة عند حرارة 120 م° ومعدل الارتفاع في درجة الحرارة 8 م°/ دقيقة الى ان تصل الى 210 م° ثم تثبت لمدة 45 دقيقة عند 210 م°. وحجم العينة اللازمة للزرق 1 مايكروليتر، ودرجة حرارة منطقة الزرق .Injection Temp (280 م°) ودرجة حرارة المكشاف (280 م°). الغاز الحامل هو الهليوم عند ضغط Pressure ثابت بحدود 96.1 kPa، معدل جريان الغاز الحامل في العمود Column Flow هو 1.71 مل / دقيقة(35) .

قياس الفعالية المضادة للأكسدة:

قدرت الفعالية المضادة للأكسدة للزيوت العطرية قيد الدراسة باستعمال نظام الحامض الدهني اللينوليك Linoleic acid المقترح من Osawaو Namiki (30) . حضرت تراكيز من المستخلصات النباتيةو مضاد الأكسدة الصناعي تراوحت (0-120 ملغم.مل-¹) والمذابة في الكحول الأثيلي 98%. بعدها حضر خليط يتكون من 4.1 مل حامض اللينوليك (تركيزه 2.5% ايثانول) و 4 مل من كل مستخلص و8 مل من محلول منظم الفوسفات 0.05 مولاري وبرقم هيدروجيني 7 و 3.9 مل ماء مقطر، حضن الخليط في عبوات معتمة محكمة الغلق بحرارة 40°م لمدة 24 ساعة. قدرت درجة الاكسدة بطريقة الثايوسيانات (Thiocyanate) وتتلخص الطريقة بإضافة 0.1 مل من هذا الخليط إلى 9.7 مل إيثانول (تركيزه 75%) و0.1 مل ثايوسينات الامونيوم (تركيزه 30%) وبعد ثلاث دقائق اضيف0.1 مل كلوريد الحديدوز (تركيزه 20 ملي مولاري محضر في 3.5% حامض الهيدروكلوريك) ثم قيس

الامتصاص على طول موجي 500 نانومتر، حسبت النسبة المئوية لتثبيط بيروكسيدات الحامض الدهني اللينوليك تبعاً للمعادلة الآتية:

$$\% \text{ الفعالية المضادة للأكسدة} = 1 - \left[\frac{\text{قراءة الامتصاص للنموذج}}{\text{قراءة الامتصاص للعينة الضابطة}} \right] \times 100$$

حضر نموذج العينة الضابطة بنفس الطريقة أعلاه باستثناء خلط 4 مل إيثانول بدلاً من الزيت العطري

تقييم اداء الزيوت العطرية كمضادات للأكسدة في منتوج أقراص اللحم البقري:

فرم اللحم البقري بواسطة ماكنة الفرم الكهربائية وأضيف اليه الشحم بنسبة 10%(وزن/وزن)وخلط مع الشحم لغرض التجانس, أضيف الملح بنسبة2%(وزن/وزن)الى ناتج اللحم المفروم, بعدها قسم اللحم الى عدة معاملات عملت بثلاث تراكيز مختلفة من الزيوت العطرية 1,0.5,0.1ملغم .100غم-1 لحم وحضرت عينة المقارنة المتمثلة بمضاد الأكسدة الصناعيBHT بنسبة 0.02% ملغم.100 غم-1 وحضر نموذج من اللحم بدون أي إضافة (عينة السيطرة).عملت أقراص اللحم بوزن 10 غم للقرص الواحد وعبئت في أكياس النايلون وغلقت جيدا وحفظت بالثلاجة بحرارة 4ºم لمدة 15 يوم (3).

رقم البيروكسيد : Peroxide value

قدر رقم البيروكسيد كما ورد في Pearson (31)لأقراص اللحم وبمدة زمنية بلغت 15 يوم إذ قيس رقم البيروكسيد كل 5 يوم وحسب الأتي: أخذ 1 غم من اللحم ووضع في دورق مخروطي يحتوي على 30 مل مزيج حامض الخليك الثلجي 60 : كلوروفورم 40 وأضيف إليه 3 مل من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع ثم اقفل الدورق وحرك حركة دائرية حتى يذوب الزيت ووضع في مكان مظلم لمده 20-25 دقيقة بعد ذلك أضيف إلى محتويات الدورق 20 مل ماء مقطر وتم معادلة اليود المنفرد بمحلول ثايوسلفات الصوديوم 0.01 عياري حتى الوصول إلى ماقبل نقطة التعادل باللون الأصفر الباهت ثم أضيف إليه 2-3 مل محلول النشا 1% وسحح حتى الوصول إلى نقطة النهاية بزوال اللون الأزرق ثم حسب رقم البيروكسيد من المعادلة التالية

$$\text{رقم البيروكسيد} = \frac{\text{حجم ثايوسلفات الصوديوم(مل)} \times \text{العيارية} \times 1000}{\text{وزن النموذج(غم)}}$$

النتائج والمناقشة

يبين الجدول(1) نسبة الحاصل للزيوت العطرية المستخلصة بطريقة التقطير البخاري من نباتي الزعتر والينسون النجمي والتي بلغت 2.4% لزيت الزعتر وجاءت هذه النسبة مطابقة لنسبة الحاصل التي حصل عليها Golmakani وRezaei(19) والتي بلغت 2.39%,كما ان هذه النسبة مقاربة للنسبة التي حصلت عليها الحديثي(2) والتي كانت 2.63% وانها ضمن مدى محتوى الزعتر من الزيت العطري الذي ذكره Carlen واخرون(15) والذي كان 0.32_4.9%. اما نسبة الحاصل لزيت الينسون النجمي فبلغت 4.5% وهذه النسبة اقل من النسبة التي حصل عليها Qin واخرون(32) والتي كانت 8.2%.

يوضح الجدول (1) قيم معامل انكسار الزيوت العطرية قيد الدراسة حيث بلغ معامل انكسار زيت الزعتر 1.4952 وهي تتفق مع ماوجده Golmakaniو Rezaei (19)والتي كانت1.5030, كما ان هذه القيمة مطابقة لقيمة معامل انكسار زيت الزعتر التي ذكرها ابو زيد(1) والتي كانت 1.4934.اما قيمة معامل انكسار زيت الينسون

النجمي فكانت 1.5584 وهي مقاربة لما وجده Tuanو Ilangantileke (36) والتي كانت 1.5553 ولما وجده Yadavواخرون (39) والتي بلغت 1.5500.

جدول (1): نسبة الحاصل وبعض الصفات الفيزياوية للزيوت العطرية قيد الدراسة

نسبة الحاصل والصفات الفيزيائية	زيت الزعتر	زبت الينسون النجمي
نسبة الحاصل%	2.4	4.5
معامل الأنكسار	1.4952	1.5584
اللون	اصفر ذهبي	اصفر شاحب
الطعم	حار حارق	حلو

كمـــا يبين الجدول (1) لـــون وطعـم الزيـوت العطرية قيد الدراسة والتي كانت اصفر ذهبي وطعم حـار حـــارق لزيت الزعتر واصفر باهت وطعم حلو لزيت الينســـون النجمي وهو مطابــق لما وجده Yadav واخرون(39).

تشير نتائج الجدول(2) قابلية ذوبان الزيوت العطرية قيد الدراسة في عدة مذيبات عضوية والماء وقد اعتمدت عملية الأذابة على أنواع الزيت العطري والكحول المستخدم للأذابة ، وقد لوحظ ذوبان الزيوت العطرية ذوبانا تاما في المذيبات العضوية (الكحول) أما الماء فقد تعذر الذوبان فيه وذلك لأحتواء الزيوت العطرية على مركبات هيدروكاربونية ، ان صفة الإذابة التامة للزيوت العطرية في الكحول تدل على مدى نقاوة الزيت وعدم غشه وعدم احتواءه على مواد الغش المختلفة (1) وان الزيوت العطرية المستخلصة في الدراسة كانت درجة ذوبانيتها تامة في الكحول دلالة على نقاوتها وعدم احتواءها على مواد أخرى تسبب عدم ذوبانها في الكحول.

جدول(2): قابلية الذوبان للزيوت العطرية قيد الدراسة في المذيبات العضوية و الماء

الزيت	المذيبات	الذوبانية
الزعتر	ايثانول	يذوب
	ميثانول	يذوب
	هكسان	يذوب
	أيثر	يذوب
	ماء	لا يذوب
الينسون النجمي	ايثانول	يذوب
	ميثانول	يذوب
	هكسان	يذوب
	أيثر	يذوب
	ماء	لا يذوب

توضح النتائج في الجدول(3) والشكل (1) المركبات الكيميائية المفصولة بطريقة GC-MS لزيت الزعتر والتي بلغ عددها 29 مركباً وأهم هذ المركبات Thymolالذي تواجد بأعلى تركيز في الزيت العطري للزعتر حيث بلغت نسبته 54.87% وهي مقاربة للنسبة التي حصل عليها Agili(7) والتي كانت 54.26%,وهي اكثر من النسبة التي حصل عليها Golmakaniو Rezaei(19) والتي كانت37.20%.

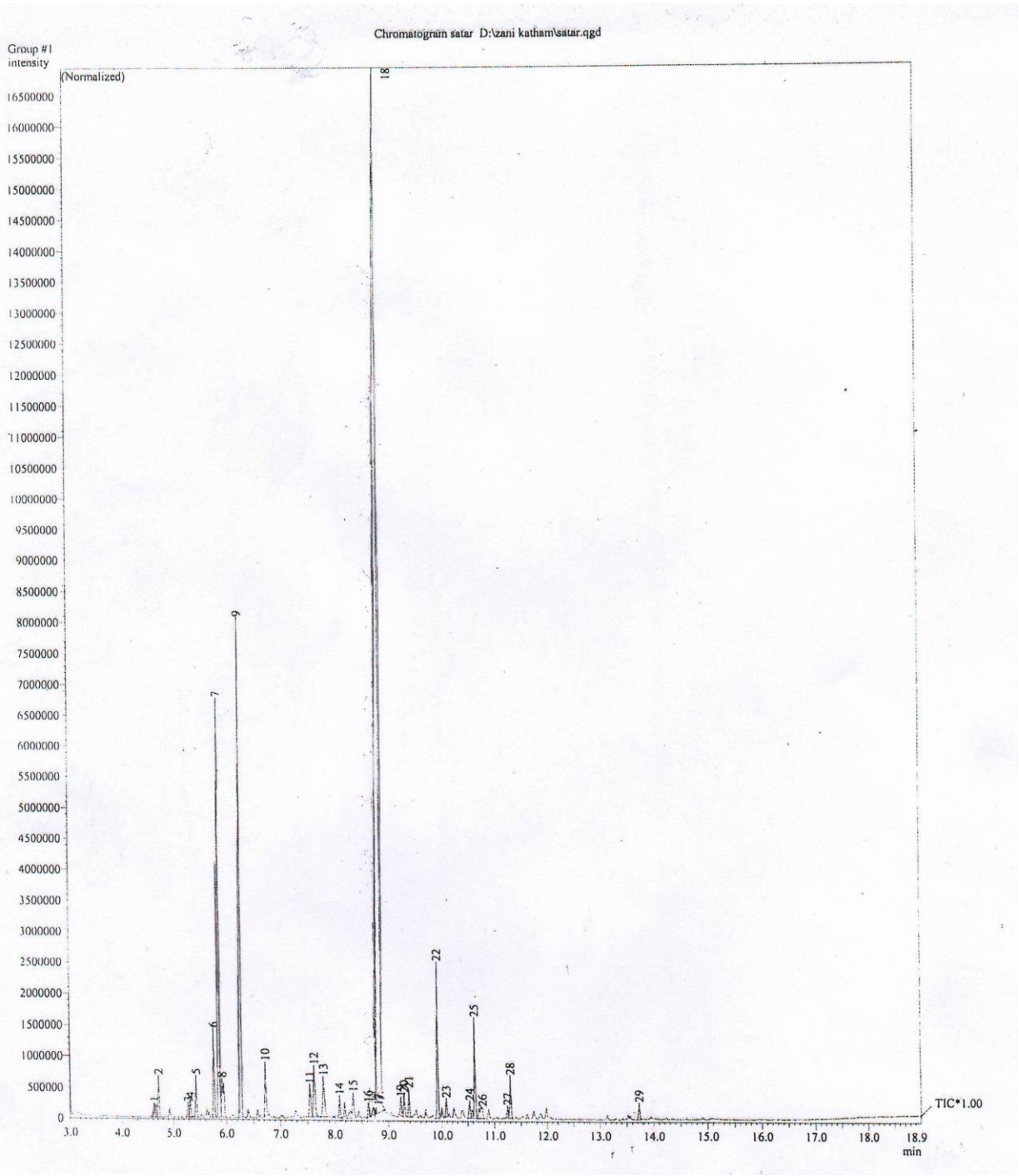
كما نجد ان نسبة كل من P-Cymene و D-Limonene بلغت 16.45%,1.2% على التوالي وهي نسب مقاربة لما وجده Miladi واخرون (26) والتي كانت 18.08% ,0.85% على التوالي ونجد ان نسبة Y-Terpinen بلغت 10.05% وهي اقل مما وجده Miladiواخرون (26) والتي كانت 13.12% ,كما ان نسبة كلاً من P-Cymen و Y-Terpinen كانت مقاربة لما وجده Golmakaniو Rezaei(19) والتي كانت16.85% و9.06% على التوالي.

ان نسبة كلاً من Thymol و P-Cymen تقع ضمن المدى الذي ذكره Burt(14) والذي كان 10-64% لل Thymol ومن 10-56% لل P-Cymen .

نلاحظ ايضاً ان مركب Carvacrol بلغت نسبته 3.82% وهي مقاربة لما وجده Grigor واخرون (21) والتي كانت 3.37% وهي اقل مما وجده Golmakaniو Rezaei(19)والتي كانت 6.81%.وان نسبة Terpineol كانت 1.10%وهي مقاربة لما وجده Agili (7) والتي بلغت 1.37%.

تبين النتائج في الجدول(4) والشكل (2) المركبات الكيميائية المفصولة بطريقة GC-MS لزيت الينسون النجمي والتي بلغ عددها 19 مركباً ومن هذه النتائج يتضح إن مركب Anethol قد تواجد بأعلى تركيز في الزيت العطري للينسون النجمي إذ بلغت نسبته 86.88% وهي مقاربة للنسبة التي حصل عليهاHuang واخرون(22) و Yadav واخرون (39) والتي كانت 89.5% و90.43% على التوالي,وهي اكثر من النسبة التي حصل عليها Zhang واخرون(40) والتي بلغت 75.76%.

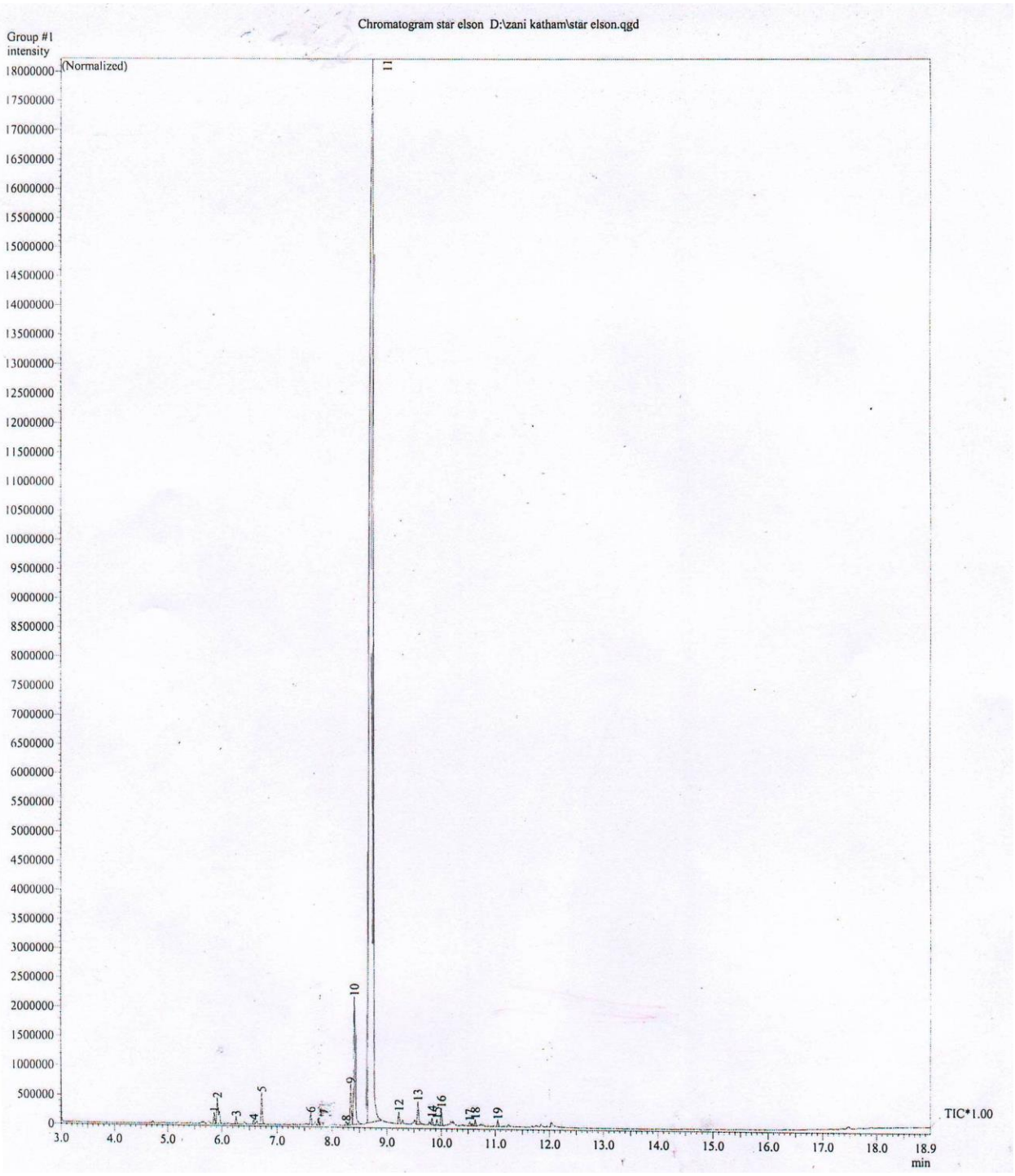
كما نلاحظ ان نسبة كلاً من anisaldehyde, linalool وlimonene كانت 6.58%,0.81% و1.03% على التوالي وهي مقاربة لما حصل عليه Zhang واخرون(40) والتي كانت 8.65%,1.44% و3.26% على التوالي ,كما ان نسبة linalool وlimonene كانت مقاربة لما وجده Huang واخرون(22)والتي كانت 0.3%,0.4% على التوالي, بينما كانت نسبة anisaldehyde اكثر مما وجده Yadav واخرون(39)والتي بلغت 2.1%.



شكل(1): كروموتوكرامGC-MS للزيت المستخلص من الزعتر قيد الدراسة

جدول (3): المركبات المفصولة بتقنيةGC-MS ونسبها في زيت الزعتر قيد الدراسة

Peak	R.Time	Area%	Name
1	4.624	0.23	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-
2	4.717	0.68	.alpha.-Pinene
3	5.281	0.24	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-, (1S)-
4	5.323	0.29	Guanosine, N,O,O,O,O-pentakis(trimethylsilyl)-
5	5.434	0.64	. beta.-Myrcene
6	5.769	1.35	(+)-4-Carene
7	5.866	16.45	P-Cymene
8	5.921	1.20	Limonene
9	6.268	10.05	Y-Terpinene
10	6.725	0.89	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-
11	7.544	0.68	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, (1S-endo)-
12	7.623	1.10	4-Terpineol
13	7.794	0.98	Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-
14	8.091	0.34	Benzene, 1-methoxy-4-methyl-2-(1-methylethyl)-
15	8.344	0.71	2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (S)-
16	8.625	0.28	3-Methyl-4-isopropylphenol
17	8.700	0.11	Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-
18	8.847	54.87	Thymol
19	8.847	0.30	3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-, acetate
20	8.847	0.36	3-Allyl-6-methoxyphenol
21	9.383	0.41	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, acetate
22	9.926	2.32	Carvacrol
23	10.088	0.34	1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-
24	10.532	0.32	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a.a
25	10.634	1.61	Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-
26	10.775	0.57	Cyclopropanecarboxylic acid, 1-(phenylmethyl)-, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylp
27	11.249	0.19	1H-Cycloprop[e]azulen-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1ar-(1a.alpha.
28	11.302	0.72	Caryophyllene oxide
29	13.725	0.27	3-Benzylsulfonyl-2,6,6-trimethylbicyclo(3.1.1)heptane
		100.00	

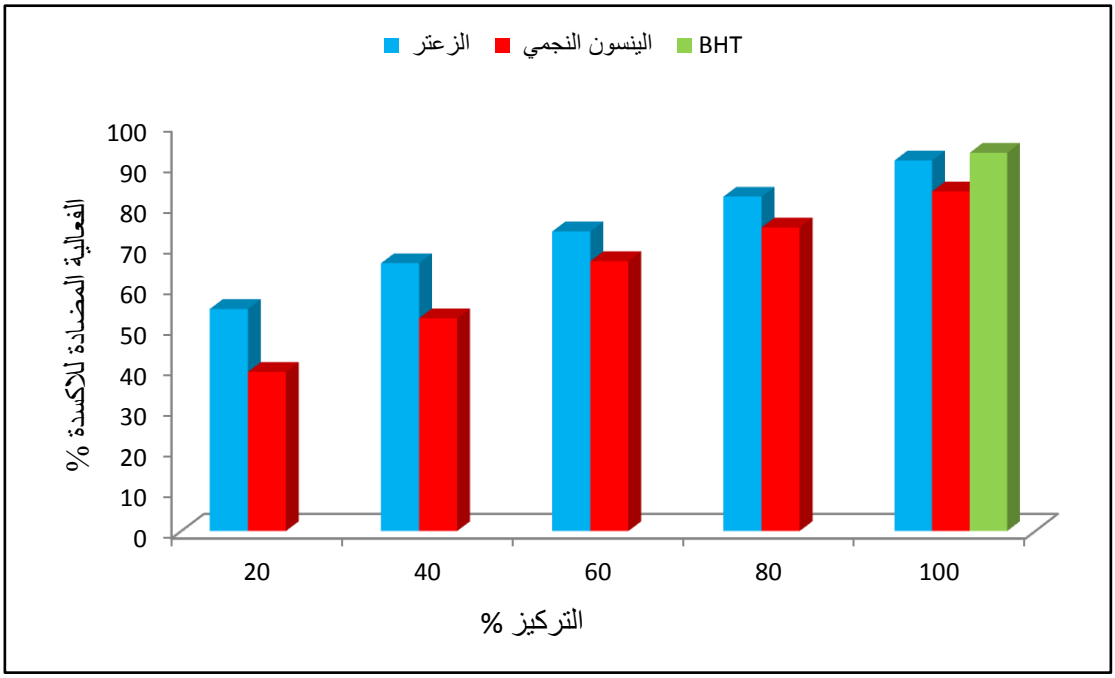


شكل(2): كروموتوكرامGC-MS للزيت المستخلص من الينسون النجمي قيد الدراسة

جدول (4): المركبات المفصولة بتقنيةGC-MS ونسبها في زيت الينسون النجمي قيد الدراسة

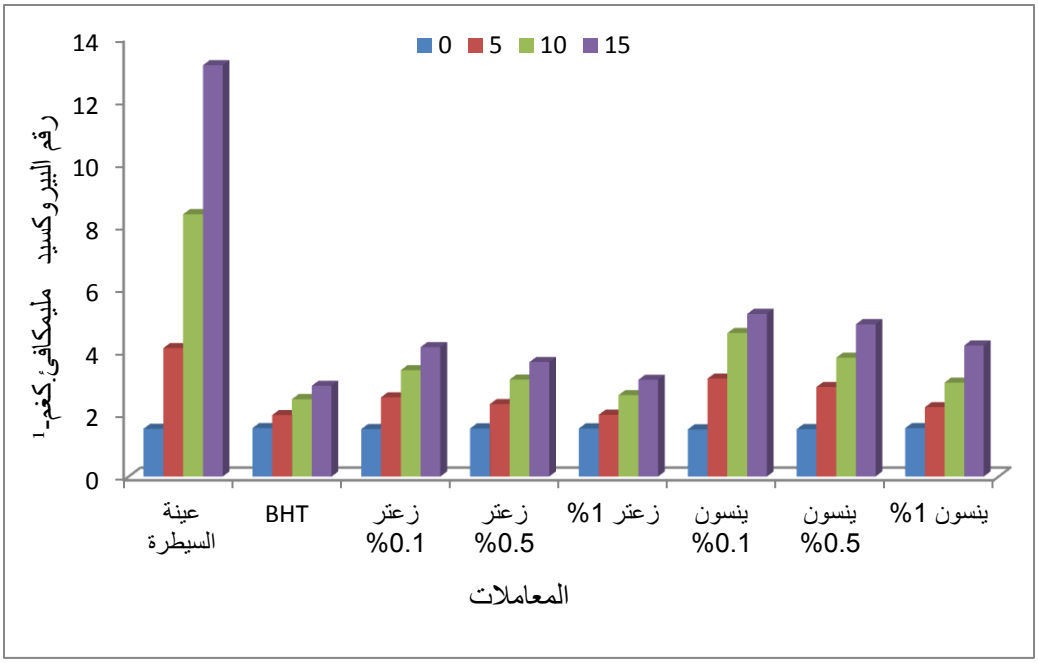
Peak	R.Time	Area%	Name
1	5.861	0.29	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-
2	5.919	1.03	D-Limonene
3	6.260	0.19	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
4	6.579	0.12	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl-
5	6.724	0.81	Linalool
6	7.615	0.30	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-
7	7.794	0.12	Benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)-
8	8.091	0.13	1-(3-Methyl-2-butenoxy)-4-(1-propenyl)benzene
9	8.347	1.20	Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-
10	8.416	6.58	Anisaldehyde
11	8.747	86.88	Anethol
12	9.223	0.31	3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-, acetate
13	9.572	0.73	2-Propanone, 1-(4-methoxyphenyl)-
14	9.831	0.16	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-
15	9.923	0.16	Caryophyllene
16	10.005	0.47	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6-methyl-2-methylene-6-(4-methyl-3-pentenyl)-, [1R-(1.alpha.
17	10.005	0.14	Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-
18	10.632	0.21	Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-
19	11.048	0.17	1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-
		100%	

يوضح الشكل (3) نتائج قياس الفعالية المضادة للأكسدة لتراكيز مختلفة من الزيوت العطرية المستخدمة في هذه الدراسة (الزعتر ، االينسون النجمي) ومقارنتها مع مضاد الأكسدة الـBHT,حيث يتضح من خلال النتائج بان الفعالية المضادة لأكسده حامض اللينوليك للزيوت العطرية المستخلصة قد ازدادت مع زيادة تركيز الزيت العطري وكان تركيز 100% قد حقق أعلى قيمة من الفعالية المضادة للأكسدة حيث بلغت 91.17 ، 83.54 % لزيت الزعتر والينسون النجمي على التوالي.كما بينت النتائج إن فعالية زيت الزعتر المضادة للأكسدة كانت أكثر مقارنة بزيت الينسون النجمي وهي مقاربة للفعالية المضادة للأكسدة لل BHT وتأتي هذه النتائج متوافقة مع ما ذكره العديد من الباحثين حول امتلاك الزيوت العطرية لفعالية مضادة للأكسدة عالية مقارنة بمضادات الأكسدة الصناعية (23) ومن هذا نستنتج امكانية استعمال الزيوت العطرية كمضافات غذائية بدلاً من مضادات الأكسدة الصناعية حيث أن هذه الزيوت لا تسبب أي مضار على صحة الأنسان.



شكل (3): الفعالية المضادة للأكسدة للزيوت العطرية قيد الدراسة بتراكيز مختلفة مقارنة مع BHT

يشير الشكل (4) الى وجود فروقات طفيفة في القيم الابتدائية للرقم البيروكسيدي لجميع المعاملات البالغة (1.55_1.51)ملي مكافئ / كغم لحم، أما بعد مرور15,10,5 يوم من الخزن بدرجة 4ºم فنلاحظ ان الزيادة في في قيمة البيروكسيد قد انخفضت بزيادة تركيز الزيوت العطرية بالمقارنة مع عينة السيطرة التي أظهرت ارتفاع واضح في قيم البيروكسيد والتي كانت بحدود 13.12,8.38,4.12 ملي مكافئ. كغم-¹ لحم على التوالي ويعود السبب الى ان اللحوم تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية والحديد لذلك فهي حساسة لعملية الأكسدة (27). في حين كانت هناك زيادة قليلة في باقي المعاملات المتمثلة بالتراكيز 1,0.5,0.1 %لكلا الزيتين مقارنة بالعينةالقياسية المحتوية على مضاد الأكسدة الصناعي BHT ويعود السبب في ذلك إلى أحتواء الزيوت العطرية على مركبات مضادة للأكسدة فينولية وهذه تستقبل الجذور الحرة المتكونة كما انها تستطيع اخماد فعالية الجذور الحرة (13). ونلاحظ ان قيمة البيروكسيد عند تركيز1%من زيت الزعتر مقاربة الى قيمة البيروكسد للعينة القياسية بعد فترة خزن 15 يوم وهذا دلالة على الكفاءة العالية لزيت الزعتر على اعاقة الأكسدة الحاصلة للدهون في اللحم بسبب أحتواء زيت الزعتر على مركبات الفينولات.



شكل (4): تأثيرأضافة تراكيز مختلفة من الزيوت العطرية على قيم البيروكسيد في اقراص اللحم البقري خلال فترات مختلفة0-15 يوم

المصادر

1-أبو زيد , الشحات نصر .1992. النباتات العطرية ومنتجاتها الزراعية والدوائية .الطبعة الثانية . الدار العربية للنشر والتوزيع ، مدينة نصر . القاهرة .جمهورية مصر العربية. 473 ص.

2-الحديثي,سلفانا طارق شعبان .2006. الصفات النوعية للزعتر المحلي والمزروع واستعمالها مانعا لنمو البكتريا ومضاداً لاكسدة الزيوت. رسالة ماجستير ,كلية الزراعة .جامعة بغداد. جمهورية العراق.

3-الجنابي, نضال محمد صالح.2004. تأثير المستخلصات النباتية كمضادات مايكروبية, وكمضادات اكسدة وتطبيقها في الانظمة الغذائية، اطروحة دكتوراه، كلية الزراعة, جامعة بغداد.جمهورية العراق.

4 -المالكي,رفل عبد الحسين رسن .2016.دراسة تاثير طرق الأستخلاص على مكونات الزيوت العطرية لبعض بذور العائلة الخيمية باستخدام تقنية GC MS.رسالة ماجستير ,كلية الزراعة .جامعة البصرة. جمهورية العراق .

5- حسين, فوزي طه قطب .1981.النباتات الطبية زراعتها ومكوناتها .دار المريخ للنشر الرياض . المملكة العربية السعودية .

6- رومو ,احمد .2005.الدليل إلى المعالجة بالعطور. (الزيوت العطرية – طرق الاستعمال – دليل التوليف). الطبعة الأولى . دار علاء الدين .دمشق . سوريا.

7-Agili, F. A..2014. Chemical composition, antioxidant and antitumor activity of *Thymus vulgaris L*. Essential Oil. Middle-East Journal of Scientific Research, 21 (10): 1670-1676.

8-Akarca, G.; A. Caglar and Tomar, O.. 2016. The effects of spicing on quality of mozzarella cheese, 66: 112–121.

9- A . O .C .S . .1971. Official and Tentative Methods 3rd. American Oil Chemists Society Chicago. USA.

10-Atti-Santos, A.C., M.R. Pansera; N. Paroul; L. Atti Serafini and Moyna, P. (2004). Seasonal variation of essential oil yield and composition of *Thymus vulgaris L*. (Lamiaceae) from South Brazil. J. Essen Oil Res., 16: 294-295.

11-Baranauskiene, R.; P.R. Venskutonis; P. Viskelis and Dambrauskiene, E..2003. Influence of nitrogen fertilizers on the yield and composition of thyme (*Thymus vulgaris*). Journal of Agricultural and food chemistry, 51: 7751-58.

12-Basch, E.; C. Ulbricht; P. Hammerness; A. Blevins and Sollars, D..2004. Thyme (*Thymus vulgaris L.*), thymol. J. Herb. Pharmacother, 4: 49–67.

13-Bera, D.; D. Lahiri and Nag, A. .2006. Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. Journal of Food Engineering 74 : 542–545.

14-Burt, S. .2004. Essential oils: Their antibacterial properties and potential application in foods e a review. International Journal of Food Microbiology, 94: 223-253.

15-Carlen, C.; M. Schaller; C. A. Carron; J. F. Vouillamoz and Baroffio, J. F. . 2010. The new *Thymus vulgaris L*. hybrid cultivar (Varico 3) compared to five established cultivars from Germany, France and Switzerland. Acta Hort., 860: 161-166.

16-Cornara, L.; A. La Rocca; S. Marsili and Mariotti, M.G..2000. Traditional uses of plants in the eastern Riviera (Liguria, Italy). J. Ethnopharmacol, 125: 16–30.

17-Davis, P.H..1982. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. University Pres, Edinburgh.England.

18-De, M.; D. A. Krishna; P. Sen and Banerjee, A.B. .2002. Antimicrobial Properties of star anise (*Illicium verm* Hook f). Phy. Res., 16: 94-95.

19-Golmakani,M.-T. and K. Rezaei .2008. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris L.* Food Chemistry, 109 : 925–930.

20-Goodner, K.L.; K. Mahattanatawee ; A. Plotto; J.A. Sotomayor and Jordan, M.J.. 2006. Aroma profile of *Thymus hymalis* and Spanish *T. vulgaris* essential oil by GC-MS/GC-O. Indus Crops Prod., 24: 264-268.

21-Grigore,A.; I. Paraschiv; S. Colceru-Mihul; C. Bubueanu; E. Draghici and Ichim, M..2010. Chemical composition and antioxidant activity of *Thymus vulgaris* L. volatile oil obtained by two different methods. Romanian Biotechnological Letters, 15(4):5436-5443.

22-Huang,Y.; J. Zhao; L. Zhou; J. Wang; Y. Gong; X. Chen; Z. Guo ; Q. Wang and Jiang,W..2010. Antifungal Activity of the Essential Oil of *Illicium verum* Fruit and Its Main Component trans-Anethole. Molecules, 15: 7558-7569.

23-Larson, R.A. .1988.The antioxidants of higher plants. Phytochem., 27: 969-978.

24-Lee, S.E.; E.M. Ju and Kim, J.H..2002.Antioxidant activity of extracts from Euryale ferox seed. Exp. Mol. Med., 34: 100-106.

25-Lee, S.; G. Li; K.S. Lee; J. Jung; M. Xu; C. Seo; H. Chang; S. Kim; D. Song and Son, J..2003. Preventive agents against sepsis and new -phenylpropanoid glucosides from the fruits of *Illicium verum.* Planta Med., 69: 861-864.

26-Miladi,H.; R. Ben Slama ; D. Mili; S. Zouari; A. Bakhrouf and Ammar,E..2013. Essential oil of *Thymus vulgaris L*. and *Rosmarinus officinalis L*.: Gas chromatography-mass spectrometry analysis, cytotoxicity and antioxidant properties and antibacterial activities against foodborne pathogens. Natural Science, 5(6) : 729-739.

27-Mitsumoto, M.; O. M. Grady ; J.P. Kerry and Buckley, D.J. .2005. Addition of tea catechins and vitamin c on sensory evalution, color and lipid stability during chilled storage in cooked or raw beef and chichen patties .Meat Sci . , 69 : 773 – 779 .

28-Moon, J.K.and T. Shibamoto. 2009. Antioxidant assays to plant and food components. J. Agric. Food Chem., 57: 1655-1666.

29-Nanditha, B. and P. Prabhasankar .2009. Antioxidants in bakery products: a review. Cri. Rev. Food Sci. Nutr., 49: 1-27.

30- Osawa, T. and M. Namiki .1981. A novel type of antioxidant isolated from leaf wax of leaves. Eucalyptus Agric. Biol. Chem., 45: 735-739.

31-Pearson ,D. .1976. The Chemical Analysis of Foods. 7thed. Edinburgh; New York . Churchill Livingstone .USA. PP:575.

32-Qin,W.; J.Lin and Qibiao, W..2007. Effect of three extraction methods on the volatile component of *Illicium verum* Hook. f. analyzed by GC-MS. Wuhan University. Journal of Natural Sciences,12(3): 529–534.

33-Singh, G.; S. Maurya; M.P. de Lampasona and Catalan, C..2006. Chemical constituents, antimicrobial investigations and antioxidative potential of volatile oil and acetone extract of star anise fruits. J. Sci. Food Agr., 86: 111-121.

34-Stahl-Biskup, E. and F. Saez. 2002. Thyme. Taylor and Francis, London.England.

35-Stoffel, W. ; F. Chu and Abrens, E. H. .1959. Analysis of long chain fatty acids by gas liquid chromatography micro- method for preparation of methyl esters. Anal. Chem., 31:307-308.

36- Tuan, D.Q. and S.G. Ilangantileke .1997. Liquid CO2 extraction of essential oil from star anise fruits (*Illicium verum* H.). Journal of Food Engineering, 311: 47–57.

37-Wang, Z.; L. Wang; T. Li; X. Zhou; L. Ding; Y. Yu; A. Yu and Zhang, H. .2006. Rapid analysis of the essential oils from dried *Illicium verum* Hook f. and Zingiber officinale Rosc. By improved solvent-free microwave extraction with three types of microwave-absorption medium. Ana. Bioanal Chem., 386: 1863-1868.

38-Wong, Y.C.; P.P. Lee and Wannurdiyana,W.A..2014. Extraction and Antioxidative Activity of Essential Oil From Star Anise (*Illicium verum*). Oriental Journal of Chemistry, 30 (3): 1159-1171.

39- Yadav,S.D; O.K. Mahadwad; S. Kshirsagar and Gite,V.A.. 2015. Extraction and Characterization Study of Aniseed Oil. 2nd International Conference on Multidisciplinary Research & Practice,3(1):48-51.

40-Zhang1,W; Y. Zhang; X. Yuan and Sun,E..2015. Determination of Volatile Compounds of *Illicium verum* Hook. f. Using Simultaneous Distillation-Extraction and Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Tropical Journal of Pharmaceutical Research , 14(10): 1879-1884.

Extraction of essential oils from Thyme (*Thymus vulgaris)* and Star anise (*Illicum verum*)and measuring their antioxidant activity and Identification of active compounds using GC-MS

Zena Kadhim Al_Younis

Department of Food Science-College of Agriculture- University of Basrah- Republic of Iraq

Abstract

In this study, essential oils were extracted from Thyme and Star anise using Clevenger method. Oil yield extracted were 2.4% and 4.5% respectively. The physical properties of extracted oils have been studied. Refractive index values for essential oils were 1.4952 and 1.5584 respectively. colors of extracted essential oils were yellow gold and pale yellow respectively, and the taste of Thyme oil was hot burning and the taste of Star anise oil was sweet,as essential oils were dissolved into alcohol and did not dissolve in water.

The Active chemical compounds of the essential oils were characterized using GC-MS. Thyme oil contains 29 compounds,and the most important one of them was Thymol 54.87%. Star anise oil contains 19 compounds, the most important one of them was Anethol 88.19%.

Antioxidant activity has been measured of different concentrations of the essential oils(Thyme & Star anise) Also, the results showed that antioxidant activity of linoleic acid of essential oils was increased with increasing essential oil concentration, and the concentration of 100% had gave higher value of antioxidant activity of oils extracted 91.17% and 83.54% Respectively.

The essential oils were added to beef meat balls at (0.1, 0.5, 1)% which were stored 4°C for 15 days. The peroxide values decreased as the essential oil concentration increased in meatballs.

Keywords: *Thymus vulgaris* , *Illicium verum* , Antioxidant