الاستفاده من نوى التمر كمصدر طبيعى لإنتاج مضادات الأكسدة باستخدام تكنولوجيا النانو

أ.د. أمال أمين عايدية، د. أحمد العزازى
الكلية الجامعية بالليث – جامعة أم القرى

ملخص البحث:

تعتبر تكنولوجيا النانو أحد أهم إنجازات هذا العصر والتي تطور استخدامها بشكل كبير منذ اكتشافها خلال الأعوام الماضية، ونظرا أنه قد لوحظ أنّ الحجاج والمعتمرين يستهلكون بما يزيد عن أكثر من ٨٠٠ طن من التمور وبالأخص صنف الروثانة خلال شهرى رمضان المبارك وذي الحجة. وشجرة التمر يطلق عليها الشجرة المباركة فهي كلها خير، حيث لا يرمى منها شيء ومن مخلفات شجرة التمر هى نواة التمر، وعليه فقد اعتمد البحث فى فكرته على استخدام تقنية النانو فى إعادة تدوير مخلفات التمر، مثال لذلك النوى وذلك بدلا من التخلص منه بدون فائدة حيث ينتج منه آلاف الأطنان التى تهدر بدون فائدة بعد استخدام ثمرة التمر. وفى هذا البحث تمّ الحصول على نواة التمر من صنف الروثانة والمنتشر استخدامه فى المملكة وبعد ذلك تم تجهيز المستخلص الخام وبطريقة مطحنة النانو الكروية ثمّ تمّ تقدير العديد من المركبات الكيميائية فى مستخلص نواة التمر من مضادات الأكسدة، وكانت النتائج كالتالى: لوحظ أنّ أعلى إنتاجية استخلصت بواسطة كحول الميثانول لمستخلص النانو بالمقارنة بنفس المذيب ولكن للمستخلص الخام. كان مستخلص النانو هو الأعلى في محتواه من الفينولات والكاروتينات الكلية والفلافونيدات الكلية، وأظهر أيضا نفس المستخلص أعلى نشاط مضاد للأكسدة. بناء على النتائج المتحصل عليها يمكن القول أنّ مضادات الأكسدة الطبيعية الموجودة بنواة التمر يمكن استخدامها كبديل واعد في مكونات الغذاء وبالأخص لو تمّ تحضير المستخلص بطريقه النانو و الإستفادة من نواة التمر التي تنتج أثناء مواسم الحج والعمرة وتحويلها من نفايات غير مستغلة إلى ثروة.

المقدمة:

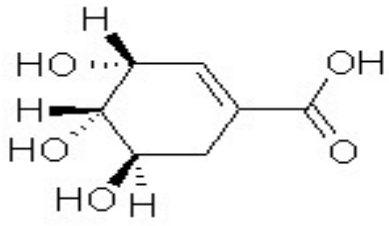
تعتبر فاكهة التمر (Phoenix dactylifera L) من المحاصيل التجارية الهامة فى معظم البلاد العربية وبخاصة فى المملكة العربية السعودية. ويستهلك منها كميات كثيرة خلال شهر رمضان و أيضا فى موسم الحج بالأماكن المقدسة. ومن المعروف أنّ نواة التمر (Date seed)، المتواجدة داخل الثمرة، لا تقل أهمية عن ثمرة التمر نفسها إذ أنها تحتوي على العديد من الألياف ومضادات الأكسدة والمركبات الفينولية (Phenolics) وكما أنّها تحتوى أيضا على العديد من العناصر الغذائية الهامة مثال ذلك السكريات - البروتينات والدهون كما تعد بذلك فوائد نواة التمر عديدة ومتنوعة (Biglari,2009).

فؤائد واستخدامات تكنولوجيا النانو : توفير الغذاء بصورة جيدة هو الاحتياج الأول للإنسان واستخدام التقنيات الحديثة لتطويره وضمان سلامته هو هدف للعديد من الدول، ومن بين تلك التقنيات تقنية النانو حيث تهتم بابتكار تقنيات ووسائل جديدة تقاس أبعادها بالنانوميتر وهو جزء من مليار جزء من المتر ((1–100 nm). تتلخص فكرة استخدام تقنية النانو في إعادة الترتيب الذري للمادة وإعطائها خصائص جديدة هامة حيويا ويعتمد خصائص هذه المنتجات على كيفية ترتيب هذه الذرات. ومن تطبيقات تقنية النانو في مجال الأغذية، ما يعرف حاليا باسم كبسولات النانو (Nanocapsules) وجسيمات النانو (Nanoparticles) المستخدمة في تعزيز نكهة الأغذية وذلك كما هو واضح فى المرجع (**European Advisory Services (EAS), (2007**). ومن التطبيقات الأخرى لعلم النانو الحديثة أنه يتمّ إنتاج حبيبات

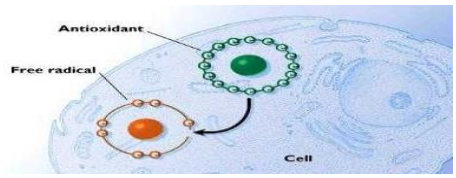
غذائية تسمى النانوبوتات تضاف في الغذاء تستطيع أن تتحرك في الدورة الدموية وتقوم بتنظيف رواسب الدهون وكذلك قتل المسببات المرضية.

فؤائد واستخدامات نواة التمر وتركيبها الكيميائى:

أجريت العديد من الدراسات العلمية سابقا لتقدير المكونات العضوية والغذائية لبذور أصناف التمور ومنها على سبيل المثال صنف الروثانة وقد وجد أن تركيز البروتين % 6.22 ، وأالياف % 16.20 ، وسكريات % 4.49 ، ورماد . % 2.12 ، كما أظهرت التحاليل وجود نسب من الأحماض الدهنية المشبعة والغير مشبعة، وكما يوجد أيضا بنواة التمر نسبة عالية من الأحماض الأمينية الاسبرتيك، والجلوتاميك، والأرجنين وتليها أحماض التربتوفان، وايزوليوسين، والليسين. وفي دراسة علمية قام بها **العالم عبد الباسط (2012)** بهدف تقييم تأثير المستخلصات الخام لأحد أصناف نواة التمر على الخلايا السرطانيه فى فئران التجارب وجد أن مستخلصات نواة التمر لها فعالية علاجية وبلغت نسبة التثبيط للخلايا السرطانية أعلى من ٧٠% وذلك لاحتواء نواة التمر على نسبة عالية من مضادات الأكسدة. والشكل (١) يوضح أهم الفينولات التى يرجع لها صفة الانتى اوكسيدنت فى نواة التمر (حمض الشيكميك) من أشهر الفينولات الموجودة فى التمر، والتى تعمل على التخلص من الشقوق الحرة كما هو موضح بالشكل (٢)



شكل (١) حمض الشيكيميك



الشكل (٢) يوضح ميكانيكية عمل مضادات الاكسدة للتخلص من الشقوق الحرة

ولقد زاد الاهتمام بالتمور كمصدر هام لمضادات الأكسدة وكاسحات الجذور الحرة، ولقد أثبتت الدراسات أن لهذه المركبات نشاطات فسيولوجية متعددة للإنسان والحيوان من أهمها أنّ بعض المركبات الفلافونويدية (والتي تعتبر من مضادات الأكسدة الهامة) والتي توجد في نواة التمور تعمل منشطا محفزا للقلب، إذ يكفي وجود كميات قليلة منها، لتنشيط القلب، وتقوية جدران الأوعية الدموية الشعرية.. (**Besbes واخرون ٢٠٠٤)** ، ولقد أثبتت الدراسات أن هذه المركبات الفلافونويدية موجودة بكثرة في التمر الأصفر اللون (مثل ثمار البرحي على سبيل المثال)، وبالإضافة لتأثير هذه المركبات كمضادات للأكسدة، فإنها تعمل أيضا كمضادات للفطريات والبكتيريا والفيروسات وهي من الوسائل الفعالة لمنع الإصابة بمرض السرطان، والفلافونويدات عبارة عن مركبات فينولية متعددة الهيدروكسيل، وتنوع عدد مجاميع الهيروكسيل وترتيبها بهذه المركبات يكسبها تنوعا كبيرا في تركيبها الكيميائية مما يزيد من فاعليتها البيولوجية, **(Nagwa واخرون ٢٠٠٩)** وعليه أصبح من المهم أن تتوجه الأبحاث الحديثة على تطوير الاستفادة من نواة التمر بأحدث الطرق العلمية.

أهداف البحث:

- استغلال جميع النفايات أثناء موسم الحج والعمرة بطريقه علمية وخصوصا نواة التمر التى تقدر بالأطنان وتحويلها إلى ثروة.
- حيث أنه من المهم التعريف بأنّ نواة التمر من الثروات العربية المهملة والغير مستغلة حتى الآن جيدا ويجب الاهتمام بها و الإعتماد عليها في صناعة منتجات كثيرة جداً مما يمكن إنتاج منتجات عالية الجودة وبأسعار رخيصة الثمن باستخدام تكنولوجيا النانو.

- التعريف بالتطبيقات المختلفة الحديثة لتقنيات النانو في مجال علوم الأغذية (صناعه التمور) وخصوصا الاستفادة من المخلفات المهملة و إمكانية الاستفادة من هذه التكنولوجيا وتطبيقاتها في تحويل المخلفات إلى ثروة.

منهجية وطرق البحث:

- **الحصول على نواة التمر وطحنها وتحويلها إلى نانو:**

تم شراء كمية من تمر صنف الروثانة الناضجة المجففة بالشمس من أحد الأسواق فى مكة وبعد التخلص من الثمرة تم أخذ النوى وتم طحنها أولا بواسطة مطحنة عادية كهربائية (العينه الخام raw) أما الجزء الآخر تم طحنه بواسطة مطحنة كور النانو – – Ball mail Retsch – Germany -والمطحنة موجودة فى معمل الكيمياء- الكلية الجامعية – الليث – وظروف الطحن كانت كالتالى – السرعه ٢٤٤ rpm– الوقت لمدة ساعة لإتمام تحويل جميع الجزيئات إلى نانو-

- **تجهيز المحاليل والقياسات:**

تم تنفيذ هذه التجارب فى معامل قسم الكيمياء بالكلية الجامعية -الليث- حيث تم وزن كمية مقدارها 0.1 gm من مطحون النوى (سواء كان مطحونا بالطريقة العادية وسوف يطلق عليه raw) - ووزنه أخرى أيضا 0.1 gm مطحون بمطحنه الكور النانوية وسوف يطلق عليه (Nano) ثم طحنها و وضعها مع 10 ml من مذيب الميثانول، ثم وضعهما في عبوات محكمة الإغلاق و وضعهما على جهاز Magnetic Stirrer لمدة ليلة كاملة Overnight، ثم بعد ذلك عمل طرد مركزى للحصول على المستخلص الرائق وهو الذى استخدم بعد ذلك للتقديرات التالية:

- تقدير الفينولات بطريقة فولن:

تم أخذ ٣٠٠ مايكروليتر من المستخلص الخام لنواة التمر فى حين تم أخذ فقط ٢٠ ميكروليتر من مستخلص النانو، تم أضافه إليه ٣ مل من الماء المقطر لجميع الأنابيب -تم أضافة ٠,٥ مل من كاشف فولن لكل عينة. **تمّ الانتظار لمدة ٣ دقائق ومن ثم إضافة كربونات الصوديوم تركيزها ١٠ % -تم إضافة كربونات الصوديوم ٢ مل وتترك** الأنابيب لمدة ساعة فى الظلام ثمّ يتم قياس الامتصاص على الطول الموجي ٧٥٠ نانوميتر – مع وجود محلول قياسى من الجاليك. والمرجع المستخدم هو طريقة **Kim et al. (2003)**.

- تقدير الفلافونويد بطريقه كلوريد الألومونيوم:

تمّ أخذ حجم مناسب من كلّ مستخلص (الخام والنانو) والتكملة إلى ٢ مل ميثانول- ثم إضافة كلوريد ألومونيوم بتركيز ١٠% - ثم تمّ إضافة صوديم استات – وقياس اللون الأصفر المتكون على طول موجى ٤١٥ نانوميتر .كما تمّ تحضير تركيزات مختلفة من المحلول القياسى الكيورستين لحساب تركيز الفلافونيدات mg quercetin/g of dry weight - وذلك حسب المرجع **Chang et al. (2002)**.

- تقدير نشاط مضادات الأكسدة:

١. تم حساب تركيز DPPH وهو الكاشف المستخدم لقياس مضادات الأكسدة - حيث أنه تم أخذ وزنه معينة للحصول على تركيز ٠,١ ملى مول وتم تكملة الحجم النهائى باستخدام الميثانول وتم التقليب حتى الإذابة وأعطى اللون البنفسجي.

٢. تم أخذ ١ مل من DPPH في أنابيب إختبار – ثمّ تمّ إضافه ٣مل من كلّ مستخلص -بحيث التركيز النهائى للعينة الخام كان (١٠٠ و ٢٠٠ و ٣٠٠) ميكروجرام- بينما كان التركيز فى عينة النانو هو (١٠ و ٢٠ و ٣٠) ميكروجرام.

٣. و مع وجود البلانك –تم تحضين العينات لمدة نصف ساعة في الظلام ثم تم قياس اللون على طول موجي 517 nm وتستخدم المعادلة التالية لحساب النسبة المئوية لمضادات الأكسدة.

%=ADPPH-AS \ADPPH*100

حيث أنّ ADPPH هى قيمة امتصاص الضوئى البلانك، AS هى قيمة امتصاص الضوئى العينة.

النتائج والمناقشة:

الفينولات من المركبات التى لها صفة مضادات الأكسدة ولها مقدرة على الارتباط بالشقوق الحرة والتخلص منها. والهدف من البحث هو معرفة ماذا يحدث للمركبات الثانوية مثل الفينولات عندما تتحول إلى نانو والنتائج المرفقة فى **الجدول (١)** توضح التركيزات المختلفة لنواة التمر فى العينة العادية وعينة النانو ويلاحظ ارتفاع التركيز فى حالة النانو بالمقارنة بالطحن العادي وذلك بسبب أنّ تحويل العينة لحجم النانو يكون بسبب زيادة مساحة السطح لجزيئات النانو وتغيير صفات المادة عندما تتحول من الحالة العادية إلى حجم حبيبات متناهية فى الصغر. كما يتضح أيضا فى نفس الجدول رقم (١) أنّ نفس النتائج تحصلنا عليها عند تقدير المركبات الثانوية الفلافونيدات. أما بالنسبة لتقدير مضادات الأكسدة فى العينات بطريقة ال DPPH. وجد أنه عندما تم أخذ تركيز ١٠ ميكروجرام فقط من العينة النانو أعطى نسبة مضادات أكسدة وصلت إلى ٨٥ % مقارنة بالمادة الصناعية المسماه BHT (والتي تستخدم فى جميع الصناعات الغذائيه كمضادة للأكسده ولها مشاكل صحية لأنها مادة كيميائية وليس طبيعية)، حيث أعطت المادة الصناعية عند نفس التركيز ٧٣% فقط. وعليه تظهر أهمية البحث وأهمية استخدام نوى التمر كمصدر ممتاز لمضادات الأكسدة حيث يمكن أن يضاف للأغذية الوظيفية وخصوصا لو تمّ تحضيره بطريقة النانو التى تؤدى إلى رفع مواصفات المادة وتجعلها أكثر أهمية بيولوجية نتيجة تحويل الذرات إلى متناهية الصغر، ومازال العمل مستمراً فى البحث لتكملة القياسات بالميكرسكوب الإلكترونى.

والنتائج التى تحصلنا عليها تتوافق مبدئيا مع الباحثين **Khatami , and Pourseyedi (٢٠١٥)** حيث أرجعا سبب ارتفاع مواصفات المادة كمادة فعالة للأكسدة في حاله النانو بسبب تحويلها إلى جزيئات متناهية الصغر - وتغيير مساحة السطح.

Ultrafine grinding is considered as another way to improve water solubility, bioavailability and biological activity. As particle size decrease, some changes in surface area and structure of material were made and some new outstanding characteristics were brought.

الخلاصة:

أثناء مواسم الحج والعمرة تنتج كميات طائلة من نواة التمر غير مستغلة فى الأماكن المقدسة ولذلك فقد أثبتت هذه الدراسة أهمية الاستفادة منها فى مجال الصناعات الغذائية، حيث تعتبر شجرة التمر من الأشجار المباركة كما وصفها الحبيب المصطفى ويجب الاستفادة من كل مكوناتها والاعتماد على التقنيات الحديثة مثل تقنية النانو فى الاستفادة من أي مخلفات للشجرة حيث أن تقنية النانو كانت سبباً في زيادة تركيز المركبات الفعالة، وكما أنّ نواة التمر التى تهمل ويتمّ التخلص منها بدون أي استفادة هي في الحقيقة يمكن الاستفادة منها لأنّها تحتوى على العديد من المركبات الغذائية الكثيرة وبتركيزات عالية وخصوصا عند تحويلها إلى حبيبات نانوية.

التوصيات:

- يتوجب علينا الاستفادة من العديد من التطبيقات الحديثة لتكنولوجيا النانو في مجال علوم الأغذية والبحث عن آفاق مستقبلية لتطبيقات أخرى في نفس المجال لتعظيم الاستفادة من أى مخلفات تسبب تلوث لبيئة الأماكن المقدسة.
- ضرورة قيام المتخصصين -كل في مجاله- بالتعريف بتطبيقات النانو تكنولوجي وزيادة نشر الوعى والإعلام عنها كلا في مجال تخصصه، و تبسيطها للمعنيين مع تقديم شرح مبسط عن الاستفادة منها فى مجال علوم الأغذية في الأوساط العلمية والعامة بالمملكة وذلك للحصول على بيئة نظيفة خلال موسم الحج والعمرة واستفادة أكبر من المخلفات المنتجة أثناء المواسم.

مراجع البحث:

1. **Besbes S, Blecker C, Deroanne C, Drira NE, Attia H (2004)**. Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. Food Chem. 2004;84:577–584.

2. **Biglari, F.; Abbas, F.M.;ALKarkhi,.M. and Easa, A.M.(2008).** Antioxidant activity and phenolic content of various date palm (*Phoenix dactylifera*) fruits from Iran. J.Food Chem. 107: 1636-1641.

3. **Chang CC, Yang MH, Wen HM, Chern JC (2002).** Estimation of total flavonoid content in Propolis by two complementary colorimetric methods. J. Food Drug Anal. 10:178-182.

4. **European Advisory Services (EAS), (2007**) . Nanotechnology use in food application: a scientific and regulatory challenge.

٥. د. عبد الباسط عوده - تركيبها واستخدامها (Seed نوى التمر) البذرة .

http://www.iraqi-datepalms.net/Uploaded/file/Dates%20seeds%20Abdelbaset.pd

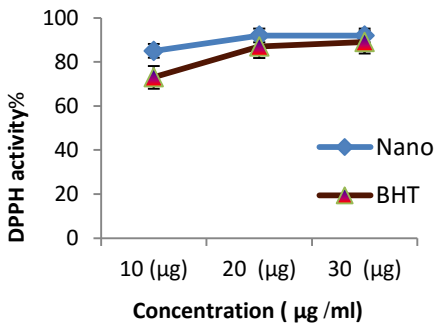
6. **Khatami m., and Pourseyedi S., (2015) .** Phoenix dactylifera (date palm) pit aqueous extract mediated novel route for synthesis high stable silver nanoparticles with high antifungal and antibacterial activity.LET nanobiotechnology J. ;9(4):184-90

7. **Kim, D.O., Jeong, S.W., Lee, C.Y. (2003).** Antioxidant capacity of phytochemicals from various cultivars of plums. Food Chem., 81, 321–326.

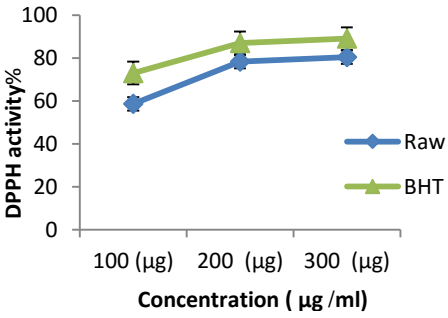
8. **Nagwa M. A ,Lamia T. K,Nabil H.,Lalita M. C,Tom J. M. (2009)** Flavonoid Constituents and Antimicrobial Activity of Date (Phoenix dactylifera L.) Seeds Growing in Egypt .Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology J. vol1 (1-5) .

Table (1): Total phenolic (TP) and total flavonoid (TF) contents and their ratio of date palm seeds methmolic extract (Raw and Nano)

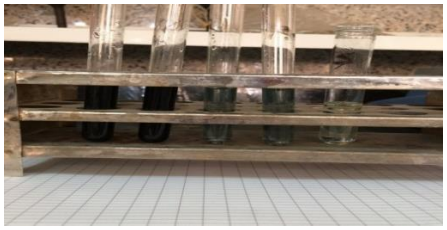
Polyphenolic compounds	Date palm seeds	
	Raw	Nano
Total phenolic (mg GAE /g)	1270 ±0.77	10754 ±1.02
Total flavonoid (mg QE /g)	806 ±0.30	9811 ±0.22
Total flavonoid/Total phenolic	0.634	0.91



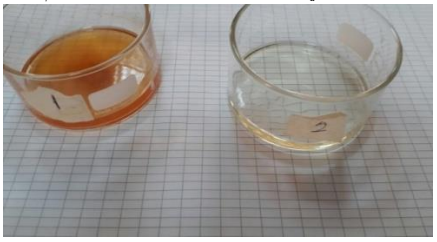
النسبة المئوية لمضادات الأكسدة فى المستخلص النانو



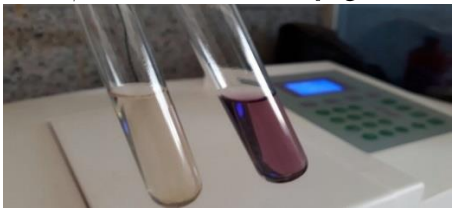
النسبة المئوية لمضادات الأكسدة فى المستخلص الخام



الشكل يوضح طريقة تقدير الفينولات والفرق بين الخام والنانو



الشكل يوضح الفرق بين المستخلص الخام (يمين) ومستخلص النانو (يسار)



الشكل يوضح الفرق فى مضادات الأكسدة بين العينة الخام والنانو

الشكل يوضح كاشف ال DPPH