

تحديد سويات النارجين في ثمار الغريفون المحلية

الدكتور معروف الخير*

وعد الخطيب**

(تاريخ الإيداع 15 / 7 / 2015. قُبل للنشر في 29 / 9 / 2015)

□ ملخص □

يعتبر الغريفون (*Citrus Paradisi*) أحد أنواع الحمضيات الهامة المزروعة في المنطقة الساحلية في سوريا، وتتميز الثمرة بغناها بالفلافونويدات (مركبات نباتية طبيعية)، والفلافونويد الرئيسي فيها هو النارجين. أثبتت الدراسات السابقة أن النارجين يملك خصائص صحية متعددة جعلته مادة أولية في الصناعات الصيدلانية لذا كان هدف هذه الدراسة هو استخلاص النارجين من القشور البيضاء للغريفون بطريقة علمية، وتحديد كميته تمهيداً لاستثماره صناعياً.

تم جمع عينات صنفَي الغريفون الأبيض والأحمر من ثلاث مناطق مختلفة من الساحل السوري في أول موسم النضج وفي آخره، ثم طبقت طريقة الماء المقلون على القشور البيضاء للحصول على النارجين، وبينت النتائج كمادة جافة أن كمية النارجين في قشور الغريفون الأبيض كانت 44.8 غ/كغ في أول الموسم، و 10.29 غ/كغ في آخره، وكانت في قشور الغريفون الأحمر 43.8 غ/كغ في أول الموسم، و 9.32 غ/كغ في آخره. وبالمقارنة مع المعطيات العالمية وجد أن الغريفون السوري يحوي كميات كافية من النارجين مناسبة للاستثمار الاقتصادي، وأن طريقة الماء المقلون طريقة استخلاص اقتصادية صناعية.

الكلمات المفتاحية: غريفون، نارجين، استخلاص، تحديد نوعي وكمي.

* أستاذ - قسم الكيمياء التحليلية الغذائية - كلية الصيدلة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

** طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء التحليلية الغذائية - كلية الصيدلة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

Determination of naringin levels in local grapefruit

Dr. Marouf Alkhaier*
Alkhatib Waad**

(Received 15 / 7 / 2015. Accepted 29 / 9 / 2015)

□ ABSTRACT □

Grapefruit (*Citrus Paradisi*) is one of many citrus species that are widely cultivated in the west Mediterranean coast of Syria, the fruit is rich in flavonoid (a natural medical compounds), naringin considered the major flavonoid in Grapefruit.

Previous studies have documented a wide range of biological effects and therapeutic properties that belong to naringin; therefore, it became a raw material in pharmaceutical industries.

It was the aim of this study is to have naringin extracted from grapefruit by an economic method, and assign its levels, in preparation for industrial investment.

Two types (red blush) and (march) where collected from three districts in Syrian coast, they were collected at the beginning of harvest season and at the end of it, fruits grown in sun light and those grown in shade were collected tow, so that healthy fruit and partly infected.

A water alkaline method was applied to extract naringin, then a quantitative and qualitative determination was made to the resulting compound.

Results revealed that naringin content in March grapefruit at the beginning of the harvest season was 45.53 g/kg and 44.8 g/kg in Red Blush grapefruit so on at the end of the harvest season it was 10.29 g/kg in March and 9.32 g/kg in Red Rlush.

We have concluded that that Syrian Grapefruit have sufficient naringin cotent for economical investment, and that water alkaline method is a suitable economic method to extract naringin from grapefruit white peels, and

Key words: Grapefruit, Naringin, extract, Determination.

*Professor Of Analytical Chemistry At Analytical Food Chemistry Department Pharmcy College-Tishreen University-Latakia-Syria.

**Post Graduate Student, Analytical Food Chemistry Department-Pharmacy Collage-Tishreen University-Latakia-Syria.

مقدمة

يعتبر الغريفون المصنف باسم (*Citrus Paradissi. Species*) من الفصيلة السذابية (*Family: Rutacea*) (Spiegel-Roy & Goldschmidt, 2008) أحد أنواع الحمضيات التي تنتشر زراعتها بكثرة في المنطقة الساحلية من الجمهورية العربية السورية، وهي تعطي إنتاجاً غزيراً ينمو ويزداد سنوياً. (Sheheilah, 2012)

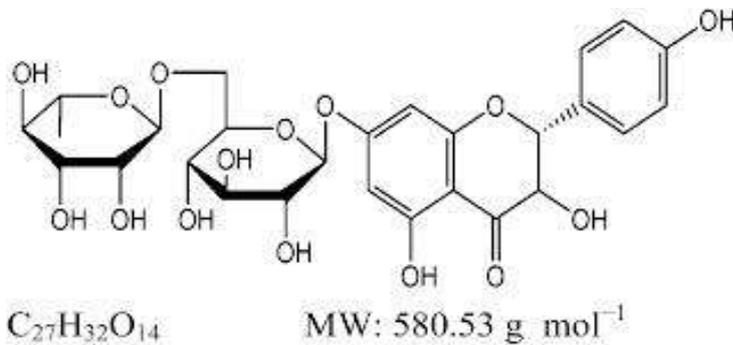
تتميز ثمار الغريفون بغناها بمركبات تسمى الفلافونويدات وهي مستقلبات نباتية تتراكم في جميع أجزاء النبات مهمتها حمايته من العوامل المؤذية، وتنظيم عمليات النمو والاستقلاب، ومن أهم ميزاتها القدرة الإرجاعية العالية خاصة بوجود الضوء أو أحد الشوارد المعدنية الثقيلة فتعطي ألواناً مميزة، وهذه القدرة المضادة للأكسدة جعلتها قادرة على حماية الحموض الدسمة غير المشبعة في جدر الخلايا النباتية، وحماية فيتامين C من الأكسدة. (Havesteen, 2002)

يعد النانجين الفلافونويد الرئيسي في ثمرة الغريفون، إذ يشكل 80% من هذه الفلافونويدات وهو الذي يعطي ثمرة الغريفون طعمها المر والنكهة المنعشة، ويتركز عادة في القشور البيضاء من الثمرة. (Zhang, 2007)

يتألف النانجين من أغليكون النانجين المرتبط مع سكر الجلوكوز الذي يرتبط بدوره مع سكر الرامنوز بالرابطة (α,1-2) التي تعطي النانجين الطعم المر المميز.

الاسم العلمي للنانجين: ((-/+)-5,7,4'-ثلاثي هيدروكسي فلافونون، 7-رامنوغلوكوزيد)، صيغته الكيميائية (C₂₇H₃₂O₁₄·8H₂O)، ووزنه الجزيئي (580.53 g. mol⁻¹)

يوجد بشكل مسحوق بلون أبيض مصفر عندما يتبلور من محلوله المائي ينحل إلى درجة معينة في الماء، الكحول، الأسيتون، حمض الخل الثلجي، والبيريدن، وتزيد المحاليل القلوية من انحلالية النانجين بشكل كبير في الماء. (Kesterson & Hendrikson, 1953., Davis & Yanez, 2013)



الصيغة الكيميائية لمركب النانجين

يعد النانجين بناءً على كثير من الدراسات، والبحوث مركباً ذا أهمية طبية كبيرة فهو مضاد للأكسدة، (Davis & Yanez, 2013) يمنع حدوث التجلط في الدم، وارتفاع الكوليسترول (Chanet, et al., 2012) ويحمي من الأذية القلبية الناتجة عن نقص التروية في العضلة القلبية (Pentland & Jianping, 2013) كما يستطيع أن يحمي الكبد من السموم (Mahmoud, et al., 2013.)

(Mingue, et al., 2014)، وأن يتصرف كخافض للسكر في الجسم (XUEFENG, 2008., AL-)، وهناك دراسات عديدة بينت خواص النانجين المثبطة لأنواع من الجراثيم والفطور، وقاتلة للبعض الآخر (KURDY, 2014)، وبالإضافة إلى أنه يلعب دوراً مضاداً للالتهاب (Feng, et al., 2011., Davis & Yanez., 2013)، مسكناً للألم، ومحسناً للاستجابة المناعية (Wei, et al., 2014).

أما تأثير النارجين الكبير على العظام فيتجلى بقدرته على زيادة تشكل الكتلة العظمية في حالة ترقق العظام (Wong & Rabie, 2006., Hirata, *et al.*, 2009., Ji, *et al.*, 2014)، ويستطيع النارجين أن يحمي من تلف الخلايا العصبية المسبب لمرض باركنسون (Kim, *et al.*, 2009)، ويملك تأثيراً هاماً مضاداً لقرحة المعدة (Jang, *et al.*, 2013)، ومن التأثيرات غير المرغوبة للنارجين تداخله مع الكثير من الزمر الدوائية مثل أدوية حاصرات قنوات الكالسيوم، ومضادات مستقبلات β_2 وغيرها من الأدوية لكن هذا التأثير كان إيجابياً ومرغوباً عند بعض العقاقير المضادة للسرطان، فأظهر النارجين تحسناً في امتصاصها، وتوافرها الحيوي عن طريق تثبيط النواقل البروتينية، مما أدى إلى تخفيف مقاومة الجسم لهذه العقاقير.

كما تبين أن النارجين يخفف من أذية الأدوية السرطانية للخلايا السليمة، ويزيد انتقائيتها للخلايا المصابة في جسم الإنسان (Ali, *et al.*, 2009)، وأكثر من ذلك وجد أن النارجين يحمي من العوامل المولدة للسرطان عن طريق تثبيط أنزيمات CYP. (Bharti, *et al.*, 2014)

شكلت الخواص المتعددة والتأثيرات الحيوية الكثيرة من النارجين مركباً " ذا تطبيقات متعددة في الصناعات الصيدلانية حيث تم تحضير أدوية يدخل في تركيبها النارجين لمعالجة السرطان، ومرض نقص المناعة المكتسب (AIDS) (Ali, *et al.*, 2009)، وأدوية لتثبيط تراكم الصفائح الدموية (Bharti, *et al.*, 2014)، ومكملات غذائية لمعالجة السكري (Ono, 2006)، ولمعالجة تشحم وتشمع الكبد (Jeong, *et al.*, 2003)، كما صنعت منه أدوية لمعالجة البدانة (Chen, *et al.*, 2011., Villalobos, 2011., Gonzalez–Castogen, 2011.)، ولمعالجة ترقق العظام (Chen, *et al.*, 2013)، وبعد النارجين مادة أولية لصناعة فلافونويد الكيرسيتين العالي القيمة (H, *et al.*, 2011)، ومن تطبيقاته الواسعة استخدامه في المستحضرات الجلدية (Beljanski, 1992., Eric, *et al.*, 2001.)، كما يعد النارجين مادة أولية لصناعة محلّ غذائي يسمى نيوهسبردين ديهدروكالكون، وهو بخلاف غيره من المحليات غير سام وغير مسرطن (Brien, 2001)، ومادة أولية لتحضير سكر الراموز (Shenghua & al, 2013) الذي يعد مصدراً لإنتاج الإيتانول الحيوي. (van Maris, *et al.*, 2006)

ويستخدم النارجين في الأغذية كمادة حافظة غير سامة (Jon–Shik&Hy0–Kiung,2005., Shenghua,) (Shide & Juan, 2010)، ولتنقية المياه الملوثة بالمعادن. (Li, *et al.*, 2013., *et al.*)، ونظراً لأهمية هذا المركب وتطبيقاته الواسعة في الصناعات الصيدلانية كان هدف هذا البحث هو استخلاص النارجين من ثمرة الغريفون المزروعة محلياً بطريقة علمية بالإضافة إلى تحديد كميته في هذه القشور .

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

ينسجم هذا البحث مع سياسة التعليم العالي وتوجهها نحو الابحاث التطبيقية، مما يعكس إيجاباً على الاقتصاد الوطني. لا سيما أن ثمار الغريفون -كما ذكر في مقدمة البحث- غنية بمادة النارجين ذات الأهمية الطبية الصيدلانية، كما سيرد بشكل مفصل في الجزء النظري من البحث. ومع العلم أن استثمار الانتاج الغزير لهذه الشجرة في منطقتنا الساحلية للحصول على مادة النارجين سوف يؤدي إلى تناقص الهدر أو انعدامه سواء أكان ذلك على الصعيد الاقتصادي الوطني أو لجهة خسارة المزارع.

هدف البحث:

إيجاد طريقة عملية اقتصادية لاستخلاص مادة النارجين من ثمار الغريفون المنتجة محليا وتفتيتها.

طرائق البحث ومواده**1. المواد والكواشف الكيميائية**

ماءات الكالسيوم (BDH)، حمض كلور الماء (Merk)، مئانول (Merk)، بوتانول (CarboErba, Italy)، حمض خل (Merk)، خلاص الإيتيل (CarboErba, Italy)، إيزوبروبانول (CarboErba, Italy)، فانيلين (Merk)، حمض الكبريت (Merk)، ميزان رقمي حساس (Digital Balance Precisian, Sweitzerland).

2. الأجهزة والأدوات المستخدمة

ورق قياس للحموضة مدرج (Macherey-Nagel, pH-Fix 0-14)، ورق ترشيح (watman, 40m)، فرن تجفيف (Carbolite, England)، جهاز حمام الأمواج فوق الصوتية (Sonorex DigitBandelin- Germany)، جهاز سبيكتروفوتومتر (Jasco, Model: V-530, UV/VIS Spectrophotometer)، طبقة رقيقة من السيليكا (Merk)، فانيلين (Merk)، حمام مائي (K And H Industries, Syria).

3. العينات

تم اختيار نوعين من الغريفون الأبيض (March) والأحمر (Red Blush) لهذه الدراسة، وجمعت هذه الثمار من ثلاث مناطق مختلفة من الساحل السوري: منطقة A (جبلية) في الجنوب، منطقة B (السنوبر) في الوسط، ومنطقة C (منطقة ما حول نهر الكبير الشمالي)، وقطعت الثمار من ثلاث اشجار مختلفة من كل مزرعة ومن أماكن مختلفة من محور كل شجرة ومن الأشجار نفسها في كانون الثاني (بداية موسم الغريفون)، وفي شهر نيسان (آخر الموسم)، وتمت مراعاة جمع الثمار المتشابهة من حيث نسبة تعرضها للضوء، وحجمها، وإصاباتها المرضية، وذلك في الموسم نفسه من كل شجرة ومن كل منطقة، ثم وضعت الثمار المتشابهة في أكياس نايلون، وفي مكان جاف وبارد إلى حين بدء العمل التحليلي.

استخدم الرمز (W) للغريفون الأبيض، وهو الحرف الأول من اسمه بالغة الانكليزية: White، واستخدم الرقم 1 للتعبير عن الثمار المقطوفة في أول الموسم ثم رمز المنطقة (A, B, C)، فاستخدم مثلا لعينات الغريفون الأبيض أول الموسم للمنطقة A الرمز التالي A1W، ورمز لعينات الغريفون الأحمر R وللموسم الأخير الرقم 2 فأصبحت عينات الغريفون الأحمر للمنطقة A: A2R، ويوضح الجدول (1) كافة الرموز المستخدمة للعينات في هذه الدراسة.

جدول (1) يبين رموز العينات المستخدمة

نوع الغريفون		زمن القطف		رمز المنطقة
الغريفون الأحمر (Red Grapefruit)	الغريفون الأبيض (White Grapefruit)	آخر الموسم	أول الموسم	
آخر الموسم	أول الموسم	آخر الموسم	أول الموسم	
A2R	A1R	A2W	A1W	A

B2R	B2R	B2W	B1W	B2	B1	B
C3R	C3R	C2W	C1W	C2	C1	C

وتم تحضير العينات للتحليل بالخطوات التالية:

قطعت الثمرة إلى نصفين، وعصرت للتخلص من العصير، ثم قشرت الثمار بسماكة 1 ملم للتخلص من الطبقة الخارجية الملونة، وغسلت بالماء البارد، ثم قطعت إلى قطع صغيرة، وجففت بالهواء. أثناء عملية التجفيف قيس وزن القشور يوميا حتى ثبت وزنها لمدة 3 أيام متتالية ثم طحنت القشور المجففة حتى أصبحت مسحوقا، ثم حفظت في أكياس نايلون، وفي مكان جاف وبارد إلى حين بدء العمل التحليلي.

4. طرائق الحصول على النارجين من ثمار الغريفون

من الطرائق المستخدمة للحصول على النارجين طريق (Poor, 1934) التي تعتمد على حرارة الماء المستخدم، وطريقة (Higby, 1944) الذي استخدم الماء المغلوق، وطريقة (Tripodo, et al., 2007) التي أدخلت تعديلات على طريقة (Higby, 1944) فأصبح بالإمكان الحصول على نارجين بنقاوة عالية. هناك أيضا طريقة الاستخلاص بجهاز سوكسليه التي تتميز بكفاءة جيدة (Giannuzzo, et al., 2000)، وفي الآونة الأخيرة أصبح استخلاص النارجين بالطور الصلب طريقة معتمدة كثيراً (Nafisi-movaghar, et al., 2013)،

لكن الاستخلاص باستخدام المتانول، وبمساعدة الأمواج فوق الصوتية، كان أحد الطرق الجيدة للحصول على النارجين من دون تخرب العينات، وبزمن أقل بالإضافة إلى مردود جيد (Ping, et al., 2011)، وتعتبر هذه الطريقة الأفضل مقارنة مع الطرق الأخرى خاصة عند تحليل المستحضرات الصيدلانية. (Yonggang, et al., 2008)، (Kong, et al., 2013)

2.4.1. الطريقة المتبعة للحصول على النارجين في هذه الدراسة

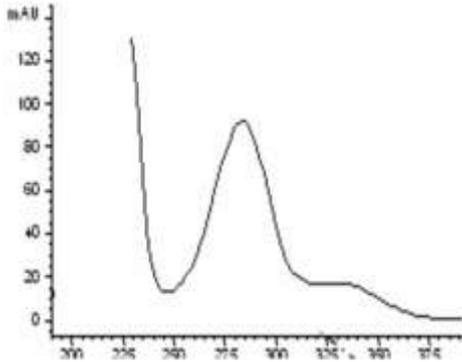
إن الطريقة المعتمدة في هذه الدراسة تتوافق مع هدفها في اختيار طريقة صناعية اقتصادية للحصول على النارجين، وهي طريقة العالم (Tripodo, et al., 2007)، تتميز هذه الطريقة بسهولة، وبساطتها، والكلفة المنخفضة للمواد المستخدمة فيها، ومبدؤها هو وضع القشور في الماء في بيشر بدرجة حرارة مناسبة لانحلال النارجين، ثم قلوته المحلول المائي الساخن بكمية كافية من محلول ماءات الكالسيوم المشبع حتى ترسب الألياف البكتينية المنحلة التي تعيق تحديد النارجين، وتمنع الحصول على نارجين نقي، ثم تميض الرشاحة بحمض كلور الماء، ثم تبريدها بدرجة الحرارة اللازمة لترسب بلورات النارجين، ويتم تحديد كمية الراسب الجاف بواسطة ميزان رقمي حساس.

2.4.2. تحديد ذاتية النارجين اعتمادا على خواصه الطيفية والكروماتوغرافية

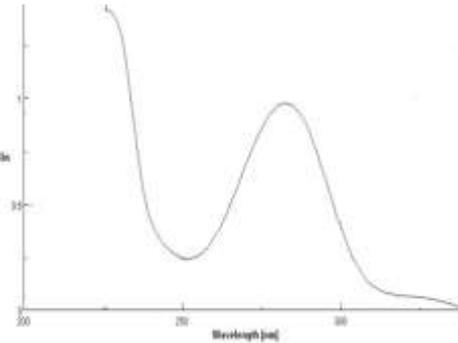
2.4.2.1. تحديد ذاتية النارجين بناء على خواصه الطيفي

يتميز النارجين بقمة أعظمية عند الموجة 284 نانومتر (Nogata, Et Al., 1994)، وبناء على ذلك تمت مقارنة طيف المركب الذي حصلنا عليه في هذه الدراسة مع الطيف النموذجي المرجعي للنارجين، وذلك في نفس طول الموجة السابقة كما هو مبين في الشكل (2)، ولهذا الغرض تم تحضير محلول متانولي من النارجين المستخلص، ثم تم قياس طيفه مقابل محلول المتانول في المجال (200-400 نانومتر)، ولوحظ من الطيف الناتج أن هناك قمتين واحدة أعظمية، وأخرى ضعيفة مما يدل على أنه فلافونويد، وأن القمة تقع بالمجال (275-290 نانومتر) مما يشير

إلى أنه فلافونويد ينتمي إلى مجموعة فلافانول كما ورد في المرجعين (Harborne, 1984)، و (Makovesk, 2013)، وتم التحقق من أن القمة 1 كانت في الموجة 284 نانومتر، وأن القمة الضعيفة كانت في الموجة 227 نانومتر مما يؤكد أن المركب في هذا المحلول هو النارنجين تحديداً " وفقاً للمرجع (Xu & Howard, 2012)، ولم يظهر طيف آخر أو قمم أخرى في مجال الامتصاص مما يدل على أن الراسب الناتج تحديداً " هو النارنجين. وبما أن طيف النارنجين الناتج الشكل (3) لم يظهر إلا نوعاً واحداً من الفلافونويدات ذا قمتين مميزتين لمركب النارنجين القول أن المركب الناتج بطريقة الماء المقنون هو النارنجين فقط، وليس هناك مركب آخر.



الشكل (3) يبين طيف النارنجين العياري



الشكل (2) يبين طيف المركب المستخلص

2.4.2.2. تحديد النارنجين بكميات جغرافية الطبقة الرقيقة:

إن عدم توفر مادة النارنجين العياريّة لم يسمح بتحديد ذاتية الراسب الناتج، لذلك عمدنا إلى ما يلي: تمت نسبة نتائج طريقة الاستخلاص المتبعة إلى نتائج طريقة أخرى وهي الاستخلاص بالميتانول وبمساعدة الأمواج فوق الصوتية، والتي يمكن اعتبارها مرجعية لأنها طريقة انتقائية ذات كفاءة عالية تستخدم في مراقبة تراكيز النارنجين في الأشكال الصيدلانية الحاوية عليه، ومبدؤها هو استخدام محلول الميتانول المائي كمحل لاستخلاص للنارنجين بالترافق مع الأمواج فوق الصوتية بشروط مدروسة من حيث درجة الحرارة، والزمن اللازم للاستخلاص، ثم ترشيح هذه الخلاصة، وتبخيرها حتى الجفاف، وتنقيتها بعملية البلورة، وتجفيفها، ثم وزن الراسب الناتج، وفي هذه الدراسة تم اختيار الشروط الواردة في طريقة (Kong, et al., 2013) لتطبيق الطريقة الميتانولية المختارة للحصول على النارنجين.

اختيرت ثلاث عينات كل منها 10 غ وقسمت كل منها إلى قسمين متساويين أي 5 غ، ثم طبقت الطريقة المائية على أحدها، ثم نقي الراسب الجاف الناتج ووزن، وفي نفس الوقت طبقت الطريقة المائية على القسم الآخر ثم نقي، ووزن الراسب الناتج، وعند المقارنة بين نتائج كل من الطريقتين من حيث كمية النارنجين الناتجة، كانت نسبة مردود الطريقة المائية المطبقة في هذه الدراسة إلى مردود الطريقة الميتانولية المرجعية 85%، بالتالي تم اعتبار الطريقة المائية طريقة ذات كفاءة مقبولة من حيث مردودها من النارنجين، ويمكن اعتمادها صناعياً.

النتائج والمناقشة

كانت نتائج تحديد النارجين في المناطق الثلاث كالتالي

3.1. سويات النارجين في قشور الغريفون للمنطقة A

أخذت 7 عينات من الغريفون الأبيض التابع للمنطقة A أول الموسم و 7 عينات آخر الموسم، كما أخذت 7 عينات من الغريفون الأحمر أول الموسم و 7 عينات من آخر الموسم حيث كان وزن كل منها 10 غ، وطبقت على كل عينة طريقة الماء المقنون، ورشح الراسب، ثم جفف بالهواء وبدرجة حرارة $25^{\circ}C$ ، وتمت تنقيته بعملية البلورة من محلوله المائي، وبعد تجفيف راسب النارجين النقي وزن على ميزان رقمي حساس لثلاث مرات أخذ المتوسط الحسابي للقياسات الثلاث، وسجلت القيم، ويبين الجدول (2) وزن النارجين الناتج من كل عينة.

الجدول (2) كميات النارجين من عينات القشور للمنطقة A

كمية النارجين في عينات قشور الغريفون الجافة للمنطقة A (%غ)							
الغريفون الأحمر (Red)				الغريفون الأبيض (White)			
آخر الموسم		أول الموسم		آخر الموسم		أول الموسم	
كمية النارجين	رمز العينة	النارجين	رمز العينة	النارجين	رمز العينة	كمية النارجين	رمز العينة
1.1	R2A1	4.51	R1A1	1.24	W2A1	4.67	W1A1
0.82	R2A2	4.54	R1A2	1.27	W2A2	4.73	W1A2
0.98	R2A3	4.59	R1A3	1.15	W2A3	4.78	W1A3
1.00	R2A4	4.51	R1A4	1.35	W2A4	4.74	W1A4
0.96	R2A5	4.55	R1A5	1.38	W2A5	4.97	W1A5
1.02	R2A6	4.61	R1A6	1.18	W2A6	4.75	W1A6
1.03	R2A7	4.52	R1A7	1.32	W2A7	4.68	W1A7
1.3±0.086	$\bar{x} \pm SD$	4.55±0.039	$\bar{x} \pm SD$	1.27±0.085	$\bar{x} \pm SD$	4.76±0.1003	$\bar{x} \pm SD$

3.2. تحديد سويات النارجين في قشور الغريفون للمنطقة B

وبنفس الخطوات تم تحديد النارجين في عينات قشور ثمار الغريفون للمنطقة B ويبين الجدول (3) هذه القيم:

الجدول (3) كميات النارجين في عينات

كمية النارجين في عينات قشور الغريفون الجافة للمنطقة B (%غ)							
الغريفون الأحمر (Red)				الغريفون الأبيض (White)			
آخر الموسم		أول الموسم		آخر الموسم		أول الموسم	
كمية النارجين	رمز العينة	النارجين	رمز العينة	النارجين	رمز العينة	كمية النارجين	رمز العينة
0.82	R2B1	4.49	R1B1	1.02	W2B1	4.56	W1B1

1.00	R2B2	4.54	R1B2	0.98	W2B2	4.48	W1B2
0.86	R2B3	4.52	R1B3	0.99	W2B3	4.65	W1B3
0.92	R2B4	4.5	R1B4	1.1	W2B4	4.68	W1B4
0.86	R2B5	4.35	R1B5	1.09	W2B5	4.51	W1B5
0.94	R2B6	4.37	R1B6	1.07	W2B6	4.48	W1B6
0.78	R3B7	4.38	R1B7	1.2	W2B7	4.50	W1B7
0.88±0.075	$\bar{X} \pm SD$	4.45±0.08	$\bar{X} \pm SD$	1.06±0.073	$\bar{X} \pm SD$	4.54±0.007	$\bar{X} \pm SD$

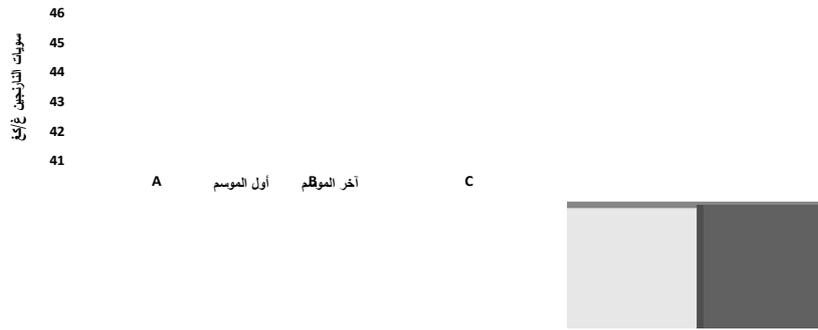
3.3. تحديد سويات النارجين في قشور الغريفون للمنطقة C:

بنفس الخطوات السابقة تم تحديد عينات قشور ثمار الريفون للمنطقة C وبين الجدول (4) هذه القيم

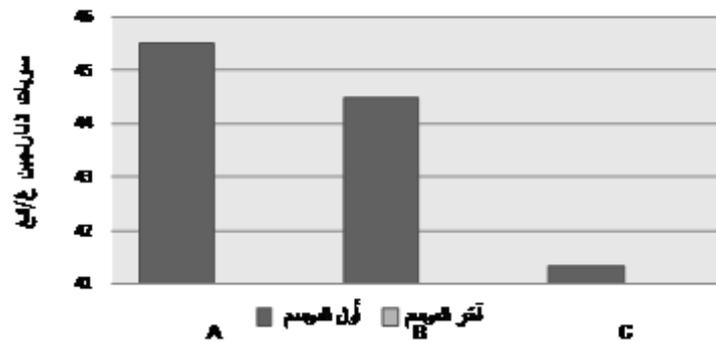
الجدول (4) يبين كمية النارجين في عينات المنطقة C

كمية النارجين في عينات قشور الغريفون الجافة للمنطقة C (غ%)							
الغريفون الأحمر (Red)				الغريفون الأبيض (White)			
آخر الموسم		أول الموسم		آخر الموسم		أول الموسم	
كمية النارجين	رمز العينة	النارجين	رمز العينة	النارجين	رمز العينة	كمية النارجين	رمز العينة
0.50	R2C1	4.14	R1C1	0.75	W2C1	4.21	W1C1
0.56	R2C2	4.11	R1C2	0.71	W2C2	4.20	W1C2
0.69	R2C3	4.19	R1C3	0.76	W2C3	4.19	W1C3
0.62	R2C4	4.14	R1C4	0.79	W2C4	4.18	W1C4
0.56	R2C5	4.22	R1C5	0.77	W2C5	4.22	W1C5
0.62	R2C6	4.15	R1C6	0.70	W2C6	4.25	W1C6
0.76	R3C7	4.16	R1C7	0.81	W2C7	4.26	W1C7
0.616±0.088	$\bar{X} \pm SD$	4.14±0.026	$\bar{X} \pm SD$	0.756±0.039	$\bar{X} \pm SD$	4.22±0.029	$\bar{X} \pm SD$

من الجداول السابقة لوحظ أن كمية النارجين في عينات الغريفون في أول الموسم أكبر من كمياته في عينات آخر الموسم، وينطبق ذلك على نوعي الغريفون المدروسين الأبيض والأحمر مما يتوافق مع المرجع (Sincliar, 1972) الذي بين أن هذا الاختلاف يعود إلى أن درجات الحرارة العالية تزيد نشاط أنزيم النارجيناز في القشور والذي يحلمه النارجين المر إلى أغليكون النارجينين عديم الطعم وسكري الرامنوز والغلوكوز، وبين الشكلين (4, 5) المخطط البياني لهذه الفروقات:



المخطط (4) الفروقات في سويات النارجين في الغريفون الأبيض حسب مناطق الدراسة وزمن القطف



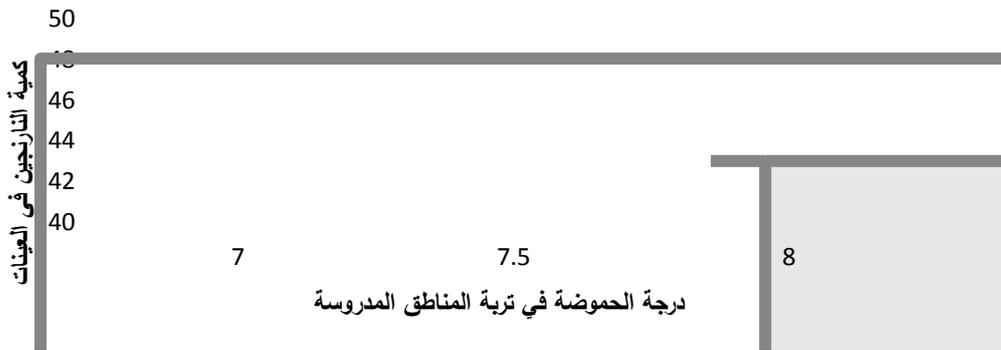
المخطط البياني (5) يبين الفروقات في سويات النارجين حسب مناطق الدراسة والزمن القطف

بينت النتائج السابقة فروقات طفيفة في كمية النارجين بين أنواع الغريفون المدروس فالغريفون الأبيض يحوي كمية أكبر بقليل من كميته في الغريفون الأحمر مما يؤكد الدراسة (Zhang, 2007) التي ذكرت أن الأصناف الملونة من الغريفون تحوي نارجين بكمية أقل من الأصناف البيضاء، ويبين الشكل (6) هذه الفروقات.



المخطط البياني (6) الفروقات في سويات النارجين بين أنواع الغريفون الأبيض والأحمر

أما فيما بين المناطق الثلاث فإن كمية النارجين المستخلصة من عينات المنطقة A كانت الأكبر، ثم الكمية المستخلصة من عينات المنطقة B تليها عينات المنطقة C، ويوضح المخططين (5, 4) هذه الاختلافات وتفسر هذه النتائج باختلاف نوعية التربة، ودرجة حموضتها بين هذه المناطق، فالتربة في المنطقة A و B متشابهة من حيث التركيب حيث أنها تربة حمراء رملية غضارية ذات درجة حموضة معتدلة ($pH=7$) تحوي كمية مناسبة من المواد العضوية (FAO, 1965)، ومحتوى مقبول من الآزوت، كما أنها لا تحوي كربونات الكالسيوم لذا فهي تمثل التربة النموذجية لزراعة الغريفون حسب المرجع (Sincliar, 1972) الذي ذكر أن التربة التي تتميز بدرجة حموضة منخفضة، وبمحتوى مرتفع من الآزوت، وكمية قليلة من كربونات الكالسيوم، وملوحة قليلة تكون سماكة قشور الغريفون المزروع فيها أكثر بالتالي كمية النارجين أكثر، أما تربة المنطقة B فهي تربة طينية ركامية ذات درجة حموضة عالية (PH=8-8.6) (بركات وآخرون .، 2013، .، FAO, 1965)، لذا فهي تعتبر أقل ملائمة لزراعة الغريفون، لكنها مقبولة إذا تم الاعتناء بها من حيث السماد، والري، ويوضح المخطط البياني (7) أهمية درجة حموضة التربة في التأثير على مستويات النارجين في الساحل السوري.



المخطط البياني (7) يبين علاقة درجة حموضة التربة مع مستويات النارجين في الساحل السوري

تمت مقارنة نسبة النارجين في الغريفون المزروع في الساحل السوري، ونسبته في الغريفون المزروع في إيطاليا (Tripodo *et al.*, 2007)، ومصر (Elnawai, 1995)، وأمريكا (Crandall, *et al.*, 1976)، والبرازيل (Giannuzzo, *et al.*, 2000)، والصين (Roy, 1997)، ويوضح المخطط البياني (8) هذه النسب، ومن الملاحظ أن نسبة النارجين في الغريفون المحلي من النسب العالمية العالية الأخرى، وهو يقارب نسبة النارجين في الغريفون المزروع في الصين، وإيطاليا.



المخطط البياني (8) يبين نسب النارنجين في الغريفون المزروع في سوريا والمزروع في بعض بلدان العالم

الاستنتاجات والتوصيات

- يحوي الغريفون الأبيض المدروس وسطيا (4.48%) من النارنجين في أول الموسم أما في آخر الموسم فهو يحوي (10.29%) من النارنجين وبالنسبة للغريفون الأحمر فهو يحوي (4.38%) من النارنجين أما في آخر الموسم فهو يحوي (9.32%)
- من أجل الحصول على أكبر كمية من النارنجين من ثمار الغريفون يفضل جني هذه الثمار في أول الموسم وتعتبر المنطقة A والمنطقة B المناطق المفضلة لجمع ثمار الغريفون لأنها تحوي أكبر كمية من النارنجين، كما يفضل تطعيم أشجار الغريفون على صنف الليمون.
- لتحسين إنتاج الثمار الغريفون من النارنجين يجب تحسين درجة حموضة التربة من خلال الأسمدة اللازمة.
- إن طريقة الماء المقنون المستخدمة في هذه الدراسة للحصول على النارنجين هي طريقة بسيطة سهلة غير مكلفة وتعتمد على مواد طبيعية متوفرة وذات كفاءة مقبولة، لذا يمكن اعتبارها طريقة اقتصادية صناعية جيدة، وينصح باعتمادها صناعيا عند استخلاص النارنجين من ثمار الغريفون المحلية.
- الغريفون السوري ثمرة متوفرة بكثرة، قشورها تحوي نارنجين بكميات مناسبة للاستثمار الاقتصادي مقارنة مع كميات النارنجين في الغريفون المنتج في بلدان أخرى مثل أمريكا، البرازيل، والصين.

المراجع:

1. ALI, M. M., ELSAMMAD, N. M., HASSAN, S. K., & AGHA, F. G. *Modulation of anticancer drug-induced P-glycoprotein expression by naringin*. Zeitschrift für Naturforschung C, Germany, vol: 64 (1-2), 2009, pp. 109-116.
2. AL-KURDY, M. J. *Hypoglycemic and hypolipidimic effect of naringin in diabetic male rats*. AL-Qadisiya Journal of Vet. Med. Sc, 2014.
3. ANDERSEN, Ø. M., & MARKHAM, K. R. *Flavonoids, Chemistry Biochemistry And Applications*, 1st ED, Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton, USA, 2006, 1197.
4. AZIK, M. *Citrus-Derived Cosmetic And Medicinal Composition And Associated Methods*. Patent No. 0048145 A. US Patent Office, Florida, USA, 2005.
5. BELJANSKI, M. *Antitumer, AIDS*, Patent No. 5,145,83, US Patent Office, Washington, DC, USA, 1992.

6. BHARTI, S., RANI, N., KRISHNAMURTHY, B., & ARYA, D. S. *Preclinical Evidence for the Pharmacological Actions of Naringin: A Review. Planta Med*, 2014, pp. 437–451.
7. BRIEN, L. O. *Alternative Sweetener*. 3rd Ed, Marcel Dekker Inc, Switzerland, 2001, 553.
8. CHANET, A., MILENKOVIC, D., DEVAL, C., POTIER, M., CONSTANS, J., MAZUR, A., BERARD, A. M. *Naringin, the major grapefruit flaonoid, specifically affects atherosclerosis development in diet-induced hypercholesrerolemia in mice. Journal of Nutrition and Biochemistry*, 2012, pp. 469- 477.
9. CHEN, K.-Y., LIN, K.-C., & AL, E. *A Novel Porous Gelatin Composite Containing Naringin for Bone Repair. Evid Based Complement Alternat Med*, 2013.
10. CIEGLER, A., LINDENFELSER, L. A., & NELSON, G. N. *Microbial TransforIllation of Flavonoicls*. *Applied Microbiology*, 6, 1971, pp. 974-979.
11. CRANDALL, P. G., & KESTERSON, J. W. *Recovery Of Naringin And Pectin From Grapefruit Albedo*. Florida Agricultural Experiment Stations Journal Series, 1976, pp. 189-191.
12. DAVIS, N. M., & YANEZ, J. A. *Flavonoid Pharmacokinetics*. (1st Ed), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2013,338.
13. FAO. *Report to the Government Of Syria: Classification And Rational Utiization Of Soils*. Expaded Program Of Technical Assistance . Food And Agriculture organization Of The United Ntion, FAO, Rome, 1965.
14. FENG, X., DOUBLE E, W., YANG, L., CHANG, L., & SONG, Z. J. *Experimental Study Of Anti-inflammatory And Analgesic Effects Of Naringin*. China, Human Normal University (Medical Sciences), 2011.
15. GIANNUZZO, N. A., NAZARENE, A. M., MISHIMA, H. T., & LOPEZ DE MISHIMA, B. A. *Extraction Citrus paradisi L-naringin comparative study and optimization of mining Techniques*. *Journal Of Food Science And Tecnology*, 2000.
16. GONZÁLEZ-CASTEJÓN, . M., & RODRIGUEZ-CASADO, A. *Dietary phytochemicals and their potential effects on obesity: A review*. *Pharmacological Research*, 2011
17. H, V.-R., ALFAIA, A., BRONZE, M., CALADO, A., & REBIERO, M. *Enzymatic Synthesis of the flavone glycosids, Prunin and Isoquercitine, and the aglycones naringinin and quercitine with selective L-Ramnosidase and D-Glucosidase activities of naringinase*. Lisbon, Portogal: Resaerch Institute For Medicine and Pharmaceutical Sciences , Fuculty Of Pharmacy. 2011.
18. HARBORNE, J. B. *Phytochemical Methods*. 2nd Ed, Chapman And Hall, London, UK, 1984, 288.
19. HAVESTEEN, B. The biochemistry and medical significance of the flavonoids. In *Pharmacology & Therapeutics*. Olshausenstrasse, 2002.
20. HIGBY, R. H. *Methods For Recovery Of Naringin*. Patent No. 2421062. US Patent Office, 1994.
21. HIRATA, M., MATSOMOTO, C., TAKITA, M., MIYAURA, C., & INADA, M. *Naringin Supresses Osteoclast Formation And Enhances Bone Mass In Mice*. *Journal Of Health Science*, 2009, pp. 463- 467.
22. JANG, Y., KIM, T. K., & SHIM, W. S. *Naringin Exhibits in vivo Prokinetic Activity via Activation of Ghrelin Receptor in Gastrointestinal Motility Dysfunction Rats* . *Journal Of Pharmacology*, 2009, pp. 92:191-197.

23. JEONG, T. S., BOK, B. S. *Naringin And Naringenin As Preventive Or Treating Agent For Hepatic Diseases. Patent No. 1 032 381 B1*, European Patent Office, 2003.
24. JI, Y., WANG, L., WATTS, D. C., QIU, H., YOU, T., DENG, F., & WU, X. *controlled- release naringin nanoscaffold for osteoporotic bone healing*. Dental Materials, 2014, pp. 1263-1273.
25. JON-SHIK, C., & HYO-KIUNG, H. *Enhanced Oral Exposure of Diltiazem In Concomitant Use Of Naringin In Rats*. International Journal of Pharmaceutics, 2005, pp. 122- 128.
26. KETERSON, J., & HENDRIKSON, R. *Naringin A Bitter Principle Of Grapefruit*. University of Florida George A. Smathers Libraries, Florida , 1953, 35.
27. KIM, H.-J., SONG, J. Y., PARK, H. J., PARK, H.-K., YUN, D. H., & CHUNG, J.-H. *Naringin Protects against Rotenone-induced Apoptosis in Human Neuroblastoma SH-SY5Y Cells*. Korean Journal Physiol Pharmacol, Vol 13, 2009, pp: 281–285.
28. KONG, F., YONGGUANG, B., & AL, E. *Orthogonal test design for optimization of the ultrasonic extraction of naringin from Citrus grandis tomentosa*. Journal of Medicinal Plants Research. Vol: 7, 2013, pp. 720-726.
29. LANZENDORFER, G., STAB, F., & AL, E. *Cosmetic And Dermatological Formulations Comprising Flavonoids*. Patent No. 6,562,794 B1. USA, 2003.
30. LI, P., WANG, S., GUAN, X., CEN, X., HU, C., PENG, W., SU, W. *Six months chronic toxicological evaluation of naringin in Sprague–Dawley rats*. Food And Chemical Toxicology, 2014, pp. 65-75.
31. MAHMOUD, M., HAMDAN, D. *Naringin And Rutin Prevent D-Galactosamine-Induced Hepatic Injury In Rats Via Attenuation Of The Inflammatory Cascade And Oxidative Stress*. European Scientific Journal, 2013.
32. MAKOVESK, K. *Isolation and characterisation of flavonoids from citrus peels*. slovenia: University of Maribur, 2013, 214.
33. MEI, Y. *Grapefruit Flavonoid Extraction, Separation And Biological Characteristics*. China: Suoth China University Of Technology, 2013.
34. MINGYUE, W., & RED, D. *Protective Effect Of Naringin On Carbon Tetrachloride - induced Liver Fibrosis In Subacute*. Journal Of Western Medicine, 2014.
35. NAFISI-MOVAGHAR, K., DRUZ, L. L., & VICTORIA, C. P. *Process for conversion of citrus peels into fiber, juice, naringin, and oil*. , 2013, [http// WWW.Free Patent On Line.com//](http://WWW.Free Patent On Line.com//).
36. NOGATA, Y., OHTA, H., YOZA, K. I., BERHOW, M., & HASEGAWA, S. *High-performance liquid chromatographic determination of naturally occurring flavonoids in Citrus with a photodiode-array detector*. J. Chromatogr. A, 1994, pp. 667: 59–66.
37. ORTUNO, A., BAIDEZ, A., GOMEZ, P., ACRAS, M. C., PORRAS, A., GRACIA-LIDON, A., & DEL RIO, J. A. *Citrus Paradisi and Citrus sinensis flavonoids: Their influence in the defence mechanism against Penicillium Digitatum*. Food Chemistry, 2006, pp. 351-358.
38. PENTLAND, D. S., & JIANPING, Y. *Naringin Protective Effect On Myocardial Ischemia- reperfusion Injury*. Chinies Tournal Og Gerontology, 2013.
39. PERRIER, E., MARIOTTE, A.-M., & AL, E. *Flavonoide Esters And Their Use (30) Foreign Application Priority Data Notably In Cosmetics*. US patent No: 2001/0031735 A1. France, 2001.

40. PING, Z., HUIMIN, L., ZHONG, L., RAY, Q. W., & XIANGYI, L. *Ultrasonic Extraction Of Naringin Grapefruit*. Anhui Agricultural Sciences, 2011.
41. POOR, H. D. *recovery of Naringin and Rectin from Grapefruit Residue*. Industrial & Engineering Chemistry, 1934, pp. pp 637–639.
 1. REN, A., CHAO, J., WIND, S., NONG, C., NI, H., & MING, Y. *Biological Activity Of Naringin And Its Hydrolates*. Food Science And Technology, 2014.
 2. ROY, G. M.. *Modifying Bitterness: Mechanism, Ingredients, and Applications*. 1ST Ed, CRC Press, USA, 1997.
 3. SHEHEILAH, F. *Identification of Export Opportunities for Syrian Citrus Growers to the EU: A Supply Chain Perspective*. Göttingen: Dissertation at the Department of Agricultural Economics, Georg-August University Of Göttingen. 2012.
 4. SHENGHUA, W. *Studies On The Effect Of Flavonoid Compounds On The Preservation Of Whitebait Fish*, *Anhui Agricultural Science Bulletin* , 2013.
 5. SHIDE, C., & JUAN, X. *Naringin Powder On Water Adsorption Modified Cu (II) And Zn (II) in . China : Environmental Science And Technology*, 2010.
 6. SINCLAR, W. *Grapefruit: Its Composition, Physiology, And Products*. Division Of Agricultural Science, University Of California, USA, 1972.
 7. SPIEGEL-ROY, P., & GOLDSCHMIDT, E. E. *Biology Of Citrus*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2008, 230.
 8. TRIPODO, M. M., LANUZZA, F., & MONDELLO, F. *Utilization Of A Citrus Industry Waste: Bergamot Peel*. Menessa, Forum Ware International, Italy, 2007.
 9. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE USDA. *Citrus: World Markets and Trade*. USA: Foreign Agricultural Service/USDA -Office of Global Analysis, 2015.
 10. VAN MARIS, A. J., ABBOTT, D. A., BELLISSIMI, E., VAN DEN BRINK, J., KUYPER, M., LUTTIK, M. A., PRONK, J. T. *Alcoholic fermentation of carbon sources in biomass hydrolysates by Saccharomyces cerevisiae*, current status. Antonie van Leeuwenhoek, 2006, pp. 391–418.
 11. VILA-REAL, H., ALFAIA, A. J., BRONZE, M. R., CALADO, A. R., & RIBEIRO, M. H. *Enzymatic Synthesis of the Flavone Glucosides, Prunin and Isoquercetin, and the Aglycones, Naringenin and Quercetin, with Selective α -L-Rhamnosidase and β -D-Glucosidase Activities of Naringinase*. Enzyme Research (ID 692618), 2011
 12. VILLALOBOS. *Compositions and methods for enhancing weight-loss by cyclical administration of compounds*. A. Patent No. 7977378 . US patent office, 2011.
 13. WEI, F., ZHONGKIANG, C., & XIAOFEI, H. *Naringin Epidural Injection On Nucleus Pulposus- Induced Sciatica Pain Behavior In Rats*. *Chinies Journal of Minmaly Invasive Surgery*, 2014.
 14. WONG, R. W., & RABIE, A. B. *Effect of naringin collagen graft on bone formation*. *Biomaterials*, 2006, pp. 1824-1831.
 15. XU, Z., & HOWARD, L. R. *Analysis of Antioxidant-Rich Phytochemicals* (1st Ed). John Wiley & Sons Ltd, Oxford-UK, 2012, 335.
 16. XUEFENG, W. *Naringin Extraction ,Purification And Blood Glucose Lowering Activity* . Guangxi Medical University. 2008.
 17. YONGGANG, C., LI, L., YANHUA, W., FENGXIA, X., & XIAOHUAN, C. *Comparison of Ultrasonic Extraction and Soxhlet Extraction on The Content Determination of Naringin in Citrus Grandis*. Traditional Chinies Drug Research And Clinical Pharmacology, 2008.

18. ZHANG, J. *Flavonoids in Grapefruit and Commercial Grapefruit Juices, Concentration, Distribution ,and Potential Health Benifits* . Proc. Fla. State Hort. Soc.120 , 2007, pp: 288- 294 .

19. بركات م, محفوض إ, & كويس أ. ع. دراسة خطر الانجراف المائي لترب حوض سد 16 تشرين في محافظة اللاذقية باستخدام تقنيات نظم المعلومات الجغرافية GIS. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية -سلسلة العلوم البيولوجية، 2013، الصفحات: 85-104.