

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

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

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث
بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	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

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 : 963 31 2138071 ++

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

. البريد الإلكتروني : 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 بموافقة 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 25×17.5 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 (كتابية 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

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
50-11	غنوه الحليبه أ.د شريف صادق أ.د عصام أشقر	تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً بالتبريد والتجميد
76-51	جيما خليل د. حسين البكر د. غزل طهماز	دراسة تأثير إضافة (PEG) على خواص الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG)

تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً

بالتبريد والتجميد

كلية الهندسة الكيميائية والبترولية قسم الهندسة الغذائية ماجستير حفظ وتخزين الأغذية

تقديم الطالبة : غنوه الحلبيه المشرف العلمي: أ.د شريف صادق المشرف المشارك: أ.د عصام أشقر

الملخص:

تمّ في هذا البحث دراسة السمات الفيزيائية والكيميائية والميكروبيولوجية لعصير الليمون كلا درجة حرارة الحفظ بالتبريد (4 م °) والحفظ بالتجميد (-18 م °) لمدة استمرت ستة أشهر.

أُجريت مقارنة بين العصير الطبيعي والعصير المبستر تقليدياً (70 م ° / 5 دقائق) وعصير ليمون أضيف إليه 3% من NaCl كمادة حافظة طبيعية.

دُرست تغيرات pH، والحموضة المعاييرة، وفيتامين C والسكريات الكلية والسكريات المرجعة والتعداد الميكروبي، ارتفعت قيم المواد الصلبة الذائبة ودرجة الحموضة والسكريات المرجعة، في حين انخفضت قيم pH وفيتامين C والسكريات الكلية انخفاضاً كبيراً. بلغت نسب الاحتفاظ بفيتامين C في المجال (8.01% - 23.1%) و (43.78% - 49.43%) عند تخزينه على درجة الحرارة 4 و -18 على التوالي، حيث تبين أنّ معدل تحلل فيتامين C أعلى في حالة التبريد مقارنةً بالتجميد خلال 180 يوماً من التخزين.

أظهرت النتائج أنّ استخدام الحفظ بالتجميد يمكن أن يزيد من العمر الافتراضي للعصير لمدة تصل إلى 180 يوماً حيث أنّ جميع الخصائص الكيميائية مستقرة تقريباً باستثناء محتوى حمض الأسكوربيك ($P < 0.05$)، أيضاً كانت أعداد الحمولة الميكروبية

في حالة الحفظ بالتجميد مقبولة بينما ازدادت أعداد الميكروبات إلى حدود غير مقبولة 3000 خلية/غ في حالة الحفظ بالتبريد.

أشارت النتائج أنّ تخزين العصائر المبسترة وتلك التي أضيف إليها NaCl أظهرت أماناً جيداً من الناحية الميكروبيولوجية بعد 180 يوماً في كلا الحالتين من التخزين المبرّد والمجمّد.

الكلمات المفتاحية: عصير الليمون, فيتامين C, التبريد, التجميد.

Determination the Optimum Conditions for Preserving Lemon Juice by Refrigeration and Freezing

Abstract:

In this research, it was studied the physical, chemical and microbiological characteristics of lemon juice in both the states temperature by Refrigeration at 4°C and by Freezing at -18°C for six months.

A comparison was made between natural juice, conventionally pasteurized juice (70°C/5 minutes) and lemon juice with 3% of NaCl was added as a natural preservative.

Were Studied the changes of pH, titrated acidity, vitamin C, total sugars, reference sugars contents and microbiological counts. The total dissolved solids, pH and sugars were increased, while the values of pH, vitamin C and total sugars decreased significantly. The retention amounts of vitamin C (in the range) were 8.01%–23.1% and 49.43%–43.78%% when stored at 4°C and -18°, respectively, where it was found that the rate of the decomposition of vitamin C is higher in the case of refrigeration compared to freezing during 180 days of storage.

The results showed that the use of freezing preservation can increase the shelf life of the juice to 180 days, as almost all chemical properties are stable except for the content of ascorbic acid ($P < 0.05$). the total count bacteria were acceptable limits in freezing preservation. While, it was unacceptable limits 3000 CFU/gr in the case of cooling preservation.

The results indicated that the storage of pasteurized juices and those to which NaCl was added showed good microbiological safety after 180 days in both cases of storage by refrigeration and freezing.

Keywords: lemon juice, vitamin C, cooling, freezing.

أولاً: المقدمة والدراسة المرجعية **Introduction and Literature Review**

تعتبر منتجات الفواكه ومنها العصائر ذات أهمية أساسية في تغذية الإنسان، وتشكل ثمار الحمضيات الجزء الرئيس من سوق الحمضيات في العالم ويعد الليمون من أشهر ثمارها. بسبب خصائصه الحسية والتغذوية ولوفرة المركبات الفينولية وكذلك الفيتامينات والمعادن والألياف الغذائية والزيت الأساسية والكاروتينات (Gonzalez- Molina *et al.*, 2010). ويعد التقدم التكنولوجي من بين الأسباب الرئيسية لتوسيع الإنتاج والتجارة في الحمضيات ومنتجاتها المشتركة. يقتصر إنتاج الحمضيات على عدد قليل من البلدان والمناطق بسبب حساسية النبات الشديدة لدرجات الحرارة المنخفضة (Lorente *et al.*, 2014).

في سوريا، تراجع إنتاج الليمون في عام 2019 إلى (152.8) ألف طن بسبب الظروف الراهنة التي تمر بها البلاد والحرائق التي التهمت بساتين مدن الساحل السوري والتي أتت على نحو مليون شجرة حمضيات وبسبب ارتفاع أسعار الخدمة (القطاف) والأسمدة والنقل واضطرار بعض البساتين للري أحياناً، فتراجع معدل الإنتاج بنسبة 32.8% لليمون، كما انخفض إنتاج البرتقال بنسبة 29.3%. وذلك انعكس سلباً على أسعار الحمضيات في الأسواق السورية ليتعدى حدوداً غير مقبولة (Syrian Agricultural Statistical Collection, 2021).

أصبحت الجودة الغذائية مشكلة متزايدة الأهمية. قد يكون فقدان بعض العناصر الغذائية مثل حمض الأسكوربيك (فيتامين C) عاملاً حاسماً في تحديد العمر الافتراضي لبعض المنتجات مثل عصير الحمضيات (Laing *et al.*, 1978) نظراً لأن محتوى فيتامين C في عصائر الحمضيات يخضع للتدهور أثناء عمليات التصنيع و التخزين (Jonson *et al.*, 1995; Lee and Nagy, 1988a ; Solomon *et al.*, 1995) هذا التدهور يؤثر في الخصائص الحسية للمنتج مثل النكهة واللون (Rassis and Saguy ,1995).

وتشير الدراسات إلى أن فيتامين C هو أقل العناصر الغذائية ثباتاً أثناء المعالجة بسبب حساسيته للأكسدة والتسرب في الوسط القابل للذوبان في الماء أثناء المعالجة والتخزين للعصير الطازج والمجمّد (Franke *et al.*, 2004 ;Lathrop and Leung,1980).

يأخذ تدهور فيتامين C على حد سواء مساراً هوائياً ولا هوائياً (Huelin,1953 ; Uddin *et al.*,2002; Johnson *et al.*,1995) ويعتمد على العديد من العوامل (; Nunes *et al.*,1998 ; Sedas *et al.*, 1994) مثل الأكسجين والحرارة والضوء (Robertson and Samaniego, 1986) ودرجة حرارة التخزين ووقت التخزين (Gordon and Samaiego Esguerra, 1990 ; Fellers, 1988).

يتأكسد حمض الأسكوربيك بشكل رئيسي أثناء معالجة عصائر الحمضيات (Huelin, 1953), بينما يتحلل حمض الأسكوربيك لا هوائياً بشكل رئيسي أثناء التخزين (Jonson *et al.*, 1995; Lee an Nagy, 1998a; Solomon *et al.*, 1995).

إنّ تدهور حمض الأسكوربيك يتسبب في اللون البني وهي مشكلة أخرى لفقدان الجودة في عصائر الحمضيات أثناء التخزين (Nagy *et al.*,1992 ; Tatum *et al.*,1969) فمن الضروري وصف تدهور حمض الأسكوربيك و دراسة الخواص الحركية لفقدانه في عصائر الحمضيات المخزنة.

ولا بدّ من التفكير بطرق حفظ لهذه المنتجات القيّمة, ويعتبر تجميد العصائر من أكثر الطرق شيوعاً للحفاظ على جودة هذه المنتجات. وقد تم تحديد أهم المتغيرات الغذائية في العصائر المجمدة والتي ترجع إلى وقت التخزين (Sahari *et al.*,2004). قام الباحث (Ortiz Flores, 2018) بتحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعصير الليمون المخفف والمحفوظ بالتجميد على درجة حرارة -10 م ° وتمت مقارنة النتائج بعصير ليمون طازج الذي يمكن حفظه لمدة ثلاثة أيام كحد أقصى وبعدها يفقد خصائصه الحسية بسبب بدء عملية التخمر, في حين أن عصير الليمون المجمد بالهواء القسري يمكن حفظه لأكثر من 90 يوماً, ويمكن أن يحافظ عصير الليمون على ثبات مكوناته

الغذائية تقريباً، ولكن فيتامين C يعاني من انخفاض 20.25% في عصير الليمون عند حفظه 90 يوماً. ومع ذلك، فإن التجميد لا يمنع تطور تدهور النكهة واللون في المنتجات المجمدة، لأن أنظمة الأنزيمات تظل نشطة حتى في درجات حرارة تحت الصفر (Rodriguez-Saona *et al.*, 1995)، تم إثبات ذلك بدراسة قامت بها (Zeina, 2000) بتخزين العصائر المبسترة (91 م° / 15 ثانية) في قوارير زجاجية تحت التبريد (5±1 م°) والتجميد (-20±1 م°) لمدة 30 أسبوعاً. أثناء التخزين، انخفضت قيمة pH العصير وحمض الأسكوريك والسكريات الكلية تدريجياً، بينما لوحظ انخفاض السكريات والحموضة القابلة للمعايرة ومؤشر اللون البني تزداد تدريجياً. كانت التغيرات أعلى في العصائر المبردة أكثر من المجمدة. أظهر التقييم الحسي للعصائر أن العصائر المبردة تم قبولها لمدة تصل إلى 27 و 21 أسبوعاً. كانت العصائر المجمدة مقبولة حتى نهاية التجربة.

يعد كلوريد الصوديوم من أكثر الإضافات المستخدمة على نطاق واسع في الصناعات الغذائية بسبب انخفاض تكلفته وخصائصه المتنوعة وله تأثير المادة الحافظة والمضادة للميكروبات لقدرة كلوريد الصوديوم على تقليل قيم النشاط المائي (aw) أو تثبيط العمليات الميكروبية الحيوية وذلك تبعاً لتركيزه في العصير، يولد التركيز العالي للملح تغييرات في التمثيل الغذائي الخلوي بسبب تأثيره التناضحي، والذي يؤثر في الكائنات الحية الدقيقة بتركيزات مختلفة. لكن يمكن أن يقلل من القيمة الغذائية للأغذية المحفوظة لأنه يمكنه إتلاف المكونات القابلة للذوبان في الماء مثل الفيتامينات والمعادن (Lu'ck and pager, 2000)، في دراسة تم تثبيط فعال لنمو بكتيريا *Clostridium perfringens* في لحم البقر المشوي بواسطة منتج عصير الليمون مع 3% من كلوريد الصوديوم خلال 9 ساعات من التبريد الرديء (Li *et al.*, 2012)، دُمج هذا المضاد الطبيعي للميكروبات إمكانية تطبيق عملية التملح على العصير بهدف إطالة مدة

تخزينه والذي يمكن أن يوفر سلامة العصير لتأثيره في منع نمو الميكروبات ويعزز سلامة المنتج.

ويمكن للبسترة قتل الميكروبات دون أضرارها بتسخين المادة المطلوب بسترتها إلى درجة الحرارة 56-60 م° لمدة 15-20 دقيقة، أو إلى درجة الحرارة 70-90 م° لمدة 5-10 دقيقة (Sadek and Kashtaari, 2006).

في دراسة أجروا المعالجة الحرارية على عصائر الحمضيات عند 70 م° لمدة 5 دقائق. ومع ذلك، فهي مرتفعة بما يكفي للحصول على منتجات عالية الجودة، والتي تم حفظها في ظروف التبريد مع انخفاض في مستوى نمو البكتيريا (Snir et al., 1996). تستخدم البسترة بهدف إطالة مدة حفظ المواد الغذائية التي لا يسمح برفع درجة حرارتها بشكل كبير بسبب التغيرات التي قد تحدث فيها وقتل البكتيريا الممرضة وقتل خلايا الخميرة والميكروبات الأخرى (Sadek and Kashtaari, 2006).

ثانياً: هدف البحث Aim of the research:

- 1- دراسة طرق حفظ عصير الليمون من خلال دراسة تأثير درجات حرارة المعاملة الحرارية وفترة التخزين في التغيرات البيوكيميائية النوعية لعصير الليمون أثناء التخزين.
- 2- اختيار الطريقة المثلى لحفظ عصير الليمون في ظروف منزلية ودراسة تأثير ظروف التخزين في القيمة الغذائية وفي صفات العصير الناتج.

ثالثاً: المواد وطرائق البحث Materials and methods:

المواد Materials

- 1- الليمون: جُمعت عينات من ثمار الليمون من ريف طرطوس من غرب صافيتا من موسم عام 2020 في كانون الثاني (حوالي 15 كغ ليمون) من صنف (Interdonato Lemon).
- 2- عبوات زجاجية سعة 250 مل محكمة الإغلاق، يمكن تعقيمها.
- 3- شاش معقم.

طرائق البحث Methods of Research

1- طريقة تحضير العصير:

تم غسيل الثمار ثم قطعها إلى نصفين وتم استخراج العصير باستخدام آلة عصير بلاستيكية تعمل على الطاقة الكهربائية. ثم يعرض عصير الفاكهة المستخرج للتصفية باستخدام شاش معقم.

2- تحضير عينة العصير الطازج والمبستر:

تم الحصول على العصير باستخدام عصارة كهربائية منزلية ثم تصفية العصير باستخدام قماش قطني معقم ثم عُبأت العينات في 6 عبوات زجاجية (حيث كان عدد العبوات يكفي للاختبارات التي ستجرى كل شهر بمعدل عبوة واحدة) وتم إضافة الملح إلى 2 عينة من العصير بتركيز 3% وزناً وتم تخزين العينات في البراد على درجة حرارة 4 م° وفي مجمدة على درجة حرارة -18 م° حتى بداية الاختبارات.

تم تطبيق البسترة التقليدية على 2 عينة من العصير، تم غمر الزجاجات في الماء الساخن (الحمام الرقمي، موديل Julabo 20B، ألمانيا)، حتى تصل إلى درجة الحرارة المستهدفة 70 م° واحتفظ بها لمدة 5 دقائق، ثم تبريد الزجاجات بالماء المثلج حتى 23 م°. تم الحصول على قيم درجات الحرارة كل دقيقتين باستخدام ميزان حرارة حساس في اثنتين من عينات العصير. تم تخزين الزجاجات تحت التبريد 4 م° لمدة 180 يوماً، وفي مجمدة على درجة حرارة -18 م°، أما العينات المتبقية (عددها 2) وضعت دون معالجة وتم تخزينها بالتبريد والتجميد.

أجريت على العصير بعض الاختبارات الكيميائية والفيزيائية خلال التخزين لتقدير التغيرات التي طرأت عليه، وتم تحليل البيانات لكل من الحموضة وفيتامين C بواسطة (Minitab-17).

تركبت العينات المجمدة في الثلاجة لمدة 24 ساعة على درجة حرارة البراد العادي 4 م° قبل كل اختبار.

تم عزل 100 ml من كل عينة لإجراء الاختبارات الخاصة بالتحليل الميكروبيولوجي.

-ترميز العينات التي تم تحضيرها للحفظ 180 يوماً:

FS عصير طازج

CS عصير مبستر تقليدياً 70 م°/5 دقائق

AS عصير يحتوي كلوريد الصوديوم بنسبة 3%

3- طرائق التحليل Methods of Analysis:

تم إجراء التجارب العملية والتحليل المخبرية في مخبر التموين في محافظة حماه ومخابر الهندسة الغذائية ومخبر الدراسات العليا في كلية العلوم بجامعة البعث وفق الطرق التالية:

1. تقدير الحمولة الميكروبية: تم تقدير الحمولة الميكروبية وفق (Syrian Standard Specification No. 367 , 2016).

2. تقدير المواد الصلبة الكلية (TSS): تم تقدير المادة الصلبة الذائبة الكلية باستخدام جهاز الريفراكتومتر وفق طريقة: (AOAC,2005).

3. تقدير السكريات الكلية والسكريات المرجعة: تم تقدير كلا السكريات الكلية والسكريات المرجعة باستخدام طريقة Lane-Eynon (AOAC, 2000).

4. قياس الـ pH: باستخدام جهاز pH-meter وفق طريقة:

. ICUMSA : GSI/2/3/4/7/8-23(2009)

5. تقدير درجة الحموضة الكلية: تم تقدير الحموضة الكلية (بالمعايرة) حسب (AOAC,2005).

6. نسبة فيتامين C: تم تقدير حمض الأسكوربيك وفق طريقة (AOAC,1995).

رابعاً: النتائج والمناقشة Results and discussion:

1- تأثير طريقة التحضير على مواصفات العصير:

1-1- تم تحديد الحمولة الميكروبيولوجية في العصير الطازج وفق الطريقة السابقة:

ويبين الجدول (1) الحمولة الميكروبية في العصير الطازج (خلية/غ)

Coliform	التعداد العام للبكتيريا الهوائية	الخمائر والفطور
-	-	12 × 10

1-2- تم تحديد مواصفات العصير الطازج بعد الاستخلاص مباشرةً وذلك وفقاً للطرائق السابقة:

ويبين الجدول (2) مواصفات عصير الليمون الطازج

فيتامين C (مغ/100مل)	الحموضة الكلية على أساس حمض الليمون (%)	pH	السكريات المرجعة (%)	السكريات الكلية (%)	نسبة الرطوبة (%)	المادة الجافة (البريكس) (%)
46.67	5.12	2.18	1.81	2.26	91.83	8.17

1-3- تم تجهيز عينتين من العصير المبستر وتم تحديد الحمولة الميكروبيولوجية في العصير المُعدّ للحفاظ بالتبريد والتجميد وفق الطريقة السابقة:

ويبين الجدول (3) الحمولة الميكروبية في العصير المبستر (خلية/غ) بعد البسترة مباشرةً.

Coliform	التعداد العام للبيكتيريا الهوائية	الخمائر والفطور	العينة

تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً بالتبريد والتجميد

-	-	-	CS1
-	-	-	CS2

1-4- تم تحديد التركيب الكيميائي في عصير الليمون المبستر وفق الطرائق السابقة:

ويبين الجدول (4) مواصفات العصير المبستر بالحمام المائي.

فيتامين C (مغ/100مل)	الحموضة الكلية على أساس حمض الليمون (%)	pH	السكريات المرجعة (%)	السكريات الكلية (%)	نسبة الرطوبة (%)	المادة الجافة (البريكس) (%)
39.21	4.89	2.87	1.91	2.21	91.33	8.67

2- التحليل الميكروبيولوجي :

2-1- تقدير الحمولة الميكروبية في عصير الليمون :

ويبين الجدول (5) الحمولة الميكروبيولوجية (خلية/غ) بعد انتهاء مدة التخزين 180 يوماً.

درجة الحرارة (م °)						العينات
18-			4+			
AS (خلية/غ)	CS (خلية/غ)	FS (خلية/غ)	AS (خلية/غ)	CS (خلية/غ)	FS (خلية/غ)	
-	-	3×10^2	-	9×10	3×10^3	الخمائر والفطور
-	-	-	-	-	2	التعداد العام للبكتيريا الهوائية
-	-	-	-	-	-	Coliform

ازدادت أعداد المستعمرات الميكروبية في العينة FS في حالة التبريد على درجة الحرارة

4 م ° إلى حدود غير مقبولة وهذه النتيجة توافقت مع ما ورد لـ (Syrian Standard)

, (Specification No. 367,2016), بينما كانت العصائر المجمدة مقبولة ميكروبياً ,

لوحظ أيضاً أنّ العصائر المبسترة CS مستقرة من الناحية الميكروبيولوجية، وتوافقت هذه

النتائج مع (Niemira et al., 2003; Foley et al., 2002; Nikdel et al.,)

(1993), وتبين أنّ تخزين العصير الذي يحتوي على كلوريد الصوديوم بنسبة 3%

(العينات AS) المبردة والمجمدة أنّ وقت التخزين أدى إلى انخفاضات إضافية في أعداد الميكروبات, قد يعود ذلك إلى تأثير الملح المتناضح على الخلايا الميكروبية الموجودة في العصير حيث تؤدي إضافة الملح إلى العصير إلى حركة الماء نحو الملح وبالتالي لا يمكن للبكتيريا أن تنتشر في العصير (Lu'ck and pager, 2000).

3- التركيب الكيميائي للعصير المبرّد والمجمّد بعد انتهاء مدة الحفظ 180 يوماً :

3-1- تقدير المادة الصلبة الذائبة الكلية (TSS) :

ويبين الجدول (6) المادة الصلبة الذائبة الكلية TSS (%) في حالتي التبريد والتجميد:

درجة الحرارة (م °)						مدة التخزين (يوم)
18-			4+			
CS (%)	AS (%)	FS (%)	CS (%)	AS (%)	FS (%)	
8.67	10.13	8.17	8.67	10.13	8.17	0
8.67	10.10	8.17	8.77	10.13	8.27	30
8.67	10.13	8.27	8.83	10.13	8.50	60
8.77	10.13	8.33	9.03	10.17	8.80	90
8.87	10.10	8.47	9.07	10.13	9.10	120
8.90	10.13	8.53	9.20	10.13	9.47	150
8.97	10.13	8.70	9.27	10.13	9.80	180

كانت التغيرات على قدم المساواة مع بعضها البعض في حالة الحفظ بالتجميد (على درجة الحرارة -18 م°) على غرار حالة الحفظ بالتبريد (على درجة الحرارة +4 م°) حيث لوحظت زيادة كبيرة في المادة الصلبة الذائبة مع التقدم بزمان التخزين. بلغت نسبة الزيادة في TSS في نهاية التخزين المبرّد 19.95% لـ FS و 6.92% لـ CS , بينما كانت الزيادة في العصائر المخزّنة بالتجميد 6.49% لـ FS و 3.46% لـ CS , قد يكون هذا الارتفاع يعود إلى تشكل مواد بكتينية من البروتوبكتين وبسبب التحلل المائي للعديد من السكريات المتعددة إلى السكريات الأحادية أي الغلوكوز والفركتوز والتي بدورها تتفكك إلى هيدروكسي ميثيل فورفورال (HMF) (Barwal and Shreera , 2009) هذه النتائج توافقت مع الدراسات السابقة في عصير الليمون الأخضر (Sarolia and Mehta and , 2000 ; Zeina , 2000) وفي عصير الحمضيات. (Mukherjee,2002 ; Harsh et al.,2014; Palaniswamy and Bajaj,1983) وعصير الليمون (Muthukrishnan,1974; Barwal and Shreera, 2009).

لوحظ أيضاً من الجدول 6 أنّ العصير الذي حُفِظ باستخدام ملح الطعام لمدة ستة أشهر لم يترافق بتغيرات جوهرية في محتوى TSS. إلى جانب ذلك, لم يلاحظ فروقات باختلاف درجة حرارة التخزين بين العينة المخزّنة على درجة الحرارة +4 م° والعينة المخزّنة على درجة الحرارة -18 م° , ويعزى ذلك إلى انخفاض نقطة تجمّد العصير وذلك تبعاً لتركيز الملح في العصير لذلك يبقى العصير بالحالة السائلة في ظروف التجميد (Abbas et al., 2021). بينما يمكن تفسير ثبات المادة الصلبة إلى تقليل النشاط المائي للمنتج وبالتالي كمية المياه الحر غير كافية لحدوث التفاعلات الكيميائية (Boon et al., 2010).

3-2- تقدير السكريات الكلية:

ويبين الجدول (7) السكريات الكلية (%) في حالتها التبريد والتجميد

درجة الحرارة (م °)						مدة التخزين (يوم)
18-			4+			
CS (%)	AS (%)	FS (%)	CS (%)	AS (%)	FS (%)	
2.21	2.26	2.26	2.21	2.26	2.26	0
2.2	2.26	2.26	2.18	2.21	2.15	30
2.2	2.24	2.17	2.14	2.18	2.02	60
2.19	2.22	2.16	2.07	2.14	1.89	90
2.19	2.18	2.16	1.99	2.13	1.84	120
2.18	2.15	2.14	1.94	2.08	1.81	150
2.16	2.11	2.05	1.82	2.02	1.78	180

يبين الجدول (7) انخفاض السكريات بشكل ملحوظ خلال فترة التخزين لمدة 180 يوماً، تبين أن العينة FS في حالة التبريد كانت الأكثر انخفاضاً بنسبة 48% وتليها العينة AS بنسبة 24% و 39% في العصير المبستر CS، بينما كان هذا الانخفاض أقل في

العصائر المجمدة حيث انخفضت بنسبة 21% في العينة FS و 15% في العينة A و 5% في العينة CS. النتائج الحالية توافقت مع (Zeina, 2000 ; Harsh *et al.*,) و (Barwal and Shreera, 2009 ; 2014), حيث وجدوا أنه خلال تخزين عصير الليمون يتغير محتوى السكريات. وقد يعود سبب هذا الانخفاض إلى دور حمض الليمون الموجود في العصير حيث يقوم بتحليل جزيئات السكريات المعقدة إلى جلوكوز وفركتوز , الماء أيضاً جزء من هذه العملية, وتحول السكريات هو تحول كيميائي في المحاليل إلى جلوكوز وفركتوز, يتم تعزيز هذه العملية من خلال الأحماض وكلما ارتفعت درجة الحرارة زاد معدل تحلل السكريات الكلية لذلك نلاحظ أنّ التغيرات في السكريات الكلية في حالة التبريد أكثر وضوحاً من حالة التجميد (Brighenti *et al.*, 2011), تم الإبلاغ عن انخفاض مماثل لعصير البرتقال, والذي يمكن أن يُعزى إلى التحلل المائي للسكروروز في وجود الأحماض (Lee and Coates, 1999), في الواقع (Kennedy *et al.*, 1990) وجدوا أيضاً أنّ تفكك السكروروز في الظروف الحمضية يتعزز كلما ارتفعت حرارة التخزين.

3-3 - تقدير السكريات المرجعة:

ويبين الجدول (8) السكريات المرجعة (%) في حالتَي التبريد والتجميد

-18(°C)			+4(°C)			مدة التخزين (يوم)
CS (%)	AS (%)	FS (%)	CS (%)	AS (%)	FS (%)	
1.91	1.81	1.81	1.91	1.81	1.81	0
1.91	1.82	1.82	1.92	1.83	1.88	30
1.92	1.83	1.84	1.93	1.83	1.92	60
1.92	1.84	1.87	1.97	1.85	1.96	90

تحديد الشروط المثلى لحفظ عصير الليمون منزلياً بالتبريد والتجميد

1.93	1.85	1.89	2.03	1.86	1.99	120
1.94	1.87	1.9	2.07	1.89	2.1	150
1.96	1.9	1.92	2.12	1.92	2.18	180

يظهر الجدول (8) إجمالي السكريات المرجعة الكلية في عينات عصير الليمون، لوحظت القيمة الدنيا 1.87% في العينة AS في حالة الحفظ بالتجميد و 1.89% في العينة AS (في حالة الحفظ بالتبريد) و 2.07% (في العصير المبستر) CS (المحفوظ بالتبريد) و 1.94% في العصير المبستر (المحفوظ بالتجميد)، قد تعود الزيادة التدريجية للسكريات المرجعة في العصير بسبب التحول التدريجي للسكريات غير المرجعة أثناء التخزين (Sindhu and Khatkar, 2018)، وهذه النتائج أتت متوافقة مع الدراسات الأخرى في عصير الزمان (Akhtar *et al.*, 2013) الذي لاحظ زيادة كبيرة في السكريات المرجعة في عصير الزمان أثناء التخزين على درجة الحرارة المحيطة وأتت متوافقة أيضاً مع دراسات (Zeina,2000; Sindhu and Khatkar, 2018) أثناء التخزين في درجات الحرارة المنخفضة .

3-4- تقدير رقم الحموضة (pH):

ويبين الجدول (9) تغير قيم pH عصير الليمون أثناء الحفظ بالتبريد والتجميد

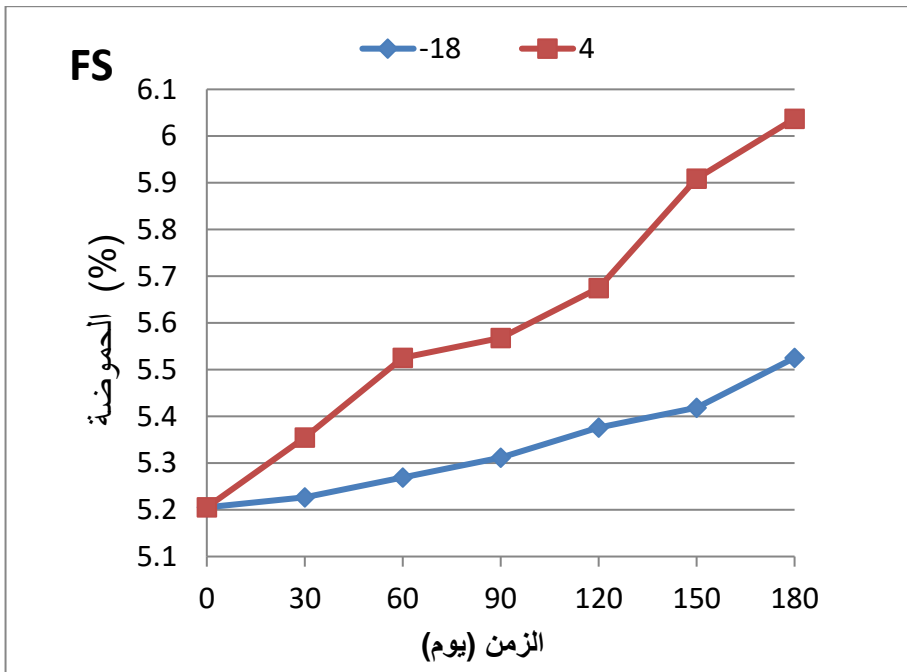
درجة الحرارة (م °)						مدة التخزين (يوم)
-18(°C)			+4(°C)			
CS	AS	FS	CS	AS	FS	
2.87	1.98	2.18	2.87	1.98	2.18	0
2.85	1.97	2.18	2.85	1.97	2.14	30
2.82	1.97	2.17	2.82	1.95	2.13	60
2.8	1.96	2.16	2.8	1.93	2.07	90
2.79	1.96	2.16	2.79	1.91	1.98	120
2.77	1.95	2.15	2.77	1.88	1.88	150
2.75	1.94	2.14	2.75	1.84	1.86	180

تشير القيم في الجدول (9) إلى هبوط قيمة الـ pH بالاتجاه الحمضي أثناء تخزين عصير الليمون 180 يوماً ويوجد تباين في العينات خلال فترة تخزين . ويعزى هذا الانخفاض في قيمة الـ pH إلى تشكيل المركبات الحمضية وخاصةً خلال تفكك السكريات (Harsh *et al.*, 2014) وتوافقت هذه النتائج مع (Zeina, 2000; Harsh *et al.*, 2014).

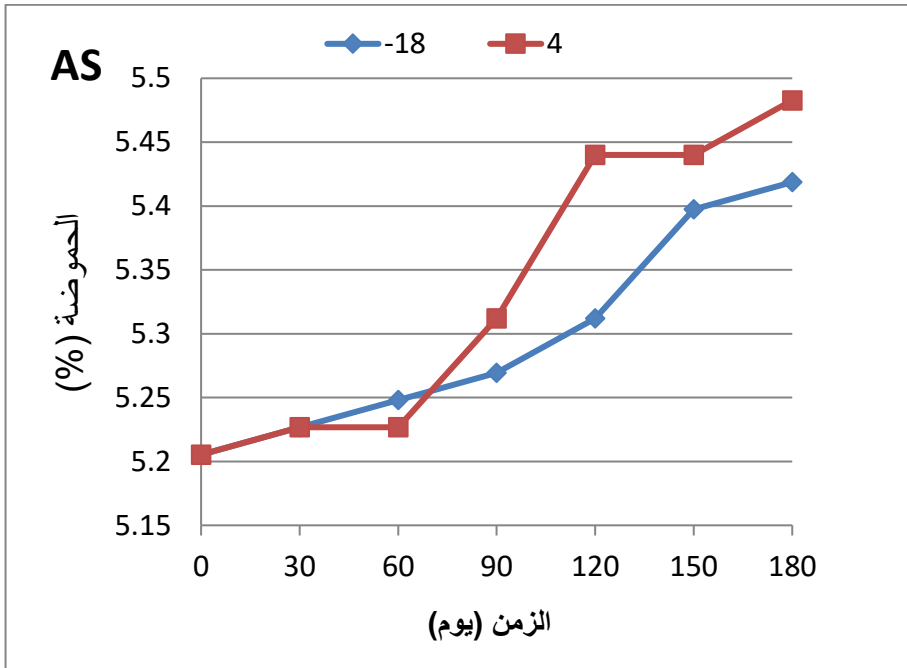
لوحظ انخفاض قيمة الـ pH بالاتجاه الحمضي في العينات AS التي تحتوي على 3% ملح الطعام في حالتها التخزين المبرّد والمجمّد، يمكن تفسير ذلك (Serajuddin.,2007) من خلال العلاقة المتبادلة بين pH والذوبان الحر للحمض وشكل أملاحه، سيكون الحمض الحر نوع من التوازن عند درجة pH أقل من رقم pH الأعظمي.

- تقدير درجة الحموضة على أساس حمض الليمون:

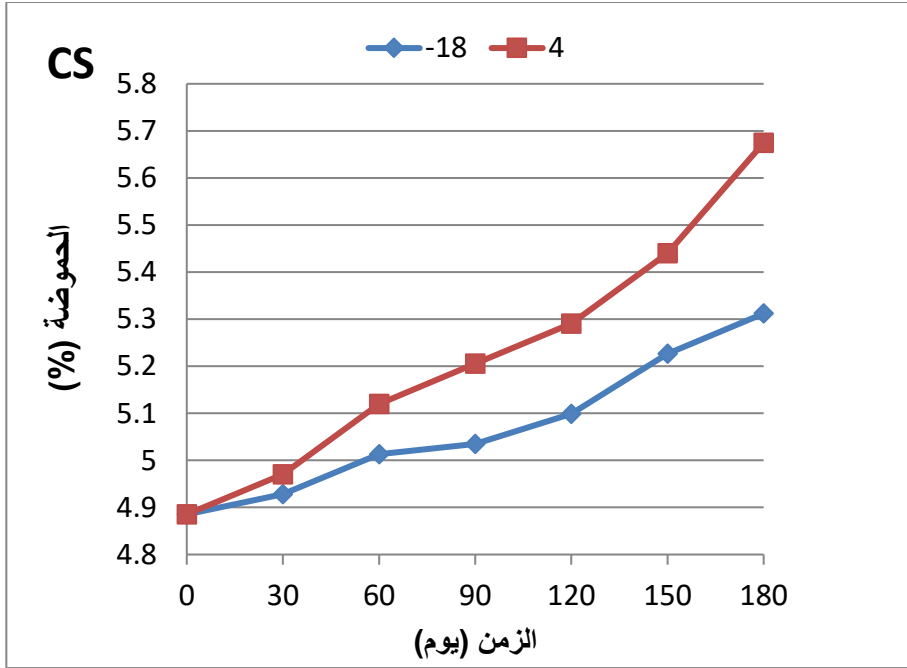
تمت مراقبة التغيرات في درجة الحموضة خلال فترة التخزين حيث يشير الشكل 1 إلى تأثير زمن التخزين على قيمة درجة الحموضة في العصير الطبيعي والشكل 2 يوضح تأثير التخزين على قيم درجة الحموضة في العصير الذي أضيف إليه ملح الطعام كمادة حافظة، وأخيراً المخطط 3 يوضح تغيرات قيم درجة الحموضة في العصير المبستر عند تخزينه لمدة 180 يوماً، كل قيمة في المخطط تمثل المتوسط الحسابي.



الشكل 1: العلاقة بين الحموضة (%) والزمن (يوم) في العصير FS الطازج غير المبستر في حالتي التبريد والتجميد.



الشكل 2: العلاقة بين الحموضة (%) والزمن (يوم) في العصير AS المحفوظ بالملح (3%) في حالتي التبريد والتجميد.



الشكل 2: العلاقة بين الحموضة (%) والزمن (يوم) في العصير CS المبستر في حالي التبريد والتجميد.

تظهر المخططات 1 و 2 و 3 أنه هناك زيادة معنوية في الحموضة في جميع المعاملات مع زمن التخزين 180 يوماً ($P < 0.05$) ، ويوجد فرق معنوي في طريقة التخزين عند مستوى معنوية 5%. تم تسجيل القيمة العظمى (6.03 ± 0.04^A %) في العينة الشاهد FS المحفوظة بالتبريد، وتعزى هذه الزيادة في الحموضة إلى تفكك السكريات إلى أحماض الكربوكسيل (تخمر لا هوائي) (Harsh *et al.*, 2014).

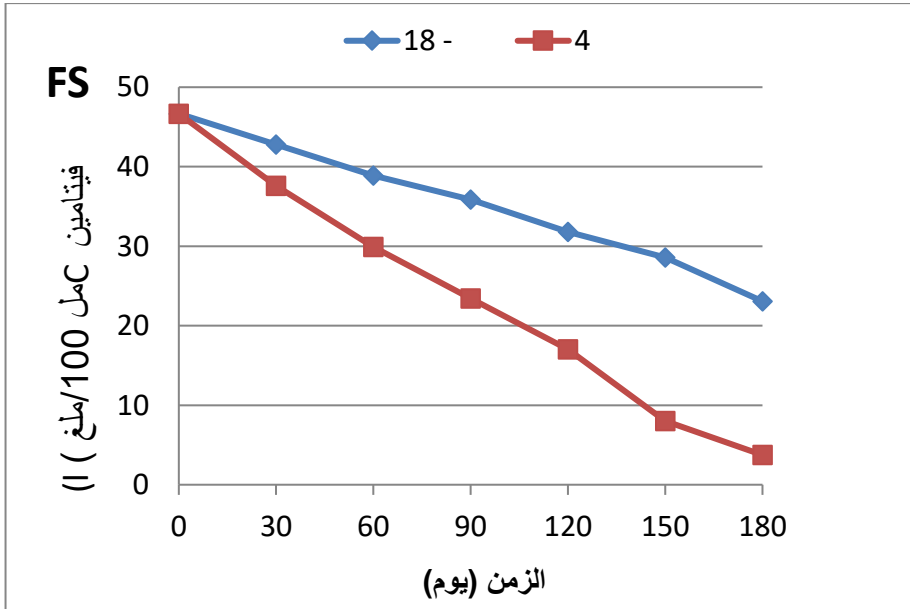
توافقت هذه النتائج مع الدراسات التي أجريت في عصير الحمضيات من قبل (Mehta and Bajaj, 1983) وعصير الليمون (Palaniswamy and Muthukrishnan,)

(1974) وعصير الأنولا من قبل (Tripathi *et al.*,1988). وعصير الليمون الأخضر

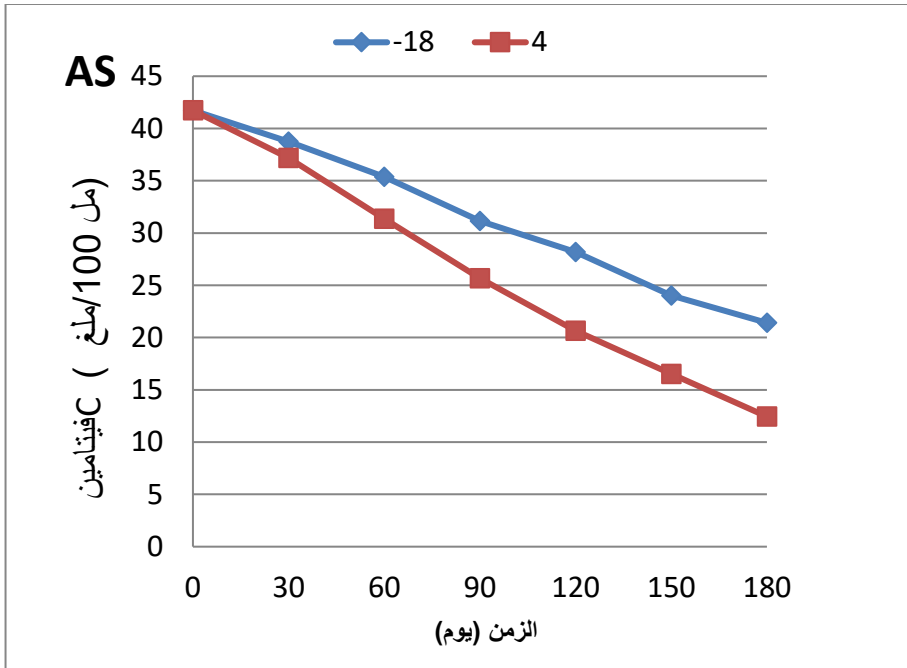
من قبل (Zeina, 2000).

3-5- تقدير فيتامين C (حمض الأسكوربيك) في عصير الليمون :

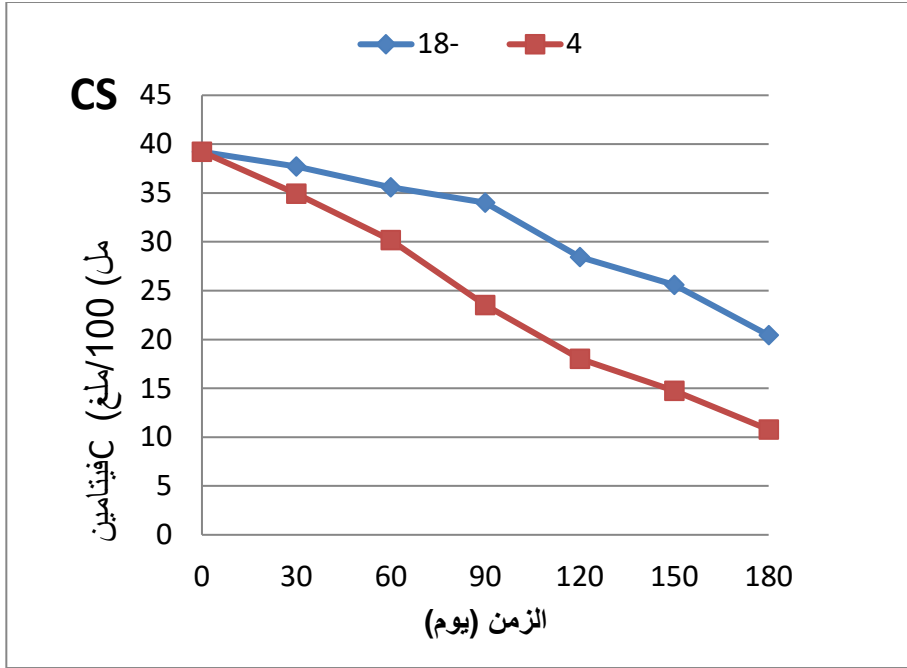
تم تحديد حمض الأسكوربيك باستخدام كاشف تالمنز (2,6 كلور فينول أندوفينول) وفق طريقة (AOAC,1995), أجريت هذه الاختبارات تقاس كل شهر وباستخدام ثلاث مكررات , يشير الشكل 4 إلى تغير محتوى فيتامين C خلال تخزين عصير الليمون الطبيعي بالتبريد والتجميد, ويشير الشكل 5 إلى تغير محتوى فيتامين C خلال تخزين عصير الليمون الذي أضيف إليه ملح الطعام وذلك بحالتي التبريد , يشير الشكل 6 إلى تغير محتوى فيتامين C خلال تخزين عصير الليمون المبستر بالتبريد والتجميد, كل قيمة في المخطط تمثل المتوسط الحسابي.



الشكل (4): العلاقة بين فيتامين C والزمن (يوم) عند حفظ العصير الطازج غير المعالج (FS) بطريقتي التبريد والتجميد



الشكل (5): العلاقة بين فيتامين C والزمن (يوم) عند حفظ العصير بكلوريد الصوديوم (AS) بطريقتي التبريد والتجميد.



الشكل (6): العلاقة بين فيتامين C والزمن (يوم) عند حفظ العصير المبستر تقليدياً (CS) بطريقتي التبريد والتجميد

تبين المخططات 4 و5 و6 تأثير المعالجة والتخزين في محتويات فيتامين C في عينات مختلفة من عصير الليمون، أيضاً انخفض محتوى حمض الأسكوربيك معنوياً خلال زمن التخزين 180 يوماً في جميع المعاملات ($P < 0.05$).

انخفضت قيمة حمض الأسكوربيك أثناء التحضير (الشكل 5) من 46.67 ± 0.13^A مغ/100 مل إلى 41.73 ± 0.86^B مغ/100 مل نتيجة لتأثير إضافة كلوريد الصوديوم على المركبات القابلة للذوبان في الماء مثل فيتامين C (Lu'ck and pager,2000) بالإضافة إلى ذلك يمكن تفسير هذا الانخفاض نتيجة لتحلل فيتامين C

في المحاليل الحمضية (Ibraz *et al.*,1999 ;Lee and Nagy,1988b) لانخفاض قيمة pH العصير الملحي عن pH العصير الطبيعي . .

تم تسجيل القيم النهائية لمحتوى حمض الأسكوربيك المتبقي في الزمن 180 يوماً , حيث بلغت قيمته 3.74 ± 0.55^F مغ/100مل في عينة العصير الطبيعي FS (في حالة الحفظ بالتبريد) , و 12.45 ± 0.27^D مغ/100 مل في عينة العصير مع الملح AS (في حالة الحفظ بالتبريد) , و 10.77 ± 0.26^E مغ/100 مل في العصير المبستر CS (في حالة الحفظ بالتبريد و 23.07 ± 0.38^A مغ/100 مل في العينة FS) (في حالة الحفظ بالتجميد), و 21.41 ± 0.48^B مغ/100 مل في العينة AS (في حالة الحفظ بالتجميد) و 20.43 ± 0.34^C مغ/100 مل في العينة CS (في حالة التخزين بالتجميد).

كان عصير الليمون الطبيعي كان الأقل احتفاظاً بفيتامين C على درجة الحرارة 4 م° (الشكل 4) حيث بلغت نسبة الاحتفاظ 8.01% في نهاية فترة التخزين. بلغت نسبة الاحتفاظ بحمض الأسكوربيك 26.7% وذلك في العينة AS عند تخزينها على درجة الحرارة 4 م° بينما بلغت نسبة الاحتفاظ 23.1% في العصير المبستر CS عند تخزينها على نفس درجة الحرارة , وتعزى الفواقد في حمض الأسكوربيك إلى تأثير المعالجة ووقت ودرجة حرارة التخزين (Harsh *et al.*, 2014) وقد يرجع تدهور حمض الأسكوربيك إلى المسارات الهوائية (Moshonas and Shaw,1989).

هذه النتائج توافقت مع دراسة في عصير الأنولا (Tripathi et al,1988) وعصير الليمون (Barwal and Shrera, 2009).

توضح أيضا المخططات 4 و5 و6 انخفاض معنوي في قيمة حمض الأسكوربيك في عصير ليمون المجمد خلال فترة التخزين لمدة 180 يوماً ($P<0.05$), كانت نتائج الاحتفاظ بحمض الأسكوربيك متقاربة, وكانت القيمة العظمى في العينة FS الشاهد حيث بلغت نسبة الاحتفاظ 49.43%, تليها العينة AS بقيمة 45.88% وأخيراً بلغت نسبة الاحتفاظ بحمض الأسكوربيك 43.77% في عينة العصير المبستر CS, هذه النتائج تتوافق مع الدراسات السابقة التي قام بها (Ranote and Bains, 1982).

خامساً: الاستنتاجات و التوصيات : Conclusions and Recommendations

الاستنتاجات Conclusions

1- تبين أن حفظ عصير الليمون بالتجميد عند درجة حرارة - 18 م° لم يترافق مع تغيرات جوهرية بمحتوى العصير من الحموضة وفيتامين C.

2- ازدادت أعداد الميكروبات إلى حدود إلى مقبولة أثناء حفظ عصير الليمون الطبيعي بالتبريد عند درجة حرارة 4 م° .

3- إن إضافة الملح بنسبة 3% أو البسترة على درجة حرارة 70 م° لمدة 5 دقائق يمكن أن تؤثر في قيمة فيتامين C عند التحضير, إلا أن استخدامها بالتآزر مع التبريد أو التجميد خفّض بشكل كبير من نشاط الأحياء الدقيقة وزاد العمر الافتراضي للعصير.

التوصيات Recommendations

يمكن اقتراح استخدام طريقة البسترة التقليدية على درجة الحرارة 70-90 م° لمدة 5 - 10 دقيقة من أجل المحافظة على عصائر الحمضيات في حالة الحفظ بالتبريد.

سادساً: المراجع References:

ABBAS T., LAVADIYA D.N., AND KIRAN R., 2021- **Exploring the Use of Polyols, Corn, and Beet Juice for Decreasing the Freezing Point of Brine Solution for Deicing of Pavements. Sustainability**, 13(11), p.5765.

AKHTAR S., ALI J., JAVED B., AND KHAN F. A., 2013- **Studies on the preparation and storage stability of pomegranate juice based drink**. Middle-East Journal of Scientific Research, 16(2), 191-195.

ALBARRACÍN W., SÁNCHEZ I.C., GRAU R. AND BARAT J.M., 2011- **Salt in food processing; usage and reduction: a review**. International Journal of Food Science & Technology, 46(7), pp.1329-1336.

AOAC, 1995- **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemistry**. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.

AOAC, 17th edn, 2000- **Official Method 925.35 Sucrose in Fruits and Fruit Products read with AOAC Official method 923.09 Lane and Eynon general volumetric method**.

AOAC, 2005– **Official methods of analysis. 18th Edition.** **Association of Official Analytical Chemists,** Washington, DC, Method 935.14 and 992.24.

BARWAL V. S., AND SHRERA S. K., 2009– **Standardization of extraction methods and preservation techniques of hill lemon juice.** Journal of Scientific and Industrial Research, 68, pp. 608–610.

BOON C.S., TAYLOR C.L., AND HENNEY J.E., eds ., 2010– **Strategies to reduce sodium intake in the United States.** National Academies Press.

BRIGHENTI, D.M., CARVALHO, C.F., BRIGHENTI, C.R.G. AND CARVALHO, S.M., 2011. **Inversion of the sucrose using citric acid and lemon juice for preparing energetic diet of Apis mellifera Linnaeus, 1758.** Ciência e Agrotecnologia, 35(2), pp.297–304. (In Portuguese)

FELLERS P. J., 1988– **Shelf life and quality of freshly squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled citrus juice.** Journal of Food Science, 53(6), 1699–1702.

FRANKE A.A., CUSTER L.J., ARAKAKI C., AND MURPHY S.P., 2004– **Vitamin C and flavonoid levels of fruits and vegetables**

consumed in Hawaii. Journal of Food Composition and Analysis, 17(1), pp.1-35.

FOLEY D.M., PICKETT K., VARON J., LEE J., MLN D.B., CAPORASO R., AND PRAKASH A., 2002- **Pasteurization of fresh orange juice using gamma irradiation: microbiological, flavor, and sensory analyses.** Journal of food science, 67(4), pp.1495-1501.

GONZÁLEZ-MOLINA E., DOMÍNGUEZ-PERLES R., MORENO D.A. AND GARCÍA-VIGUERA C., 2010- **Natural bioactive compounds of Citrus limon for food and health.** Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 51(2), pp.327-345.

GORDON L. R., AND SAMANIEGO-ESGUERRA M. C.,1990- **Effect of soluble solids and temperature on ascorbic acid degradation in lemon juice stored in glass bottles.** Journal of Food Quality, 13, 361-374.

HARSH P., SHARMA A., SUGANDHA SHARMA B., VAISHALI C AND HIRAL PATEL A.,2014- **Effect of storage conditions on the Bio-chemical quality of lemon drink.** Journal of Food Research and Technology, 2 (4), 158-164.

HUELIN F. E., 1953– **Studies on the anaerobic decomposition of ascorbic acid.** Food Research, 18, 633–639.

IBARZ A., PAGA´N. J., AND GARZA S.,1999– **Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures.** Journal of Food Engineering, 39, 415–422.

ICUMSA, 2009– **International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.**

JOHNSON J. R., BRADDOCK R. J., AND CHEN C. S.,1995– **Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: Experimental rate constants.** Journal of Food Science, 60(3), 502–505.

KENNEDY J. F., RIVERA Z. S., LLOYD L. L., WARNER F. P., ANS JUMEL K.,1990- **Studies on non-enzymic browning in orange juice using a model system based on freshly squeezed orange juice.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 52(1), 85-95.

LAING B. M., SCHLUETER D. L., AND LABUZA T. P.,1978– **Degradation kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity.** Journal of Food Science, 43(5), 1440–1443.

LATHROP P.J. AND LEUNG H.K., 1980- **Thermal degradation and leaching of vitamin C from green peas during processing.**

Journal of Food Science, 45(4), pp.995–998.

LEE H. S., AND COATES G. A., 1999- **Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: A storage study.** Food Chemistry, 65, 165–168.

LEE H. S., AND NAGY, S.,1988a- **Quality changes and nonenzymatic browning intermediates in grapefruit juice during storage.** Journal of Food Science, 53(1), 168–171.

LEE H. S., AND NAGY S.,1988b- **Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality.**

Food Technology, 11, 91–97.

LI L., VALENZUELA-MARTINEZ C., REDONDO M., JUNEJA V. K., BURSON D. E., AND THIPPAREDDI H., 2012- **Inhibition of *Clostridium perfringens* spore germination and outgrowth by lemon juice and vinegar product in reduced NaCl roast beef.** Journal of food science, 77(11), 598-603.

LORENTE J., VEGARA S., MARTÍ N., IBARZ A., COLL L., HERNÁNDEZ J., VALERO M. AND SAURA D., 2014- **Chemical guide parameters for Spanish lemon (*Citrus limon* (L.) Burm.) juices.** Food chemistry, 162, pp.186–191.

LU"CK E. AND PAGER, M.,2000– **Chemical Preservation of Food : Characteristics, Uses, Effects.** Pp. 46–98. Zaragoza: Acribia. (In Spanish).

MANSO C., OLIVERIA F., OLIVERIA J., AND FRIAS J., 2001– **Modeling of ascorbic acid thermal degradation and browning in orange juice under aerobic conditions.** International Journal of Food Science and Technology, 36, 303–312.

MEHTA U. AND BAJAJ S., 1983– **Effects of storage and methods of preservation on the physico-chemical characteristics of citrus juices.** Indian Food Packer.37, 42–51.

MOSHONAS M. G., AND SHAW P. E.,1989– **Changes in composition of volatile components in aseptically packaged orange juice during storage.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, 37(1), 157–161.

NAGY S., ROUSEFF R. L., FISHER J. F., AND LEE H. S., 1992– **HPLC separation and spectral characterization of browning pigments from white grapefruit juice stored in glass and cans.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40, 27–31.

NIEMIRA, B.A., SOMMERS, C.H. AND BOYD, G., 2003– **Effect of freezing, irradiation, and frozen storage on survival of**

Salmonella in concentrated orange juice. Journal of food protection, 66(10), pp.1916–1919.

NIKDEL, S. AND MACKELLAR, D.G., 1993– **A microwave system for continuous pasteurization of orange juice.**
In Florida State Horticultural Society. Meeting.

NUNES M.C.N., BRECHT J.K., MORAIS A.M.M.B., SARGENT S.A., 1998– **Controlling temperature and water loss to maintain ascorbic acid levels in strawberries during post harvest handling.** Journal of Food Science, 63: 1033– 1036.

ORTIZ FLORES K.Y .,2018– **Physico–chemical characterization of subtle lemon juice preserved by rapid forced air freezing and a comparative analysis with subtle fresh lemon juice.** (In Spanish).

PALANISWAMY K. P., AND MUTHUKRISHNAN C. R.,1974– **Studies on the physico–chemical characters of lemon juices and squashes during storage**, Indian Food Pack, 28, 37–41.

RANOTE P. S., AND BAINS G, S.,1982– **Juice of kinnow fruit,** Indian Food Pack, 36 , 23–33.

RASSIS D., AND SAGUY I.,1995– **Oxygen effect nonenzymatic browning and vitamin C in commercial citrus juices and concentrate.** Lebensmittel Wissenschaft u–Technology, 28, 285–290.

ROBERTSON G. L., AND SAMANIEGO C. M. L., 1986 – **Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage.** Journal of Food Science, 51(1), 184–187.

RODRIGUEZ-SAONA L.E., BARRETT D.M. AND SELIVONCHICK D.P., 1995– **Peroxidase and lipoygenase influence on stability of polyunsaturated fatty acids in sweet corn (Zea mays L.) during frozen storage.** Journal of food science, 60(5), pp.1041–1044.

SADIQ S, AND KASHTAARI M, 2006– **Microbiology**, Theoretical Part, Al–Baath University Publications.Pp 11–244. (In Arabic).

SAHARI M.A., BOOSTANI F.M. AND HAMIDI E.Z., 2004– **Effect of low temperature on the ascorbic acid content and quality characteristics of frozen strawberry.** Food chemistry, 86(3), pp.357–363.

SAROLIA D.K., AND MUKHERJEE S ., 2002– **Comparative efficiency of different preservation methods in keeping quality of lime (Citrus aurantifolia) swingle juice during storage.** Haryana Journal Horticulture Science, 31(3-4): 185–188.

SEDAS V.P., KUBAIK K.N.W., ALVARDO M.G., 1994– **Ascorbic acid loss and sensory changes in intermediate moisture pineapple during storage at 30–40 C.** International Journal of Food Science and Technology, 29: 551–557.

SERAJUDDIN A.T., 2007– **Salt formation to improve drug solubility.** Advanced drug delivery reviews, 59(7), pp.603–616.

SINDHU R., AND KHATKAR B. S., 2018– **Preservation and storage of Lemon (Citrus Limon) Juice.** International Journal of Advanced Engineering Research and Science, 5(3), 237408.

SNIR R., KOEHLER P. E., SIMS K. A., AND WICKER L., 1996– **Total and thermostable pectinesterases in citrus juices.** Journal of Food Science, 61(2), 379–382

SOLOMON O., SVANBERG U., AND SAHLSTRO“M A., 1995– **Effect of oxygen and fluorescent light on the quality of orange juice during storage at 8 C.** Food Chemistry, 53, 363–368.

SYRIAN AGRICULTURAL STATISTICAL COLLECTION, Ministry of Agriculture and Agrarian Reform, Damascus, Syria, 2021. (In Arabic).

SYRIAN STANDARD SPECIFICATION NO. 367 of 2016, **natural fruit or vegetable juice, concentrated natural fruit or vegetable juice.** (In Arabic).

TATUM J. H., PHILIP E. S., AND BERRY R. E., 1969– **Degradation products from ascorbic acid.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 17(1), 38–40.

TRIPATHI V K., SINGH M B ., AND SINGH S., 1988– **Studies on comparative compositional changes in different preserved products of aonla (Emblca officinalis Gaertn) var.** Banarasi. *Indian Food Pack*, 42, 61–65.

UDDIN M.S., HAWLADER N.A., DING L., MUJUMDAR A.S., 2002– **Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage.** *Journal of Food Engineering*, 51: 21–26.

ZIENA H. M. S., 2000– **Quality attributes of Bearss Seedless lime (Citrus latifolia Tan) juice during storage.** *Food chemistry*, 71(2), 167–172.

دراسة تأثير إضافة (PEG) على خواص الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG)

طالبة الدكتوراه: جيما فرزات خليل

كلية: الهندسة البترولية والكيمائية - جامعة البعث

اشراف الدكتور: حسين البكر + د. غزل طهماز

ملخص البحث

تم في هذا البحث دراسة تأثير إضافة (PEG) على (PLA) لإنتاج الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً، ودراسة طبيعة التوافق بينهما من خلال إجراء اختبار (DSC). كما تم تحديد تأثيره على المواصفات الحرارية لتلك الشبكات كدرجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة حرارة التبلور (Tc) ودرجة حرارة الإنصهار (Tm) و نسبة التبلور (Xc).

لقد كان هناك تناقصاً في درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة حرارة التبلور (Tc) و نسبة التبلور (Xc) بالنسبة للشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) مع زيادة تركيز (PEG) حتى القيمة (6%) وذلك بالمقارنة مع الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA)، أما عند القيمة (9%) من (PEG) انخفضت (Xc) فقط .

وُجد عند إجراء اختبار المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، عدم انهيار بنية الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (6% PLA-PEG) بعد نقعها في المذيبات (الإتانول والماء)، فقط كان هناك انتفاخ في أليافها وتزايدت أقطارها.

كلمات مفتاحية: الغزل الكهربائي، اختبار المواصفات الحرارية (DSC)، (Tg) درجة حرارة التحول الزجاجي، نسبة التبلور (Xc).

Study The effect of adding (PEG) on properties of electrospinning mats from (PLA-PEG)

Abstract

In this search the effect of adding (PEG) to (PLA) was studied to produce electrospinning mats, and the compatibility between them was studied through (DSC) test, also its effect on the thermal properties of mats was determined such as (T_g) transition glass temperature, (T_c) crystal temperature, (T_m) melting temperature and (X_c) crystallization rate.

The (T_g), (T_c) and (X_c) decreased for electrospinning mats from (PLA-PEG) with an increasing in concentration of (PEG) until concentration (6%), by comparing them with electrospinning mats which made from (PLA), But when the concentration of adding (PEG) was (9%) only (X_c) decreased.

It was found when the test (Scanning Electron Microscope) was made, that the structure of electrospinning mats from (PLA-PEG/6%) which soaked in solvents (H₂O and ethanol), didn't collapse, but there was a swelling in their fibers and decreasing in their diameters.

Keyword :electrospinning, (DSC) differential scanning calorimetry test, (T_g) glass transition, crystallizing rate (X_c).

1- مقدمة :

هناك عدة عوامل هامة تؤثر على معدل تحلل (PLA) في الأوساط المائية، وأهمها درجة التبلور والوزن الجزيئي ودرجة حرارة الوسط المحيط وحموضته (PH)، فتؤثر كل تلك العوامل بدورها في زمن التحلل الذي يحتاجه (PLA) بشكل كامل ضمن الشروط الفيزيولوجية الطبيعية، وتعتبر خاصية التحلل للـ(PLA) إحدى أهم الخواص المميزة التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار عند استخدامه في مجال التطبيقات الطبية والحيوية.

1-2- أنواع المحاليل البوليميرية:

هناك ثلاث أنواع مختلفة رئيسية وهي:

• محاليل بوليميرية متوافقة :

تكون هنا قيمة إنتالبية حرارة المحلول البوليميري سالبة ($\Delta H_{mix} < 0$)، والتي تؤدي بدورها إلى حدوث تفاعلات معينة. و يكون التجانس ملاحظ على المستوى النانومتري أو على المستوى الجزيئي، ويكون لهذه الأنواع من البوليميرات درجة حرارة تحول زجاجي واحدة (Tg) قيمتها واقعة ما بين درجات حرارة التحول الزجاجي للبوليميرين المستخدمين.

• محاليل بوليميرية متوافقة جزئية :

هنا ينوب جزء بسيط من أحد مكوني البوليميرين المستخدمين بالنسبة للمكون الآخر لتشكيل هذه الأنواع من المحاليل البوليميرية، فيتشكل طوران يكون البوليمير الأول غني في الطور الأول منهما البوليمير الآخر غني في الطور الثاني، كما يكون لهما درجة تحول زجاجي واحدة مغايرة لدرجات التحول الزجاجي لكلا البوليميرين المستخدمين في الحالة النقية لهما.

• محاليل بوليميرية غير متوافقة :

تكون الحالة البنيوية للطور خشنة والسطوح الداخلية المتصلة حادة ويكون الارتباط بينهما ضعيفاً جداً، ويكون لكل منهما درجة حرارة تحول زجاجي متوافقة مع قيمة درجة حرارة التحول الزجاجي لهما عندما يكون كل منهما في الحالة النقية، فتكون هذه

المحاليل عديمة الفائدة. وعموماً يطلق اسم المحاليل البوليميرية المتوافقة (compatible) على تلك التي لها مزايا مرغوبة و مفيدة من الناحية التجارية، سواء تلك المتوافقة بشكل كلي أو جزئي. [1],[2],[3].

1-3- مفهوم درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg):

تعتبر (Tg) مقياساً لحركة الأجزاء والسلاسل البوليميرية، ويمكن تحديد درجة التحول الزجاجي (Tg) للمحاليل البوليميرية إذا كانت درجات حرارة التحول الزجاجي لمكوناتها معروفة ومحددة، فيمكن حصول أمران إما أن يكون للمحلول درجة حرارة تحول زجاجي مطابقة لـ (Tg) لأحد مكوناته المستخدمة وعندها تكون غير متوافقة، وإما أن يكون هناك درجة حرارة تحول زجاجي واحدة للمحلول وعندها تكون المكونات متوافقة، وتعطى درجة التحول الزجاجي (Tg) للمحاليل البوليميرية بالعلاقة التالية:

$$Tg = W1 * Tg1 + W2 * Tg2$$

حيث أن :

W1 و W2: هي مقدار النسبة الوزنية للبوليميرين المستخدمين.

Tg1 و Tg2: هي درجات التحول الزجاجي لمكونات المحلول المحضر.

كما أن درجة حرارة الإنصهار (T_m) للبلورات تعتمد على الوجود الكبير للاكتيك في التركيب والذي يسبب الانخفاض فيها وفق العلاقة التالية: [1],[2],[3].

$$Tm = 175^{\circ}C - 300Wm$$

حيث أن:

(Wm) : يشير إلى مقدار النسبة الوزنية لوجود اللاكتيك، و(175°C) تشير إلى

درجة حرارة انصهار (PLA) المكون من (100%) من (L.Lactic). [4],[5],[6].

2-هدف البحث:

- دراسة المواصفات الحرارية المختلفة للشبكات النانوية المغزولة كهربائياً المصنّعة من (PLA-PEG)، وإمكانية الإستفادة من خصائصها البنوية الناتجة عن عملية الغزل الكهربائي لتوظيفها لاحقاً في مجالات التكنولوجيا الحيوية.
- دراسة تأثير إضافة (PEG) على بوليمير (PLA) عند تصنيع الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) وعلى مواصفاتها الحرارية المختلفة، وأهميته الفعالة في تحسين مواصفاته، وتحديد طبيعة التوافق.
- دراسة تأثير المذيبات(الماء و الإتانول) على بنية الشبكات المغزولة كهربائياً من(PLA-PEG) من خلال فحص المجهر الإلكتروني(SEM).

3-أهمية البحث:

إمكانية الحصول على بوليميرات جديدة صديقة للبيئة وبالتالي التقليل من التلوث الناتج عن تراكم عوادم منتجات البوليميرات الصناعية (غير القابلة للتحلل) والمكلف تصنيعها والتي لها تأثير ضار على البيئة لسنوات عديدة، و إمكانية استخدامها وتوظيفها في مجالات التطبيقات الطبية المختلفة منها كدعامات لعلاج الجروح والحروق (ضماد) أو كدعامات في هندسة النسيج (لنمو الغضاريف، والأوعية الدموية، ونسج الأعصاب).

4 - مواد وطرق البحث:

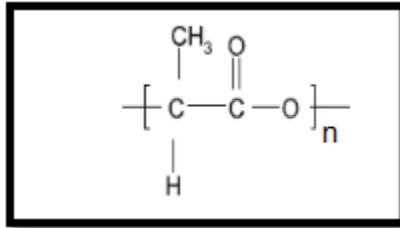
4-1- الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

- الأدوات الزجاجية (كأس زجاجي وماصة زجاجية وميزان إلكتروني..)، وميزان حراري زئبقي لقياس درجة حرارة .
- المجفف الكهربائي وسخان مزود بخلاط كهربائي.
- جهاز الغزل الكهربائي الموجود في قسم هندسة الغزل والنسيج.
- جهاز اختبار(DSC131) الحراري التفاضلي في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.
- جهاز المجهر الإلكتروني (SEM) الموجود في هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

4-2- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

- بوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA):

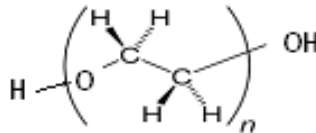
وهو عبارة عن بوليمير صناعي لونه شفاف ينتج من موارد متجددة، رمزه ROHS(6441H3D0046)، وزنه الجزيئي (2000 g/mol) كثافته (1.25g/cm³)، من إنتاج شركة صينية، التركيب الكيميائي لبوليمير بولي لاكتيك أسيد (PLA):



الشكل (1): يوضح التركيب الكيميائي للبولي لاكتيك أسيد (PLA).

- بوليمير بولي إيثيلين غليكول (PEG):

وهو مادة شمعية صلبة، وزنه الجزيئي (4000 g/mol)، وكثافته (1.093 g/cm³) وتركيبه الكيميائي:



الشكل (2): التركيب الكيميائي لبوليمير (PEG).

- المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية:

الجدول (1): المذيبات المستخدمة لتحضير المحاليل البوليميرية

المذيبات	درجة الغليان (°C)	اللزوجة (mPa.s)
Aceton (AC)	56	0.308
chloroform (CHCl ₃)	61	0.563

4-3- تحضير العينات الناتجة وتحليلها:

- تحضير محلول الغزل الكهربائي من (PLA-PEG) لتصنيع الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً.

- إجراء إختبار (DSC) لتحديد الخواص الحرارية المختلفة المتعلقة بالشبكات الناتجة عن عملية الغزل الكهربائي من (PLA-PEG)، وتحديد طبيعة البوليميرين.

- دراسة تأثير المذيبات (الماء و الإيتانول) من خلال إجراء إختبار فحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وذلك من أجل الإستخدام اللاحق في التطبيقات الطبية.

5 - طريقة العمل:

5-1- تحضير محلول الغزل الكهربائي من (PLA-PEG) لتصنيع الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG):

لتصنيع شبكات مكونة من ألياف نانوية بطريقة الغزل الكهربائي، تم استخدام مزيج من المذيبات (CHCl₃/ AC) الأسيتون و الكلوروفورم بنسبة حجمية (2:1)، وتركيز (5%) من (PLA) و كانت تراكيز (PEG) المستخدمة (0%-3%-6% و 9%)، فحصلنا على عينات الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً (1) و (2) و (3) و (4) على التوالي، و كانت بارامترات عملية الغزل الكهربائي المضبوطة خلال التصنيع، المسافة بين الإبرة والمجمع (10cm) والتدفق (4ml/h) والجهد المطبق حوالي (20kv)، وسعة إبرة البثق (50ml). [7]

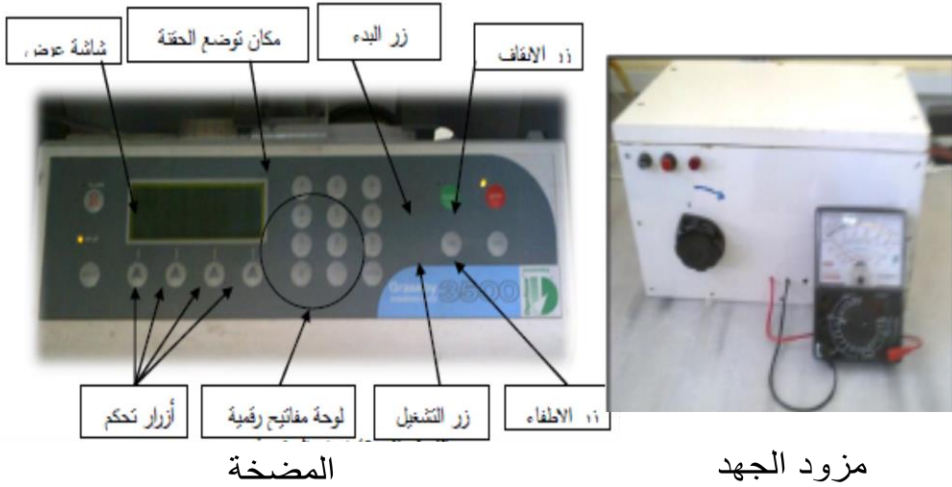
يوضح الشكل (3) بعض أجزاء جهاز الغزل الكهربائي المستخدم في قسم الغزل والنسيج جامعة البعث والذي يعمل بتقنية المحلول :

- حجرة الغزل الكهربائي.

- معدات البثق : المضخة والمحقن والإبرة.

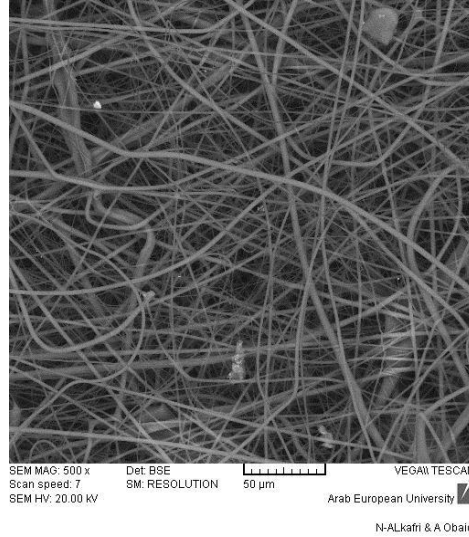
- أداة التجميع.

- مزود قدرة عالي الجهد: يولد هذا الجهاز جهداً كهربائياً عالياً جداً يصل إلى (40kv)، علماً أن المجال المستخدم في إجراء عملية الغزل الكهربائي يتراوح بين (25-10 kv).

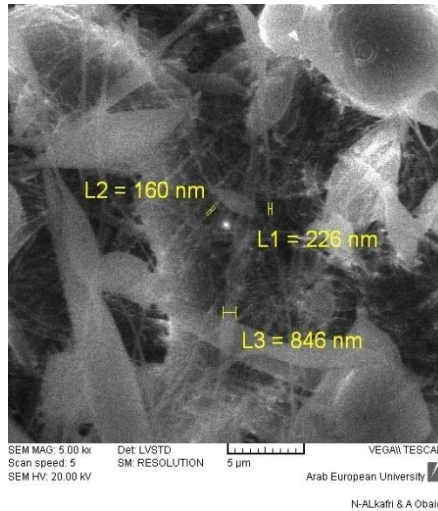


الشكل (3): أجزاء جهاز الغزل الكهربائي المستخدم في تصنيع الشبكات النانوية المغزولة كهربائياً.

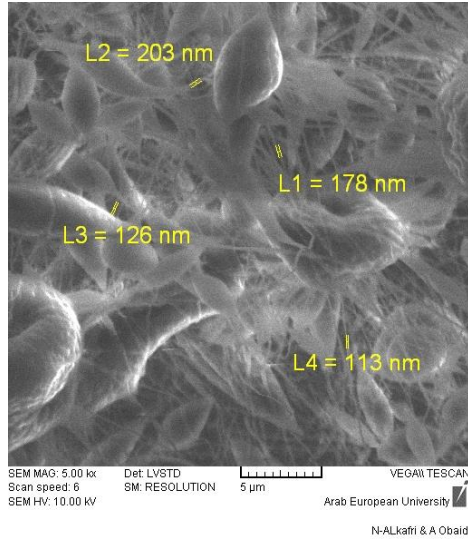
توضح الأشكال (4) و(5) و(6) و(7) صور اختبار فحص المجهر الإلكتروني (SEM) الموجود في هيئة الطاقة الذرية، من أجل العينات (1) و(2) و(3) و(4):



الشكل (4): صور (SEM) للعينه (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%) (عينة المقارنة).

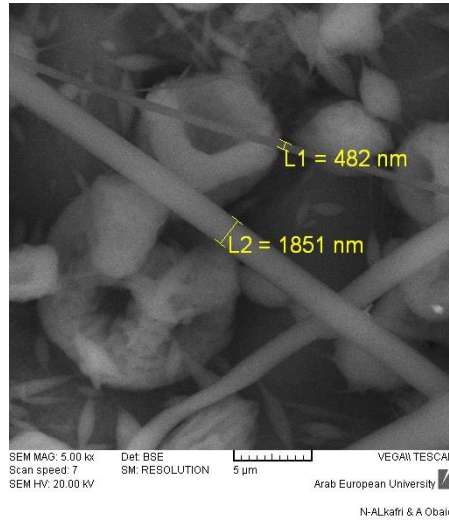


الشكل (5): صور (SEM) للعينه (2) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/3%) .



الشكل (6): صور (SEM) العينة (3) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%).



الشكل (7): صور (SEM) للعينة (4) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%).

5-2- - فحص و تحليل العينات الناتجة :

5-2-1- إجراء إختبار (DSC) للعينات الناتجة :

(Differential Scanning Calorimetry):

تم تحليل العينات على جهاز التحليل الحراري التفاضلي ذو الرمز (DSC131) من شركة (SETARAM) الفرنسية الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق، حيث تم تسخين العينات حتى الدرجة (250°C) بمعدل (10°C/min) للتخلص من الرطوبة، ونستمر بالتسخين عند هذه الدرجة لمدة (5 min)، ثم يتم التبريد حتى الدرجة (0°C) تدريجياً بمعدل (10°C/min) و تثبت الحرارة عند هذه الدرجة لمدة (5 min).

لقد تم تحديد المواصفات الحرارية المختلفة من درجة حرارة الإنصهار (Tm) ودرجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة حرارة التبلور (Tc) لعينات الشبكات المغزولة كهربائياً (1) و(2) و(3) و(4) وفق التراكيز المضافة من (PEG) (0%- 3%- 6%- 9%) على التوالي، كما تم تحديد حرارة الإنتالبية (ΔH) ونسبة التبلور (Xc) والتي تُحسب من العلاقات التالية: [10]

$$Xc(\%) = \frac{\Delta Hm - \Delta Hc}{\phi(PLA) * \Delta H^{\circ}m} * 100 \% \quad \dots(1)$$

$$XC = \frac{\Delta Hm}{\Delta H^{\circ}m} * 100 \% \quad \dots(2)$$

حيث تستخدم العلاقة (1) لحساب نسبة تبلور (Xc) عينات الشبكات المغزولة كهربائياً المصنعة من (PLA-PEG)، أي من أجل العينات (2) و(3) و(4)، بينما تُستخدم العلاقة (2) لحساب نسبة تبلور (XC) عينات الشبكات المغزولة كهربائياً فقط من بوليمير (PLA)، أي من أجل العينة (1).

حيث أن :

ΔH_m : الإنتالبية عند انصهار العينات (J/g) .

ΔH_c : الإنتالبية عند تبلور العينات بعملية التبريد (J/g).

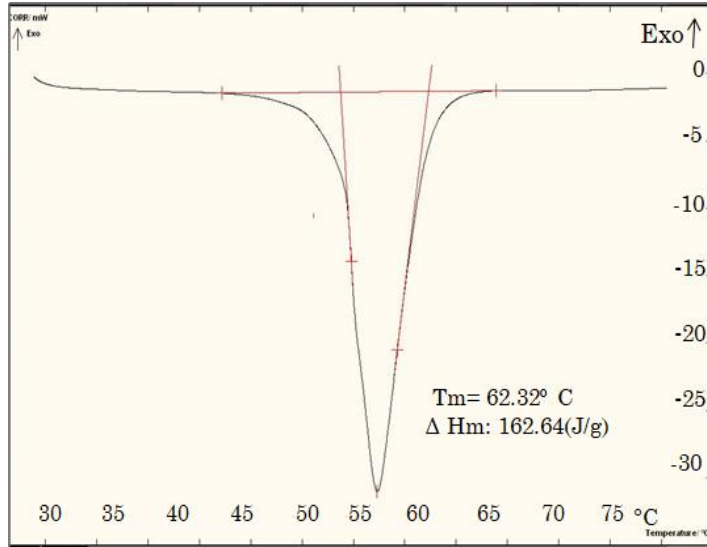
ΔH°_m : انتالبية الانصهار للبولي لاكتيك أسيد (PLA) لمقدار وجوده بقيمة (100%) في العينة وقيمتها (93.6 J/g) و إنتالبية الإنصهار لبوليمير (PEG) لمقدار وجوده بقيمة (100%) حوالي (179 J/g).

$\phi(PLA)$: الكسر الوزني لـ (PLA) ضمن المحلول البوليميري المحضر للتحليل والاختبار.

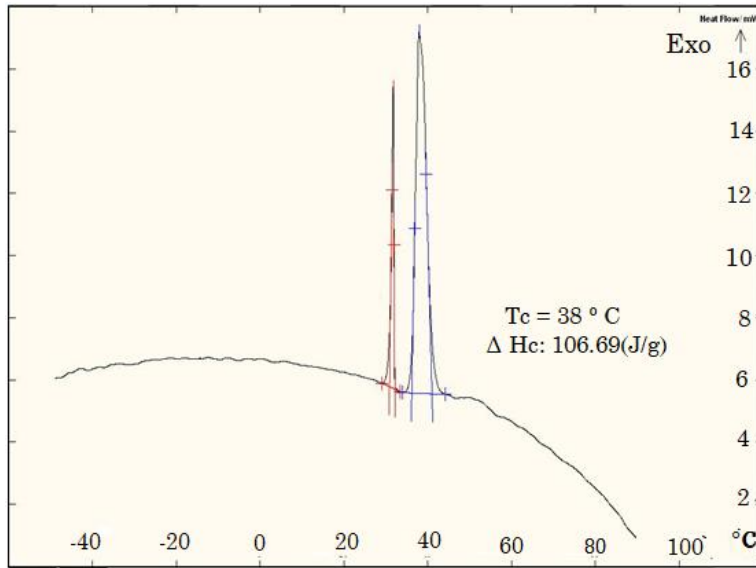
- نتائج اختبار (DSC):

لقد حصلنا على النتائج التالية :

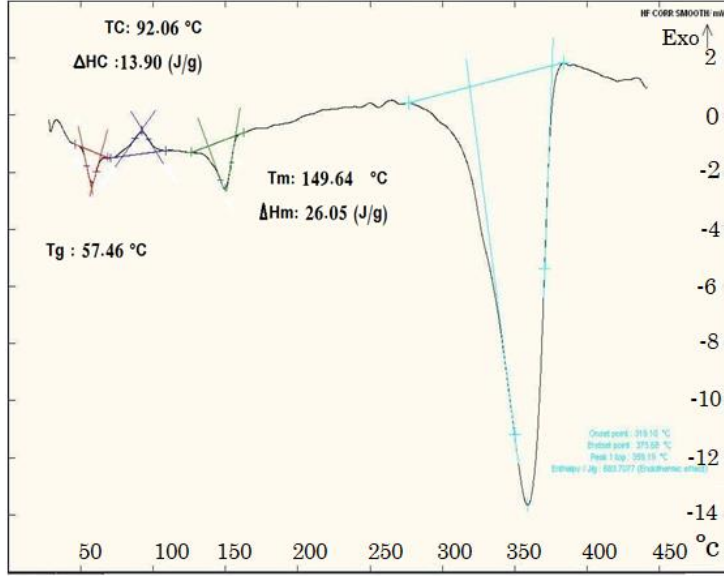
كانت المواصفات الحرارية للمواد المستخدمة من (PLA) و (PEG) كما في الأشكال (8) و (9) الذي يبين قيمة درجة الإنصهار (T_m) وإنتالبية الإنصهار (ΔH_c) لبوليمير (PEG4000)، والشكل (9) الذي يبين قيمة درجة حرارة التبلور (T_c) وإنتالبية التبلور (ΔH) له، بينما يوضح الشكل (10) المواصفات الحرارية لبوليمير (PLA) المستخدم في التصنيع.



الشكل (8): مخططات (DSC) لقياس درجة حرارة الإنصهار و إنتالبية الإنصهار لبوليمير (PEG 4000).



الشكل (9): مخططات (DSC) لقياس درجة حرارة التبلور وإنتالبية التبلور لبوليمير (PEG 4000).



الشكل (10): مخطط (DSC) لبوليمير (PLA) المستخدم.

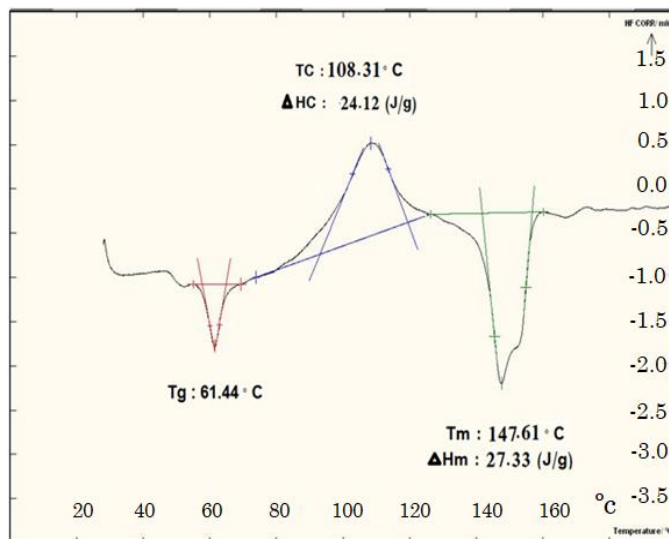
الجدول (2): يوضح الخصائص الحرارية للمواد المستخدمة لتحضير العينات:

المادة المستخدمة	Tg °C	Tc °C	Tm °C	ΔHc (J/g)	ΔHm (J/g)	Xc %
(PLA)	57.46	92.06	149.64	13.90	26.05	27.83
(PEG)	<0	38	62	106.69	162.64	82.55

إن درجة التحول الزجاجي للبولي إيثيلين غليكول تكون (أقل من الصفر) $Tg = 0$ ، لأن مجال التسخين في الجهاز من (0 °C - 200).

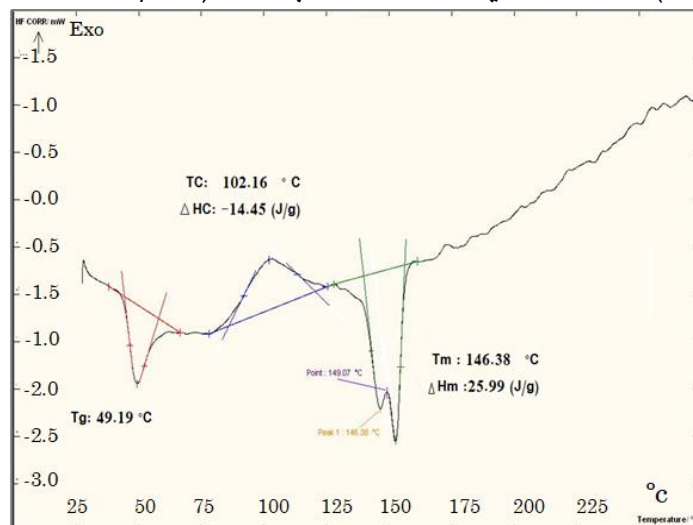
توضح الأشكال (11) و(12) و(13) و(14) المواصفات الحرارية المتعلقة بالشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) ، للعينات (1) و(2) و(3) و(4):

يوضح الشكل (11) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA) عينة المقارنة.

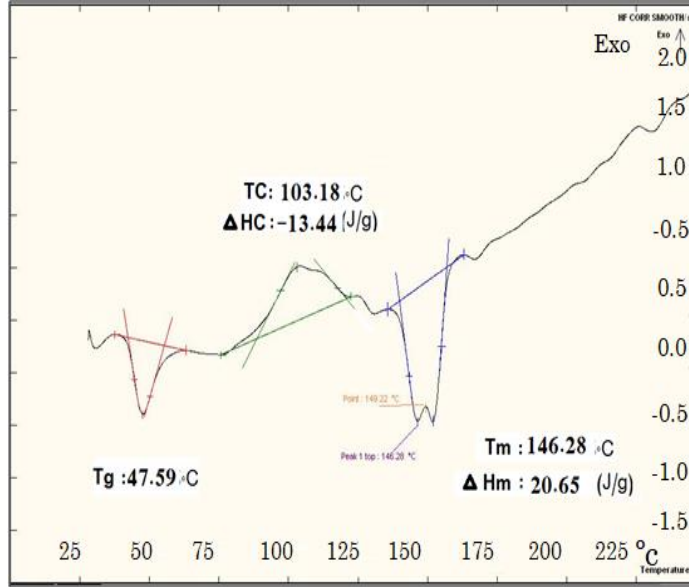


الشكل (11): مخطط (DSC) للعينة (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA).

يوضح الشكل (12) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/3%) كما يوضح الشكل (13) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%).



الشكل (12): مخطط (DSC) للعينة (2) الشبكة النانوية من (PLA/5%-PEG/3%) .

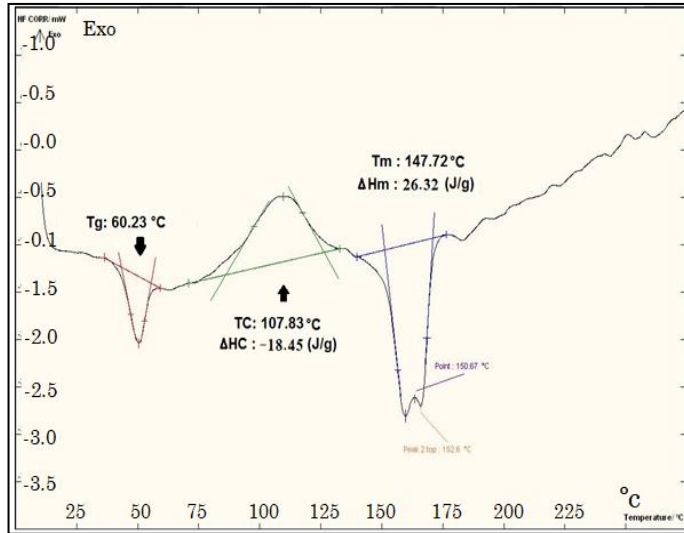


الشكل (13): مخطط (DSC) للعينة (3) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) .

يوضح الشكل (14) مخطط المواصفات الحرارية (DSC) للشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%).



الشكل (14): مخطط (DSC) للعينة (4) الشبكة النانوية المغزولة

كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%) .

كما يوضح الجدول (3) المواصفات الحرارية للعينات (1) و(2) و(3) المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) عند تراكيز (PEG) المستخدمة (0%-3%-6%)، كما يبين الجدول (4) المواصفات الحرارية للعيينة (4) المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/9%) بالمقارنة مع العينة (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%).

الجدول (3): المواصفات الحرارية للشبكات النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) عند التراكيز (0%-3%-6%) من (PEG):

رقم العينة NANO	PLA/PEG	Tg °C	Tc °C	Tm °C	ΔHc (J/g)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
1	100/0	61.44	108.31	147.61	24.12	27.33	29.20
2	85/15	49.19	102.16	146.38	-14.45	25.99	12.71
3	70/30	47.59	103.18	146.28	-13.44	20.65	8.17
4	55/45	60.23	107.83	147.72	-18.45	26.32	9.13

- مناقشة نتائج اختبار (DSC):

- نجد من الجدولين (2) و(3) والشكلين (10) و(11) وعند مقارنة العينة رقم (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA) مع مادة (PLA) المستخدمة في عملية التصنيع، أن هناك تأثيراً بسيطاً جداً ($T \pm 2^{\circ}\text{C}$) على درجتي حرارة التحول الزجاجي ($T_g = 61.44^{\circ}\text{C}$) و الإنصهار ($T_m = 147.61^{\circ}\text{C}$)، كما كان هناك تزايداً في درجة حرارة التبلور ($T_c = 108.3^{\circ}\text{C}$)، علماً أن قيمة درجة حرارة تبلور (PLA) المستخدم ($T_c = 92.06^{\circ}\text{C}$)، فكان مقدار الزيادة بقيمة (16.24°C)، كما كان هناك تزايداً صغيراً في قيمة نسبة تبلور العينة (1) المغزولة كهربائياً من (PLA) ($X_c = 29.20\%$) بالمقارنة مع نسبة تبلور بوليمير (PLA) المستخدم

($X_c=27.83\%$)، وكان مقدار الزيادة بقيمة (1.37%)، ويعود السبب في ذلك إلى محاليل الغزل الكهربائي المستخدمة (الكلوروفوم و الأستون) والتي لها تأثيراً واضحاً في تلك المواصفات الحرارية للشبكة الناتجة.

- تبين من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) و عند مقارنة العينة (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA) مع العينتين (2) و(3) المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) عند التركيزين (3%) و(6%) من (PEG) على التوالي، وجود تناقص في قيمة درجة حرارة التبلور (T_c) بمقدار ($5-6^\circ\text{C}$)، و يعود سبب هذا التغيير بسبب التبخير السريع للمذيبات وقوة السحب التي تسبب شد للسلاسل الناتجة عن تطبيق الحقل الكهربائي، وقدرتها في التغلب على التوتر السطحي للمحلول البوليميري المستخدم، كما تكون عملية التبريد الحاصلة تابعة إلى المقدار $(\Delta T = T_m - T_c)$.

- تبين من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) وجود تناقص في درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g) مع زيادة تركيز (PEG) عند القيم (3%) و(6%) في العينتين (2) و(3)، حيث وصلت للقيم (49.19°C) و (47.59°C)، وذلك بالمقارنة مع العينة رقم (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من بوليمير (PLA) المادة المستخدمة في التصنيع والتي قيمتها ($T_g = 61.44^\circ\text{C}$)، وكان مقدار التناقص بقيمة (12.25°C) و(13.85°C) على التوالي، كما انخفضت نسبة التبلور في العينتين (2) و(3) السابقتين حتى القيم (12.71%) و(8.17%) بالمقارنة مع نسبة تبلور العينة (1) ($X_c=29.20\%$) وكان مقدار التناقص بقيمة ($X_c=16.49\%$) و($X_c=21.03\%$) على التوالي، والسبب في ذلك يعود إلى التوزيع الثنائي المتجانس ما بين البوليميرين المستخدمين.

- نجد من الجدول (3) والشكل (14)، عندما يكون تركيز (PEG) المستخدم (9%) في تصنيع الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً في العينة (4) عدم تأثيره على مواصفاتها الحرارية من (T_g) و(T_c) و(T_m)، وكانت قيمها مطابقة للمواصفات الحرارية في العينة رقم (1) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA)، لكن كان هناك تأثيراً واضحاً في تخفيض نسبة تبلورها، حيث وصلت للقيمة ($X_c=9.13\%$) وكان مقدار

التخفيض بقيمة (20.07%)، ويعود السبب في ذلك إلى حدوث ظاهرة انفصال الطور، وعدم حدوث التوزيع الثنائي المتجانس بين البوليميرين المستخدمين في عملية التصنيع، و التي أصبحت عملية رش كهربائي (electrospraying) وليس غزل كهربائي (electrospinning).

- تبين من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) و(14)، وجود تأثير بسيط ومهمل في قيمة درجة حرارة الإنصهار ($T_m \pm 2$)، وذلك من أجل كافة التراكيز المستخدمة من (PEG) لتصنيع الشبكات المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG) في العينات (1) و(2) و(3) و(4).

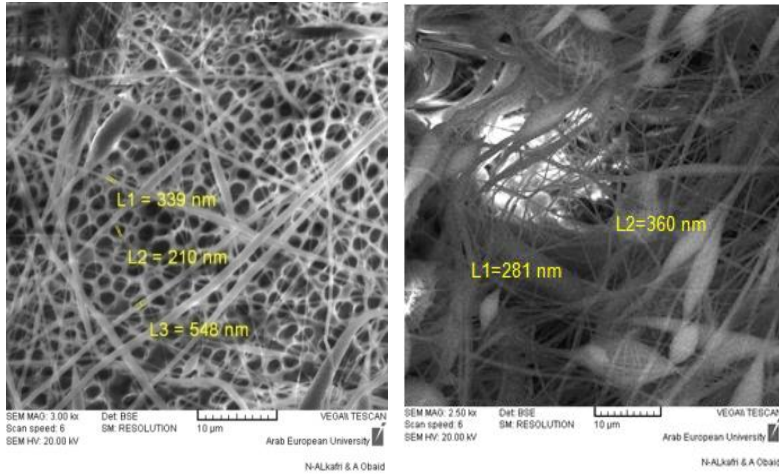
- نجد من الجدول (3) والأشكال (11) و(12) و(13) و(14) أنّ قيم الإنتالبية عند التبريد (enthalpy cold) لها قيم سالبة ويعود السبب في ذلك إلى أن (PEG) له دور عامل مخفف للإحتكاك ما بين سلاسل الأوليغيميرية ضمن المحاليل البوليميرية المحضرة من (PLA) و(PEG)، كما أن قيمة درجة التحول الزجاجي في العينة (2) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/3%) هي ($T_g=49.19^\circ\text{C}$) وقيمتها ($T_g=47.59^\circ\text{C}$) في العينة (3) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) ، وهي واقعة بين قيمتي درجتي التحول الزجاجي من أجل المواد المستخدمة (PLA) و(PEG)، وهذا دليل على توافقهما وفق تلك الشروط.

5-2-2-تحديد تأثير المذيبات على مورفولوجية الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PEG-PLA):

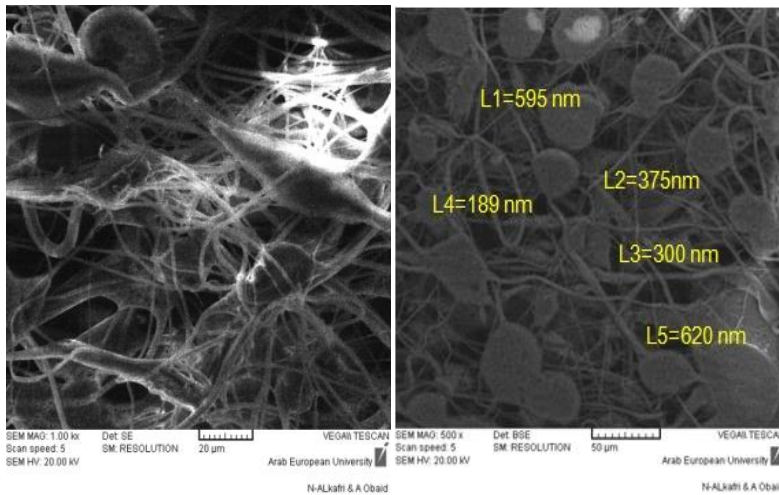
من أجل الاستخدامات اللاحقة للشبكات النانوية المصنعة من (PEG-PLA) في التطبيقات الطبية، لا بدّ من معرفة تأثير المذيبات (الماء و الإيثانول) الأكثر استخداماً، ولذلك تمت معالجة العينة رقم(3) الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) والتي تتميز بنعومة أقطار أليافها الناتجة (245 nm) وفق الشكل (17)،

فُغمرت لمدة (72h) ثم فحصها باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتم أخذ متوسط القراءات لقياسات أقطارها الناتجة [8],[9].
-النتائج :

يوضح الشكلان (15) و(16) صور المجهر الإلكتروني (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG6%) بعد معالجتها بالماء والإتانول.

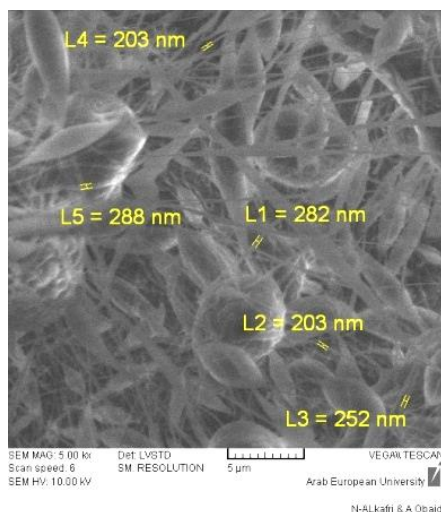


الشكل (15): صور (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) بعد معالجتها بالماء.



الشكل (16): صور (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) بعد معالجتها بالإتانول.

يوضح الجدول (4) متوسط قيم أقطار الألياف النانوية المكونة للشبكة المغزولة كهربائياً العينة (3) من (PLA-PEG)، والتي تم قياسها من خلال صور المجهر الإلكتروني (SEM) و وفق برنامج (Imaje):



الشكل (17): صور (SEM) للعينة (3) الشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5% - PEG/6%) قبل معالجتها بالإتانول.

الجدول (4): قيم أقطار الألياف النانوية المكونة للشبكة المغزولة كهربائياً من (PLA/5%-PEG/6%) من أجل العينة (3) بعد معالجتها بالماء والإتانول: [10].

معامل الاختلاف (CV)%	الانحراف المعياري (S)	متوسط قطر الألياف (nm)	تأثير المذيبات
37	86.3	245.6	عينة المقارنة (3)
38	135.43	347.6	تأثير OH ₂
41	149.44	365.7	تأثير C ₂ H ₅ (OH)

مناقشة النتائج:

نجد من الجدول (5) والأشكال (15) و(16) و(17) عدم حدوث أي إنهيار في بنية الشبكة النانوية الناتجة، ولكن كان متوسط قياسات أقطار أليافها الناتجة بقيمة (347.6 nm) بعد الغمر في الماء وبقيمة (365.7 nm) بعد الغمر في الإيثانول وهو أكبر بالمقارنة مع متوسط قياسات أقطار أليافها (245.6nm) قبل الغمر، وكان مقدار الزيادة بقيمة (102 nm) و(120.1 nm)، و يعود السبب في ذلك إلى إنتفاخ أليافها.

6-النتيجة النهائية:

- تبين حدوث توافق جيد بين البوليميرين (PEG) و(PLA) المستخدمين في عملية الغزل الكهربائي حتى تركيز محدد مناسب من إضافة (PEG).
- إن لمحاليل الغزل الكهربائي (الكلوروفورم والأسيتون) دوراً في زيادة درجة حرارة تبلور (Tc) الشبكات المغزولة كهربائياً.
- تؤثر إضافة (PEG) على المواصفات الحرارية لـ (PLA) عند إجراء عملية الغزل الكهربائي، من تناقص بسيط في درجة حرارة التبلور (Tc) وتناقص كبير في نسبة (Xc) التبلور مع تزايد تراكيزه حتى (6%) من (PEG)، ولكن عند التركيز (9%)، لا يؤثر على تلك المواصفات الحرارية بسبب حدوث ظاهرة انفصال الطور وعدم التوزيع الثنائي المتجانس بين البوليميرين المستخدمين.
- كان لإضافة (PEG) دوراً في تناقص درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) وهذا بدوره يؤثر على حركة السلاسل الأوليغيميرية لبوليمير (PLA) بتأثير الحرارة، وخصوصاً عند تطبيقها اللاحق في ترميم الجروح عند الدرجة (37.5°C).
- لا تسبب المذيبات (الماء والإيثانول) أي انهيار في بنية الشبكة النانوية المغزولة كهربائياً من (PLA-PEG)، فقط انتفخت أقطار أليافها.

7- المقترحات:

- دراسة خواص التحلل للشبكات المتشكلة من (PLA)، من خلال الخواص الميكانيكية أو قياس الفاقد الوزني.
- إمكانية قياس معدل التبلور من خلال طريقة قياس زاوية التبعثر الضوئية (-small angle light scattering SALS).
- تحديد إمكانية استخدام مواد مثل كلوريد الصوديوم أو كربونات الكالسيوم و تأثيرها الفعال على عملية الغزل الكهربائي وعلى بنية الألياف المكونة للشبكة المغزولة كهربائياً.
- استخدام أوزان جزيئية أخرى مختلفة من (PEG) بولي إيثيلين غليكول لتحديد تأثيرها أيضاً على بنية و خواص الألياف النانوية الناتجة.
- استخدام أنواع (PLA) أخرى ذات تشعبات مختلفة، لتحديد أهميتها وتأثيرها على خواص ومواصفات الألياف النانوية المتشكلة.
- إجراء اختبار (FTIR) الأشعة تحت الحمراء للشبكات المغزولة كهربائياً الناتجة.

● **REFERENCES:**

- 1 –John Wiley & Sons, Inc, 2005 , polymer blends,ncyclopedia of Polymer Sceince and Technology.
- 2– C. Vasile and A. K. Kulshreshtha, eds.2003, Handbook of Polymer Blends, Vol3A, Rapra, Shawbury,2003.
- 3–D. R. Paul and S. Newman, (1978), Polymer blends,New York, Academic Press,1.
- 4– R. J. Cereasa,(1973),"A Block and Graft copolymers", John Wiley & sons, London.
- 5–Adrián Leonés 1,2, Laura Peponi, 2020,In Vitro Degradation of Plasticized PLA Electrospun, Fiber Mats: Morphological, Thermal and Crystalline Evolution,Polymers 2020, 12, 2975; doi:10.3390/polym12122975.
- 6–P. J. Brown and K. Stevens,Nanofibers and nanotechnology in textiles, 2007, woodhead publishead limited Cambridge, England.
- 7–M.SPASOVA,O.STOILOVA, N. MANOLOVA,2014, Preparation PLLA/(PEG)Nanofibers by Electrospinning and Potential Applications,Institute of Biophysics, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria, June 5, 2014.
- 8–Kullawadee Sungsanit ,2011,Rheological and Mechanical Behaviour of Poly(Lactic Acid)/Polyethylene Glycol Blends, RMIT University ,March 2011.

9-G.Gauglitz and T. Vo-Dinh,2003, Handbook of spectroscopy, WILEY-VCHVerlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN 3-527-29782-0.

10-Peter X.Ma,2004, Scaffolds for tissue fabrication, Department of Biologic and Materials Sciences,materials today, May 2004.

