المجلة العراقية
لبحوث السوق وحماية المستهلك

المجلد (7) العدد (2)
لسنة 2015

# تأثير المعاملات الحرارية المختلفة والرقم الهايدروجيني على ثبات مرئب الكليسيريزين المنتج من نبات عرق السوس *Glycyrrhiza glabra L.*

صبري جثير التميمي  *علي عدنان عباس ارسولي العكيدي
كلية الزراعة/ جامعة بغداد

تأريخ استلام البحث: 2015/3/9  تأريخ قبول النشر: 2015/11/9

## الخلاصة

يعد نبات عرق السوس من النباتات المهمة غذائياً وطبياً واقتصادياً ,كونه غنيا بالمركبات الحيوية والفيتامينات والمعادن, وكونه متوفرة بشكل كبير. اشارت البحوث الى وجود العديد من المغذيات (بروتينات، كاروهيدرات وفيتامينات ومعادن) فضلا عن وجود الكليسريزين المثير للطعم الحلو مما يتيح امكانية استخدامه كمحلي طبيعي عالي الحلاوة قليل السعرات في تحلية العديد من الاغذية، لذا تم وضعه قيد الدراسة المختبرية للوقوف على مدى ثبات الكليسيرزين تجاه الظروف التصنيعية المختلفة كالمعاملات الحرارية والاس الهايدروجيني للوسط الغذائي والموجات القصيرة، اذ اجريت ثلاث معاملات حرارية (100C° -121C°- والموجات القصيرة[1150W]) لمدة 30 – 15 – 5 دقيقة على التوالي عند ثلاث مستويات من الرقم الهايدروجيني لكل معاملة 4.5– 7.0 – 9.5. لقد وجد ثبات عالي للكليسريزين تجاه درجات الحرارة 100C° و 121C° وبثلاث مستويات من الرقم الهايدروجيني فضلا عن زيادة ملحوظة في الترئيز عند pH 9.5 و 4.5 عند درجة حرارة 100C°، في حين سببت معاملة الموجات الدقيقة اخنزال واضح في ترئيز الكليسيريزين.

الكلمات المفتاحية: الكليسيريزين، المعملات الحرارية، الحلاوة، الثباتية، الموجات القصيرة.

* البحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الثاني.

المجلد (7) العدد (2)
لسنة 2015

المجلة العراقية
لبحوث السوق وحماية المستهلك

# The effect of different thermal treatments and pH on the stability of a glycyrrhizin which Product from the licorice plant, *Glycyrrhiza glabra L*

**Sabry Ch. Al-tememy** **Ali A. ABBAS Al-ogaidi**
**College of Agriculture/ University of Baghdad**

## Abstract

**The plant licorice is considered important plants as nutritionally and medically and economically, as a rich in phytochemical, vitamins and minerals, and being widely available, Research indicated the presence of many nutrients such as (proteins, Carbohydrates, vitamins and minerals) as well as presence of Glycyrrhizin which responsible of sweet taste, that allowing the possibility to use it as natural intensity sweetener with few calories in Sweetening of many food. This research is aimed to study the Stability of Glycyrrhizin toward the various manufacturing conditions such as (thermal treatment, pH of foods and microwaves), so three factorial experiments was implemented to find out the Stability as following: 100C° - 121C° - Microwaves [1150W] for 30-15-5 Min., respectively, under three levels of pH for each treatment 9.5 - 7.0 - 4.5 . It was found the high stability of Glycyrrhizin under 100C° - 121C° treatments under three levels of pH, as well as a significant increase in concentration at pH 9.5 - 4.5 at a temperature of 100C°. While the microwave treatment caused a significant decrease of Glycyrrhizin.**

**Key words: Glycyrrhizin, thermal treatments, sweetness, stability, microwaves.**

## المقدمة

ينتمي نبات عرق السوس الى العائلة البقولية (Leguminosae) واسمه *العلمي Glycyrrhiza glabra L.*، اما اسمه الانكليزي فهو Licorice أو Liquorice، ويعد من النباتات المهمة على مستوى الطبي والاقتصادي كونه غنيا بالمركبات الحيوية (بروتينات، كاروهيدرات، فلافونويدات، قلويدات) والفيتامينات والمعادن، وتعد مناطق البحر الابيض المتوسط واسيا الصغرى وتركستان شرقا الى اسبانيا غربا الموطن الاصلية للنبات، ويعد هذا النبات في العراق من الادغال التي تنمو في الحقول والبساتين وضفاف الانهار وبين المزروعات، وبكثر تواجده في الموصل والسهل الرسوبي الشرقي والاوسط ومنطقة المستنقعات وراوندوز(2). توجد اصناف عدة من هذا النبات واهمها تجاريا ثلاث انواع هي عرق السوس الاسباني (Spansh Liq.) والروسي (Russian Liq.) والفارسي (Persian Liq.) (8).

ويحتوي عرق السوس على الكثير من المركبات الكيميائية النباتية (phytochemicals) والتي يمكن تصنيفها الى سبعة مجاميع رئيسية هي مركبات (triterpenoid– glycosides) ومركبات (Isoflavones & Flavonoids) ومركبات (Coumarins) والفيتامينات (Vitamins) والعناصر المعدنية (Minerals) وهرمونات نباتية شبيهة بالـ estrogen و progesterone (2؛ 8؛ 17). و مركبات اخرى مثل احماض امينية وبروتينات ولكنين وصبغات صفراء وسكريات (كلكوز، سكروز، فركتوز، مانيتول والمالتوز(2؛ 8؛ 19). ويدخل في العديد من الاستعمالات مثل استعمالات غذائية كعنصر يضيف نكهة للاغذية، ويدخل في صناعة العلكة والحلويات والسكاير وانواع التبوغ ولزيادة الرغوة في صناعة البيرة وكشراب مرطب في العراق والاستعمالات الطبية كمقشع وملين ولتقليل من مرارة بعض الادوية وتحليتها ومرطب لجلد ومشجع للهضم ومحفز للشهية وضد الامراض الفايروسية كالتهاب الكبد الفايروسي وانخفاض السكر وغيرها(2؛ 5؛ 8). وبعض الاستعمالات الزراعية: نظراً لاحتواءه على مواد شبيهة او تسلك سلوك منظمات النمو النباتية كالجبرلينات (1؛ 6).

ولاهمية محتوى هذا النبات من الكليسيرزين الذي يعد المركب الرئيس في الجذور والموجود بشكل مزيج من املاح البوتاسيوم والكالسيوم للحامض glycyrrhizin اجريت عدة بحوث للاستفاده منه ولاسيما على مستوى الغذائي باعتباره مادة مثيرة للطعم الحلو المتميز بحلاوته التي تتراوح من 50–100 مرة اعلى من حلاوة السكروز(7)، وهي احد الصفات

الهامة الواجب توفرها في المحلى المثالي (المحلى البديل) فظلاً عن كونه عديم اللون وذو رائحة مقبولة وغير مضر للاسنان وذائبة بالماء وثابتة تجاه الظروف الحامضية والقاعدية وثباتها تجاه مدى واسع من درجات الحرارة، ومن المهم جدا ثباتها العالي عند الخزن لضمان اطالة العمر الخزني للمنتوج النهائي (13).

## المواد وطرائق العمل

**جذور عرق السوس:**

تم جني نبات عرق السوس (صنف الفارسي) المستخدم في البحث من منطقة طوي في الرمادي من مناطق محاذية لنهر الفرات في فترة اكتمال نمو النبات وتم فصل الجذور عن السيقان والاوراق وتركت تحت اشعة الشمس لعدة اشهر لغرض التجفيف.

**تهيئة مسحوق جذور عرق السوس:**

تم تقطيع جذور عرق السوس بآلة مناسبة ثم جرشت بشكل شرائح وبطول 0.75 سم تقريباً وذلك لتسهيل عملية الطحن. جرى الطحن باستخدام مطحنة كهربائية ثم نخلت باستخدام منخل (mesh 60/250 µm) لزيادة المساحة السطحية ولتحقيق استخلاص كفوء قدر الامكان وبعدها حفظت في قنينة زجاجية محكمة.

اجريت هذه الدراسة للوقوف على مدى ثباتية الكليسيرزين تجاه المعملات التصنيعية المختلفة خصوصاً المعاملات الحرارية المعتدلة مثل البسترة والمتطرفة مثل التعقيم والموجات القصيرة microwave مع اخذ بعين الاهتمام الرقم الهايدروجيني pH للوسط الغذائي وذلك باستخدام ثلاث مستويات من الرقم الهايدروجيني 4.5- 7.0- 9.5.

اجريت هذه الدراسة بثلاث معاملات حرارية الشائع استخدامها في التصنيع الاغذية وعند ثلاث مستويات من الرقم الهايدروجيني, كما في (الجدول، 1)

**الجدول (1)**: المعاملات حرارية الشائع استخدامها في التصنيع الاغذية وبثلاث مستويات من الرقم الهايدروجيني.

| 9.5 | 7.0 | 4.5 | pH / Temp.>….,K >. |
|---|---|---|---|
| B-9.5-100 | B-7-100 | B-4.5-100 | 100C° 30 min. |
| B-9.5-121 | B-7-121 | B-4.5-121 | 121C° 15 min. |
| B-9.5- Micro. | B-7.0- Micro. | B-4.5- Micro. | Microwave (1150W) 5 min. |

**استخلاص الكليسيريزين:**

**طريقة الاستخلاص:**

أ- اضيفة 10 غم من مسحوق جذور عرق السوس الى 500 مل مذيب [ماء:ايثانول].

ب- ترك المحلول مدة 24 ساعة (تنقيع) ثم مزج باستخدام Stirre درجة حرارة 50C° مدة 1ساعة.

ج- ثم رشحت باستخدام ورق ترشيح .NO.1 Wtm (15) بعدها قسم مستخلص جذور عرق السوس الى تسعة معاملات، 100 مل لكل معاملة اما تعديل pH تحقق باستخدام محاليل من HCl و NaOH وصولا الى ثلاث مستويات من الرقم الهايدروجيني – 9.5 4.5 – 7.0 ولكل مستوى عومل بدرجتين حرارية 100C° و 121C° ولمدة 30 دقيقة و 15 دقيقة على التوالي، اما بالنسبة للموجات القصيرة فكان مقدار الجرعة 1150W لمدة 5 دقائق لكل مستوى من pH.

**تشخيص وتقدير GA بتقنية HPLC:**

تم تقدير الكليسيريزين بتقنية HPLC في مختبرات مركز بحوث السوق وحماية المستهلك حسب ماذكرها (15) وذلك بوزن 5 ملغم من كل مستخلص ثم اذيبت في 10 مل محلول [ 7:3/ ماء: ميثانول v/v ] وكان الطور المتحرك المستخدم في عملية الفصل [

350:150:5/ حامض الخليك: ماء: ميثانول v/v/v ]. اجريت عملية ترشيح للنماذج باستخدام Cellulose acetate membrane filter ذات حجم مسام 0.45 µm وبقطر 25 mm، بعدها حقن 50 µl من المحلول القياسي للكليسيرزين بتركيز 30 µg/ml ومن بعدها حقن 50 µl من كل مستخلص على التوالي في عمود HPLC وذلك باستخدام FLC (Fast Liquid Chromatographic , column C18, 5 µm ذو الابعاد 4.6 mm cm I.D 25، وبمعدل جريان بلغ 1.0 مل/دقيقة وكانت درجة حرارة الفصل 50 C°، وشخصت المنحنيات الخاصة بـ GA باستخدام الاشعة فوق البنفسجية عندة طول موجي 252 nm. ان تركيز glycyrrhizic acid لكل مستخلص قدر كميا ونوعيا عن طرق مقارنة المنحنى GA لكل مستخلص مع المنحنى القياسي وزمن الاحتجاز على التوالي، وحساب التركيز كما يأتي:

$$\text{تركيز GA µg/ml} = \frac{\text{مساحة منحنى النموذج}}{\text{مساحة منحنى القياسي}} \times \text{تركيز المرئب القياسي} \times \text{معامل التخفيف}$$

## النتائج والمناقشة

**دراسة تأثير المعاملة الحرارية ( 100C° )على ثبات الكليسيريزين:**

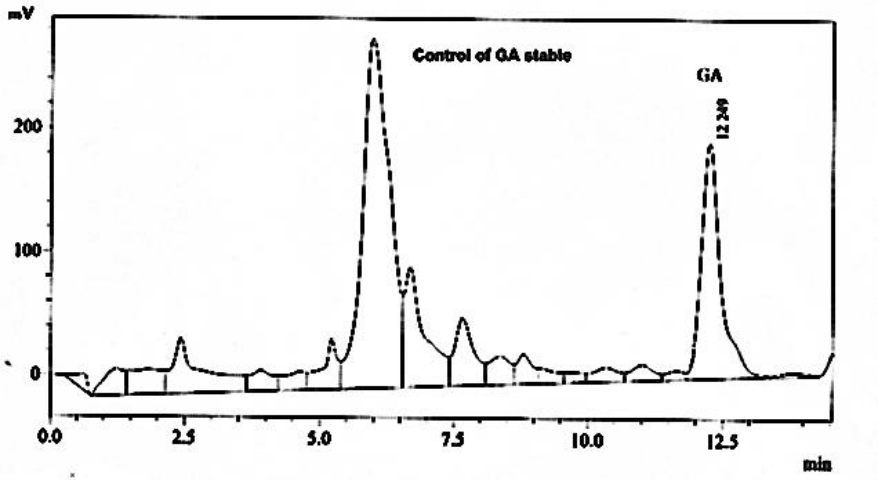
توضح (الاشكال، 2، 3، 4، 5، 6) مخططات فصل الكليسيرزين من جذور السوس بتقنية HPLC لخمسة نماذج [ محلول السيطرة,100C°-B-7.0 , -B-,9.5 , 100C° 100C°, -B-4.5 الأنموذج القياسي] على التوالي وقد اعتمد في حساب التركيز الكليسيرزين على اساس وقت الاحتجاز ومساحة المنحنى مقارنتة مع وقت ومساحة المنحنى القياسي حسب ما ذكره (15).

يبين (الجدول، 2) الثباتية العالية للكليسيرزين عند المعاملة الحرارية 100C° لمدة 30 دقيقة وهذا يتفق مع ماذكره(13). اعطت المعاملة الحرارية 100C° عند الرقم هايدروجيني 9.5 زيادة واضحة في تركيز الكليسيرزين والتي بلغت 4.23% مقارنةً مع تركيز المرئب الكليسيرزين في محلول السيطرة البالغ 3.49% ويمكن اعتماد هذه الزيادة دليلا اضافيا على ان الرقم الهايدروجيني 9.5 ينتج عنه تكون ملح الصوديودم لحامض

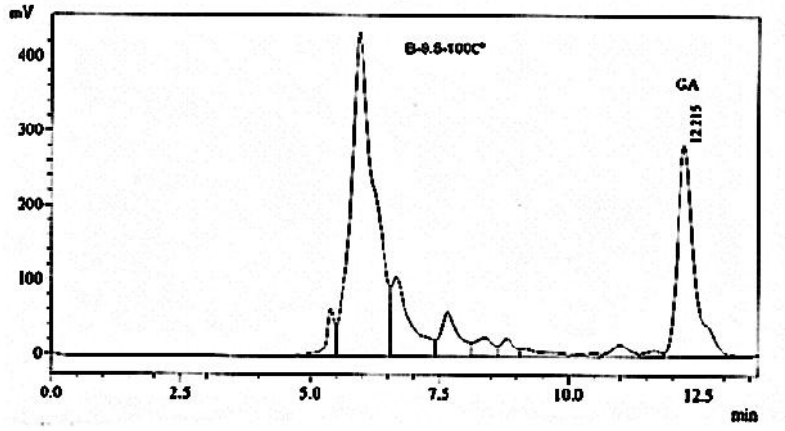
الكليسيرزين بعد استخدام هيدروكسيد الصوديوم كمحاولة لرفع الرقم الهايدروجيني(9)، مما يؤدي إلى زيادة في ذوبان الكليسيرزين لطبيعة عنصر الصوديوم المحب للماء (11) اما الرقم الهايدروجيني 4.5 فسبب انخفاضاً طفيفاً اذ بلغ ترئيز الكليسيرزين 2.90% نتيجة حصول كسر جزئي للاصرة الكلايكوسيدية للمركب الكليسيرزين متأثرة بالحامض والحرارة (18).

**جدول (2):** نتائج التحليل الكروماتوكرافي HPLC لدراسة تأثير المعاملة الحرارية (100C°) على ثبات GA.

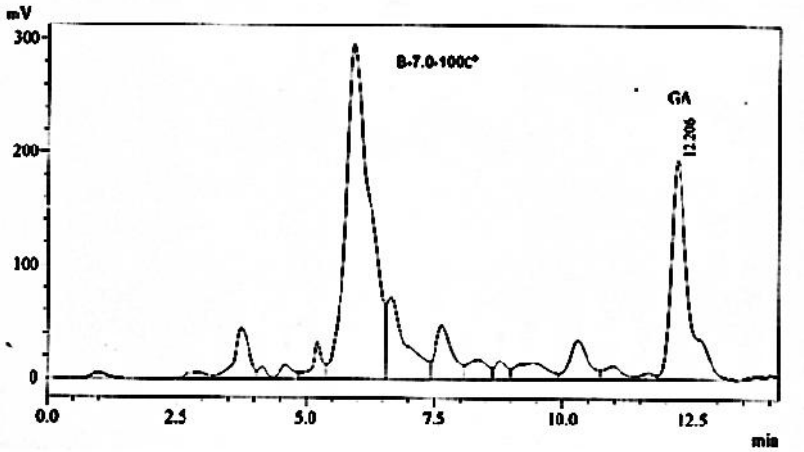
| رمز المعاملة | | المركب | ترئيزالكليسيرزين (%) على اساس الوزن الرطب |
|---|---|---|---|
| 0 | Standard | GA | - |
| 1 | B-4.5-100C° | GA | 2.90 |
| 2 | B-7.0-100C° | GA | 3.04 |
| 3 | B-9.5-100C° | GA | 4.23 |
| 10 | Control | GA | 3.49 |



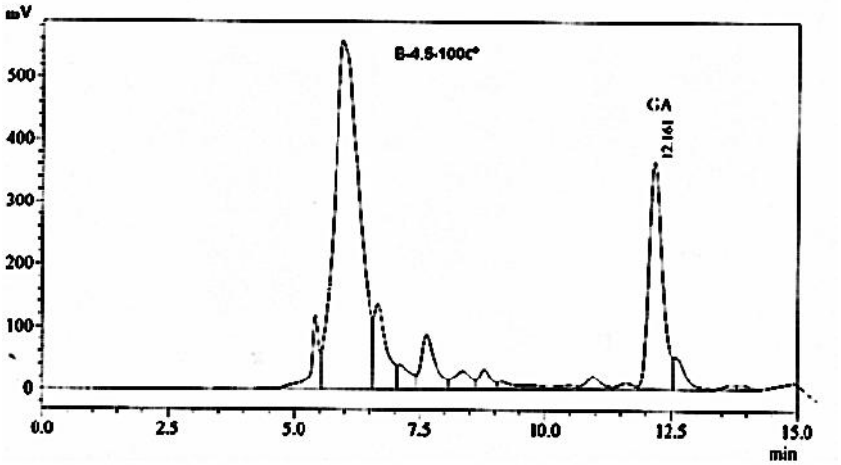

**شكل (2):** كروماتوكرافي HPLC لمحلول السيطرة.



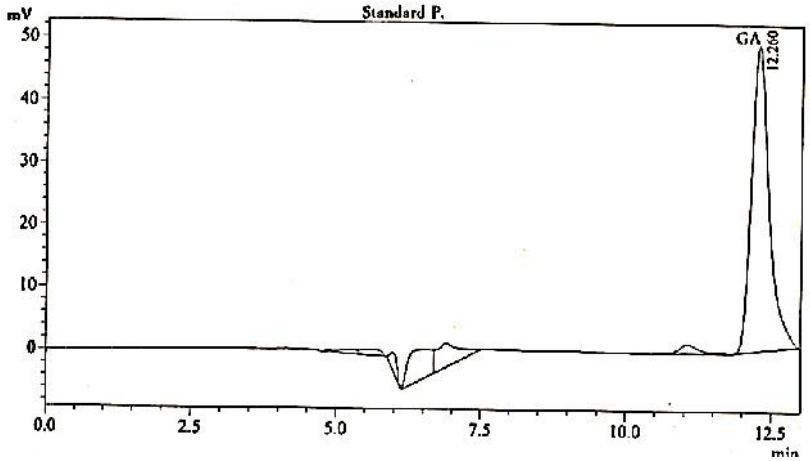

**شكل (3):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة °B-9.5-100C.




**شكل (4):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة .°B-7.0-100C.




**شكل (5)**: كروماتوكرافي HPLC للمعاملة °B-4.5-100C.




**شكل (6)**: كروماتوكرافي HPLC للانموذج القياسي.

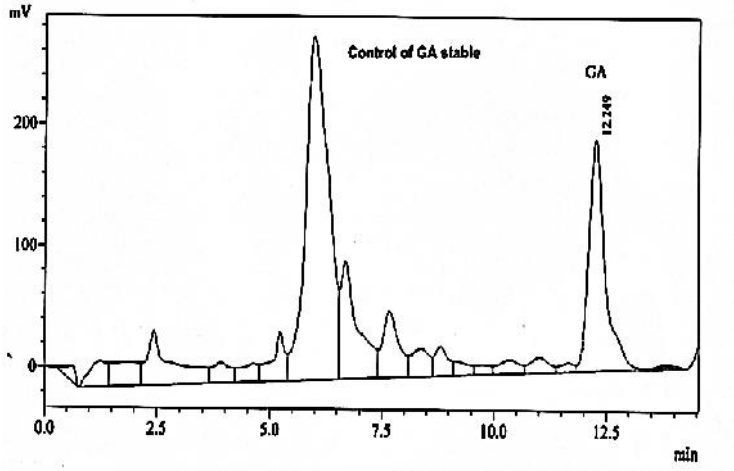
**دراسة تأثير المعاملة الحرارية (°C 121) على ثبات الكليسيريزين:**

(توضح الاشكال، 7، 8، 9، 10) مخططات فصل الكليسيريزين من جذور السوس بتقنية HPLC لخمسة نماذج [محلول السيطرة ,°121C ، B-7.0-121C° ,121C° ، B-9.5- B- 4.5-121C° على التوالي].

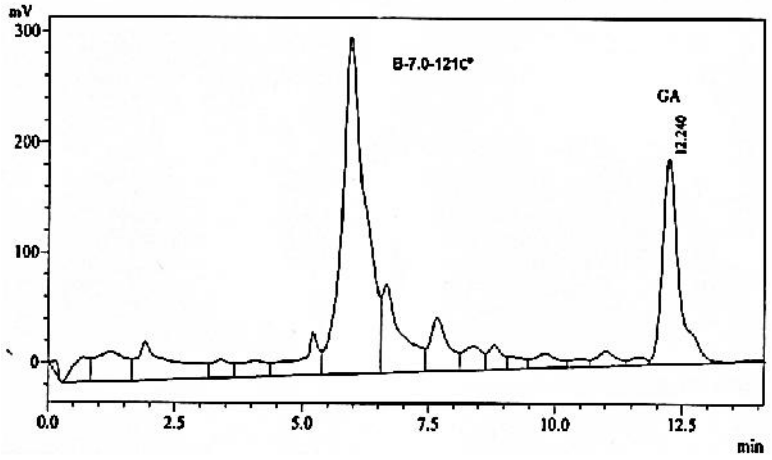
يبين (الجدول، 3) الثباتية لمركب الكليسيريزين عند المعاملة الحرارية 121 °C لمدة 15 دقيقة عند الرقم الهايدروجيني 7.0 و 9.5 لمحلول الاستخلاص B-7.0-121C° و B-9.5-121C° والبالغ تركيز الكليسيريزين فيهما 2.90 % و 3.09% على التوالي مقارنةً مع تركيز المركب الكليسيريزين في محلول السيطرة والبالغ 3.49% في حين سبب الرقم الهايدروجيني 4.5 عند المعاملة الحرارية نفسها انخفاضاً طفيفاً في تركيز الكليسيريزين، وعلى الرغم من وجود عنصر الصوديوم في المعاملة B-9.5-121C° فلم يسبب ذلك زيادة في تركيز الكليسيريزين بسبب التأثر الواضح للاصرة الكلايكوسيدية الرابطة بين الجزء السكري واللاسكري للمركب الكليسيريزين بدرجة الحرارة العالية 121 °C ولاسيما المعاملة عند الرقم الهايدروجين 4.5 (18).

**جدول (3):** نتائج التحليل الكروماتوكرافي HPLC لدراسة تأثير المعاملة الحرارية °121C على ثبات GA.

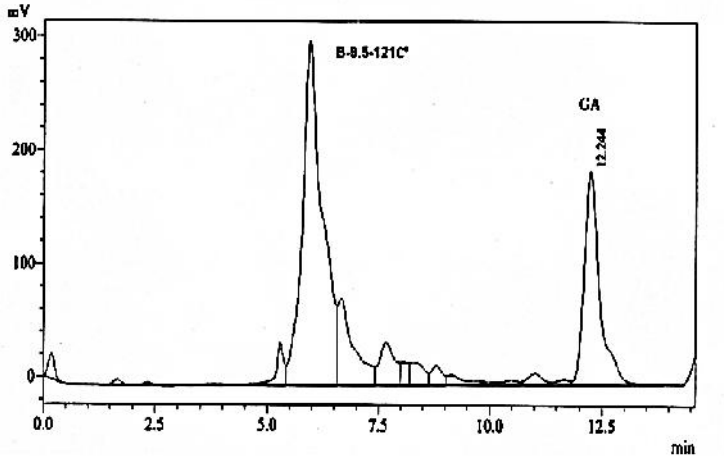
| رمز المعاملة | | المركب | تركيزالكليسيريزين (%) على اساس الوزن الرطب |
|---|---|---|---|
| 0 | Standard | GA | - |
| 4 | B-4.5-121C° | GA | 2.47 |
| 5 | B-7.0-121C° | GA | 2.90 |
| 6 | B-9.5-121C° | GA | 3.09 |
| 10 | Control | GA | 3.49 |



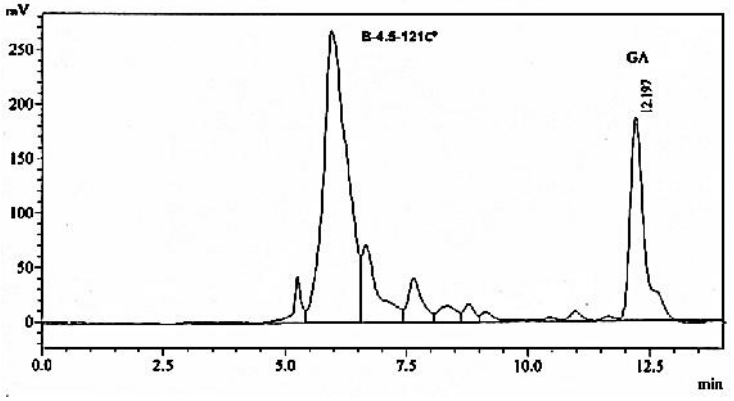

**شكل (7):** كروماتوكرافي HPLC لمحلول السيطرة.




**شكل (8):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة .B-7.0-121C°.




**شكل (9):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة .°B-9.5-121C.




**شكل (10):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة .°B-4.5-121C.

**دراسة تأثير المعاملة الحرارية (الموجات الدقيقة) على ثبات الكليسيريزين:**

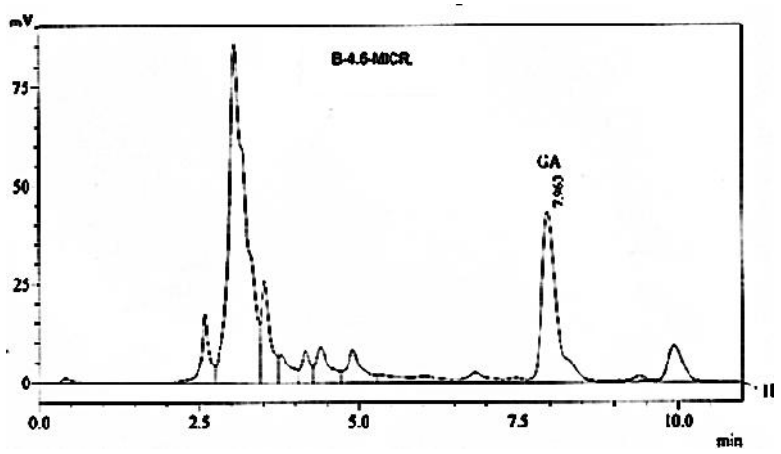
توضح (الاشكال، 11، 12، 13، 14) مخططات فصل الكليسيريزين من جذور السوس بتقنية HPLC لخمسة نماذج [B-4.5-MICR. , B-9.5-MICR. ,, B-7.0-MICR. , محلول السيطرة ، على التوالي] .

يوضح (الجدول، 4) التأثير الواضح للموجات القصيرة على خفض تركيز مركب الكليسيريزين وقد اشارت البحوث الى تأثير الموجات القصيرة في تحطيم الجزيئات الحيوية

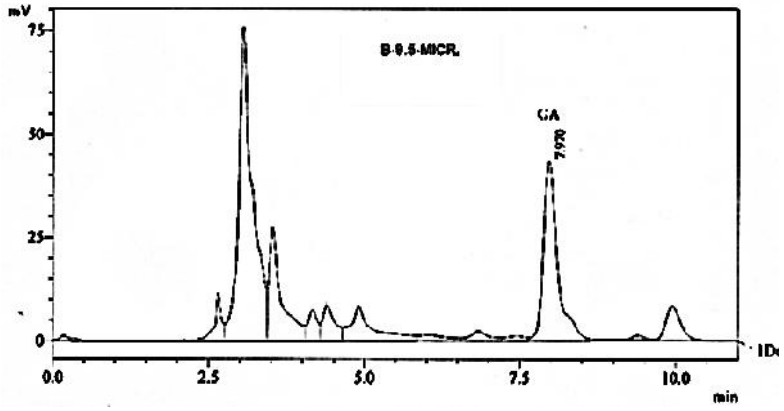
يكون من خلال تسببها لدوران الجزيئات القطبية بملايين المرات في الثانية الواحدة وهذا الفعل هو الذي يوفر الطاقة الحرارية العالية عند التسخين وفي هذه الاثناء يحدث ضرر في الجزيئات الحيوية المحيطة المتمثل بالتحطيم او التشوه الجزيئي (4).

**جدول (4):** نتائج التحليل الكروماتوكرافي HPLC لدراسة تأثير المعاملة الموجات الدقيقة (MICR.) على ثبات GA.

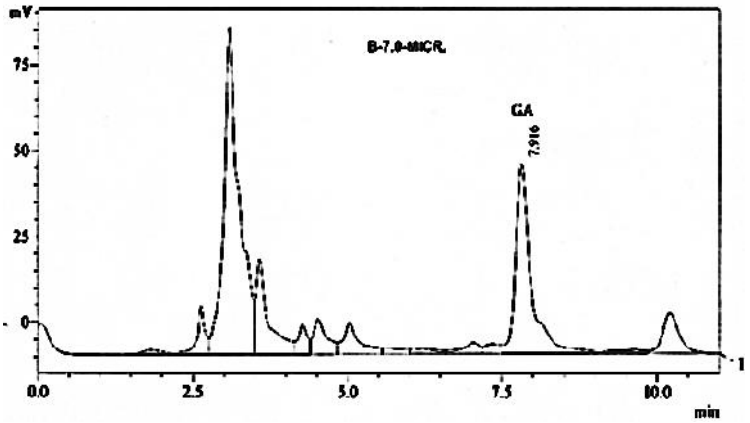
| رمز المعاملة | | المركب | ترسيزالكليسيريزين (%) على اساس الوزن الرطب |
|---|---|---|---|
| Standard | 0 | GA | - |
| B-4.5-MICR. | 7 | GA | 0.90 |
| B-7.0-MICR. | 8 | GA | 1.19 |
| B-9.5-MICR. | 9 | GA | 0.90 |
| Control | 10 | GA | 3..49 |



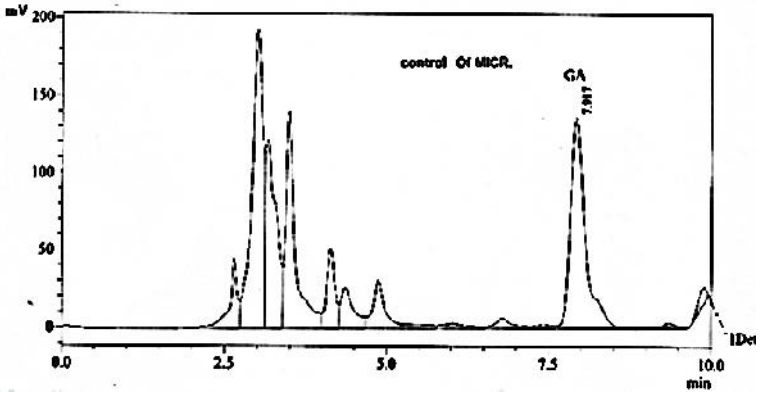

**شكل (11):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة B-4.5-MICR.




**شكل (12):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة .B-9.5-MICR.

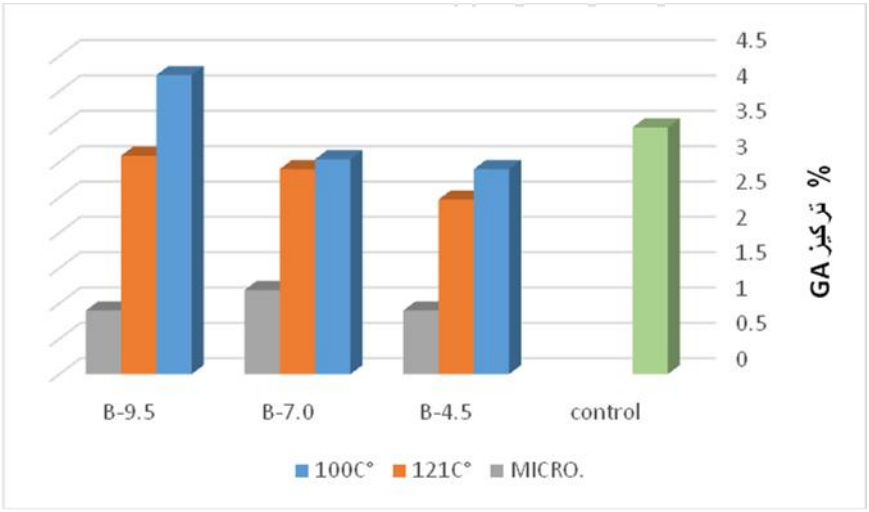



**شكل (13):** كروماتوكرافي HPLC للمعاملة .B-7.0-MICR.




**شكل (14):** كروماتوكرافي HPLC لمحلول السيطرة.

يلخص (الشكل، 15) نتائج المعاملات الحرارية الثلاثة مبيناً الثباتية العالية للكليسيرزين عند المعاملة الحرارية 100 °C و 121 °C مع انخفاض طفيف في الترئيز عند مستوى pH 4.5 في درجة حرارة 121 °C وسجلت المعاملة الحرارية 100°C زيادة واضحة في الترئيز عند مستوى pH 9.5، في حين سببت معاملة الموجات القصيرة انخفاضاً واضحاً في ترئيز مرئب الكليسيرزين.




**شكل (15):** ترئيز الكليسيرزين (%) في محلول الاستخلاص الخام تحت تأثير ثلاث معاملات حرارية (100C° -121C° -Microwave) بثلاثة مستويات من الرقم الهايدروجيني 9.5- 7.0- 4.5 لكل معاملة حرارية.

**الاستنتاج:**

يعد الكليسيرزين مرئباً ثابتاً حرارياً تجاه المعاملة الحرارية 100C° وعند ثلاثة مستويات من الرقم الهايدروجيني في حين أدت المعامله الحرارية 121C° إلى انخفاض طفيف في ترئيز الكليسيرزين على الرغم من ارتفاع درجة الحرارة وتبين اخيرا عدم ثباتية مرئب الكليسيرزين تجاه معاملة الموجات القصيرة.

## المصادر


1. الشمري، ماجدة عبد الكاظم سالم. (2003). تأثير مستخلصي بذور وكوالح الذرة الصفراء وجذور عرق السوس في نمو الاجزاء النباتية للترويز *Poncirus trifoliateL.* المزروعة خارج الجسم الحي. *Citrus x Raf* Osbeck *sinensisL.* رسالة ماجستير، كلية الزراعة، جامعة بغداد، العراق.
2. مجيد، سامي هاشم ومحمود، مهند جميل. (1988). النباتات والاعشاب العراقية بين الطب الشعبي والبحث العلامي. الطبعة الاولى، مجلس البحث العلمي، مركز بحوث علوم الحياة، قسم العقاقير وتقييم الادوية، العراق.
3. Afreen, F.; Zobayed, S. and Kozai, T. (2005). Spectral quality and UV-B stress stimulate glycyrrhizin concentration of Glycyrrhiza uralensisin hydroponic and pot system. Plant Physiol Biochem 43: 1074–1081.
4. Anthony, W. and Lawrence, N. (1995). The Hidden Hazards Of Microwave Cooking. Health Science Journal. at 3(2): 43.
5. Balakrishna, A. (2006). Ayurveda: Its Principles & Philosophies. New Delhi, India: Divya prakashan. p. 206.
6. Bonham, M.; Arnold, H.; Montgomery, B. and Nelson, P. S. (2002). Molecular effects of the herbal compound PC-SPES. Identification of activity pathways in prostate carcinoma. Cancer Research, 62: 3920-3924.
7. Chaplin, M. (2012). Water and Microwaves. *Water Structure and Science*. London South Bank University. 4.
8. Evans, W. C. (1999). Trease and Evans 'Pharmacognosy. The Science and Practice of Herbal Medicine 14 ed..
9. Gatti, M.; Tokatly, I.; Rubio, A. (2010). "Sodium: A Charge-Transfer Insulator at High Pressures". Physical Review Letters 104 (21): 216–404.
10. Leyden, J.; Shergill, B.; Micali, G.; Downie, J. and Wallo, W. (2011). Natural options for the management of hyperpigmentation. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 25 (10): 1140–5.
11. Lide, D. R. (2005). CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.). Boca Raton (FL): CRC Press. ISBN 0-8493-0486-5.

**12.** Liu, H. M.; Sugimoto, N.; Akiyama, T. and Maitani, T. (2000). Constituents and their sweetness of food additive enzymatically modified licorice extract. *J Agric Food Chem*48: 6044–6047.

**13.** Lyn O. N. (2012)**.** Alternative sweeteners 4th edition, Revised and Expanded. (book). biochem bv. Gorinchem, Netherlands *Copyright ® by Marcel Dekker, Inc.*

**14.** Marjan NA. and Hossein H. (2008). Department of Pharmacology, Faculty of Medicine, Qazvin University of Medical Sciences. Review of Pharmacological Effects of Glycyrrhizasp. and its Bioactive Compounds, Qazvin, IR Iran.709-710.

**15.** Minglei, T.; Hongyuan, Y. and Kyung H. R. (2008). *International Journal of Molecular Sciences* Int. J. Mol. Sci. 2008, 9, 571-577.

**16.** Nour, M. G.; Ail, N. H. and Shabana, M. (1978). Chemical Modification Of Glycyrrhizinic Acid As A route to new bioactive compounds for medicine Egypt. J. Pharm. Sci., 17, 283.

**17.** Sovak, M.; Seligson, A. L.; Konas, M.; Hajduch, M.; Dolezal, M.; Machala, M. and Nagourney, R. (2002). Herbal composition PC-SPES for management of prostate cancer: Identification of active principles. J. of the National Cancer Institute, 94 (17): 1275-1280.

**18.** Wang, Y. H.; Lili1, C.-hung.; Shuennren, C.; Musheng, L.; Puping, Y. U. and Guoping, C. (2012). College of *Biology and Enviornmental Engineering*, Zhejiang Shuren University, P. R. China; Hangzhou 310015.

**19.** Williamson EM. 2003. Liquorice. In Potter's Cyclopedia of Herbal Medicines. C W Daniels: Saffron Walden, UK, 269–271**.**