تقييم فعالية مستخلصات بذور العنب وقشور البرتقال وقشور الرمان في تحسين الاستقرار التأكسدي لزيت دوار الشمس

ياسر العنزي[1]*، جمال الكرك[2] ، ثناء شهاب[3]

[1]طالب دراسات عليا (ماجستير)، كلية الهندسة الزراعية، جامعة الفرات، دير الزور، سورية.
[2] أستاذ في قسم علوم الاغذية، كلية الهندسة الزراعية، جامعة الفرات، دير الزور، سورية jamalkarak2025@gmail.com.
[3] مدرس في قسم علوم الاغذية، كلية الهندسة الزراعية، جامعة الفرات، دير الزور، سورية. thanashehab@alfuratuniv.edu.sy
(*) الباحث المراسل Yasser.al@alfuratuniv.edu.sy

الملخص

يهدف البحث إلى تقييم فعالية المستخلصات النباتية لبذور العنب وقشور البرتقال وقشور الرمان بتراكيز (200، 600، و1000 PPM) في تحسين استقرار زيت دوار الشمس المخزن على درجة حرارة 40مْ لمدة أربعة أشهر، واستُخدمت مؤشرات رقم البيروكسيد (PV) ونسبة الأحماض الدهنية الحرة (FFA%) والرقم اليودي (IV) لتقييم فعالية هذه المستخلصات مقارنة مع مضاد الأكسدة الصناعي BHT بتركيز 200 PPM ومقارنتها مع عينة الشاهد الخالية من مضادات الأكسدة، ضمن تجربة عاملية بثلاث عوامل. أظهرت المستخلصات النباتية فعالية جيدة في حفظ الزيت مقارنة مع BHT وخاصة عند استخدامها بتراكيز عالية وكان أكثرها كفاءة مستخلص بذور العنب، تلاه مستخلص قشور الرمان، ثم مستخلص قشور البرتقال، على الترتيب. عند إضافة المستخلصات النباتية للزيت بتركيز 1000 PPM، سجلت القيم التالية في نهاية مدة التخزين: رقم البيروكسيد (18.2، 16.2، و11.52 meq O_2/kg)، نسبة الأحماض الدهنية الحرة (2.2، 1.8، و1.56%)، الرقم اليودي (110، 113.3، و114 g I_2/100g)، وذلك لكل من قشور البرتقال، قشور الرمان وبذور العنب على الترتيب. أما عينة الزيت المحتوية على BHT فقد سجلت القيم (13.7 meq O_2/kg ، 1.4%، و111 g I_2/100g)، في حين سجلت عينة الشاهد القيم (98.2 meq O_2/kg، 8.4%، و90 g I_2/100g)، وذلك لكل من رقم البيروكسيد ونسبة الأحماض الدهنية الحرة والرقم اليودي على الترتيب. بينت النتائج تفوق مستخلص بذور العنب بتركيز 1000 PPM معنوياً على مضاد الاكسدة الصناعي BHT. وتؤكد هذه النتائج إمكانية استخدام مضادات الأكسدة النباتية كبدائل لمضادات الأكسدة الصناعية لتحسين الاستقرار التأكسدي لزيت دوار الشمس.

الكلمات المفتاحية: مستخلص بذور العنب، مستخلص قشور البرتقال، مستخلص قشور الرمان، زيت دوار الشمس، مؤشرات كيميائية.

ورد للنشر بتاريخ : 8/ 9 / 2026

قبل للنشر بتاريخ : 18/ 10 / 2026

© 2026 المؤلف (المؤلفون). هذا المقال منشور بنظام الوصول المفتوح بموجب ترخيص CC BY-NC-SA 4

Evaluating the Efficacy of Grape Seed, Orange Peel, and Pomegranate Peel Extracts in Improving the Oxidative Stability of Sunflower Oil

Yasser Issa Al-Anzi[*1], Jamal Kark [2], Thanaa Shihab [3]

[1]Master's student, Department of Food Science, Faculty of Agricultural Engineering, AL-Furat University, Deir ez.-zor Syria.
[2] Professor, Department of Food Science, Faculty of Agricultural Engineering, AL-Furat University, Deir ez.-zor, Syria.jamalkarak2025@gmail.com.
[3] Teacher, Department of Food Science, Faculty of Agricultural Engineering, AL-Furat University, Deir ez.-zor Syria. .thanashehab@alfuratuniv.edu.sy
(*) Corresponding author Yasser.al@alfuratuniv.edu.sy

Abstract

This research aims to evaluate the efficacy of plant extracts from grape seeds, orange peels, and pomegranate peels at concentrations of 200, 600, and 1000 ppm in improving the stability of sunflower oil stored at 40°C for four months. A factorial experiment with three factors was conducted, utilizing peroxide value (PV), free fatty acid percentage (%FFA), and iodine value (IV) to assess the efficacy of these extracts compared to the synthetic antioxidant BHT at 200 ppm and an antioxidant-free control sample. The plant extracts demonstrated good oil preservation efficiency compared to BHT, particularly at high concentrations. Grape seed extract was found to be the most efficient, followed by pomegranate peel extract, and then orange peel extract, respectively. Upon adding the plant extracts to the oil at 1000 ppm, the following values were recorded at the end of the storage period: peroxide value (18.2, 16.2, and 11.52 meq O_2/kg), free fatty acid percentage (2.2%, 1.8%, and 1.56%), and iodine value (110, 113.3, and 114 g I_2/100g) for orange peel, pomegranate peel, and grape seed, respectively. Meanwhile, the oil sample containing BHT recorded values of 13.7 meq O_2/kg, 1.4%, and 111 g I_2/100g, whereas the control sample recorded 98.2 meq O_2/kg, 8.4%, and 90 g I_2/100g for peroxide value, free fatty acid percentage, and iodine value, respectively. The results indicated that the grape seed extract at 1000 ppm significantly outperformed the synthetic antioxidant BHT. These findings confirm the potential of utilizing plant-derived antioxidants as alternatives to synthetic ones to enhance the oxidative stability of sunflower oil.

Keywords: Grape seed extract, Orange peel extract, Pomegranate peel extract, Sunflower oil, Chemical indices.

Received: 8/9 /2026
Accepted: 18/ 10/2026

© 2026 Author(s). This article is licensed under CC BY-NC-SA 4.0 Open Access License.

1. المقدمة:

يعد زيت دوار الشمس من أهم الزيوت النباتية انتشاراً في سورية، بسبب خواصه الحسية المناسبة للطهي، ويأتي في المرتبة الرابعة عالمياً من حيث الإنتاج بعد زيت النخيل وزيت فول الصويا وزيت اللفت (FAO, 2024)، كما يُصنّف ضمن أبرز الزيوت النباتية في النظام الغذائي البشري، نظراً لقيمته الغذائية العالية، حيث يحتوي على كميات كبيرة من الفيتامينات والمعادن والتوكوفيرولات (Skoric *et al*., 2008). اكتسب زيت عباد الشمس أهميةً بفضل محتواه المرتفع من حمضي الأوليك واللينوليك، اللذين قد يساعدان في خفض مستويات الكوليسترول، مما يؤدي بدوره إلى تقليل مخاطر الإصابة بأمراض القلب (Chowdhury *et al*., 2007).

يحتوي زيت عباد الشمس على حوالي 59% من الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع (PUFA؛ حمض اللينوليك) و30% من الأحماض الدهنية أحادية عدم الإشباع (MUFA)؛ حمض الأوليك) (Normand *et al*., 2001). ونظراً لمحتواه العالي من الأحماض الدهنية متعددة عدم الإشباع، ورغم أهميته الغذائية يكون زيت عباد الشمس شديد القابلية للأكسدة الدهنية أكثر من بقية الزيوت الأخرى (Aladedunye and Przybylski, 2009).

تُعد أكسدة الزيوت والدهون سبباً رئيساً لتدهور جودة الغذاء، وتشكل تحدياً لكل من المصنّعين وعلماء الأغذية على حد سواء (Shahidi and Wanansundara, 2002). ويترتب على الأكسدة ظهور نكهات غير مرغوبة وفقدان للأحماض الأمينية الأساسية والفيتامينات الذائبة في الدهون وغيرها من المركبات النشطة حيوياً في الأنظمة الغذائية (Shahidi and Zhong, 2005).

وللحد من ظاهرة الأكسدة استخدمت في معامل الزيوت مضادات الاكسدة الصناعية مثل بوتيل هيدروكسي التولوين (BHT)، وثلاثي بوتيل هيدروكينون" (TBHQ) و بوتيل هيدروكسي الأنيسول" (BHA) والتي رغم كفاءتها وقلة تكلفتها افاد الباحثين بتأثيراتها السمية والمسرطنة (Xu et *al*., 2021).

وبالتالي تزايد الاعتماد على استخدام مضادات الأكسدة الطبيعية كمنهجية فعالة لمنع التزنخ في مختلف الزيوت الصالحة للأكل. وقد أثبتت العديد من المستخلصات النباتية نجاحها في إبطاء أكسدة الدهون في زيوت صالحة للأكل متنوعة، وذلك بفضل قدرتها العالية على مقاومة الأكسدة (Zhang *et al*., 2010) وتُعزى الخصائص المضادة للأكسدة فيها إلى محتواها العالي من مركبات البوليفينول (Lu and Foo, 2002; Revilla and Ryan, 2000).

تحتوي العديد من المنتجات الثانوية والمخلفات الناتجة عن الصناعات الزراعية والغذائية والتي تشكل نسبة (30%) من ثمار الفاكهة والخضروات المصنعة (Mahato *et al*., 2019) على مركبات البوليفينول التي يمكن استخدامها كمضادات أكسدة في الأغذية وكعوامل وقائية ضد بعض الأمراض (Ferrari and Torres, 2002). تشمل هذه المخلفات القشور والبذور والأوراق والجذور والتي يترتب على عدم التخلص منها تأثيرات بيئية، كما تتأثر الصناعات نفسها بذلك من الناحية الاقتصادية (Kapoor *et al*., 2020). اخترنا في هذا البحث ثلاثة أنواع من

المخلفات النباتية كمصادر لمضادات الأكسدة الطبيعية وهي: بذور العنب وقشور الرمان وقشور البرتقال، وذلك نظراً لوفرتها وقلة تكلفتها ولغناها بالمركبات الفعالة المضادة للأكسدة.

تُصنَّف بذور العنب ضمن المنتجات الثانوية لصناعتي عصير العنب والنبيذ، إلا أنه يمكن الاستفادة منها على النحو الأمثل في الصناعات الغذائية (Molva and Baysal, 2015)؛ إذ تتمتع بفوائد صحية عديدة نظراً لاحتوائها على البروتينات والألياف والزيوت والكربوهيدرات، البوليفينولات والفيتامينات والمعادن، كما أشار (Mayer *et al.*, 2008). ووفقاً لما ذكره Nawaz وآخرون (2006) تحتوي بذور العنب على كمية كبيرة من مضادات الأكسدة (مركبات البولي فينول) والتي تتراوح ما بين 60-70% من إجمالي كمية الفينولات الموجودة في الثمرة ويحتوي العصير على 10% أما القشور فتحتوي على 28%.

تشكل مركبات الفلافونويد الغالبية العظمى من البوليفينولات الموجودة في بذور العنب، وتشمل: الإبيكاتيشين (epicatechins)، والجالوكاتيشين (gallocatechins)، والإبيجالوكاتيشين (epigallocatechins)، وإبيكاتيشين-3-غالات (epicatechin-3-O-gallate)، ومونومرات الفلافان-3-أول (مثل الكاتيشين)، وحمض الغاليك، والبروسيانيدينات (سواء كانت ثنائية أو ثلاثية أو بوليمرية) (Prieur *et al.*, 1994). وتتمثل آلية النشاط المضاد للأكسدة لهذه المركبات في قدرتها على اقتناص الجذور الحرة، وربط المعادن، والعمل التآزري مع مضادات أكسدة أخرى (Negro *et al.*, 2003; Pastrana-Bonilla *et al.*, 2003).

تمتلك قشور البرتقال والتي تشكل حوالي خمس وزن الثمرة كميات كبيرة من المركبات المضادة للأكسدة تتمثل بالأحماض الفينولية مثل حمض الفيروليك، حمض الكافيك، وحمض الغاليك. التي يمكن استخلاصها واستخدامها كمضادات أكسدة طبيعية لمنع أكسدة بعض الأطعمة والتي تعمل بالتآزر (Synergistic effect) مع فلافونيدات الحمضيات (كالهسبيريدين) لمنع تفاعلات الأكسدة المتسلسلة في الزيوت النباتية، مما يفسر الفعالية العالية للمستخلص كمضاد أكسدة طبيعي بجانب الفلافونيدات، وتُوصف قشور البرتقال بأنها مصدر غني بالمركبات الفينولية الفريدة، وخاصة جليكوسيدات الفلافانون المميزة (وخاصة نارينجين، وهيسبيريدين، وناريروتين، ونيو هيسبيريدين) والتي يمكن استخدامها في تصميم أغذية وظيفية (Albishi *et al* ., 2013).

أما قشور الرمان فهي من أغنى المصادر الطبيعية بالمركبات الفينولية، كما أن نشاطها المضاد للأكسدة أعلى من نشاط الجزء القابل للأكل منها (Abid *et al.*, 2018). يتضمن المحتوى الفينولي لقشور الرمان كمية كبيرة من "البونيكالاجين" (punicalagin)، وهو نوع من "الإيلاجيتانين" (ellagitannin) الموجود بوفرة في هذه القشور وهي مضادات أكسدة قوية تساهم في منح القشور ألوانها الزاهية، وتحتوي على حمض الإيلاجيك (ellagic acid)، وهو مركب بولي فينولي يتميز بخصائص مضادة للأكسدة والالتهابات (Jalal *et al.*, 2018). ويوجد في قشور الرمان مركبات متنوعة من الأنثوسيانينات مثل الدلفينيدين والسيانيدين والبلارغونيدين (Siddiqui *et al.*, 2024). وتحتوي أيضاً على الفلافونولات المعروفة بتأثيراتها المضادة للأكسدة وبفوائدها الصحية (Hanafy *et al.*, 2021).

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم كفاءة المستخلصات الكحولية لكل من (بذور العنب، قشور البرتقال وقشور الرمان) كمضادات أكسدة طبيعية لتحسين الاستقرار التأكسدي لزيت دوار الشمس بالمقارنة مع مضاد الأكسدة الصناعي "BHT" بتركيزه المسموح به قانوناً (200 PPM).

2. مواد البحث وطرائقه:

تم تنفيذ التجربة في عام 2026م في مخابر قسم علوم الأغذية بكلية الهندسة الزراعية – جامعة الفرات، إذ تم الحصول على ثمار العنب الأحمر (الصنف الحلواني) *Vitis vinifera* L.، والبرتقال أبو صرة *Citrus aurantium* L.، والرمان الفرنسي (*Punica granatum* L.) من السوق المحلية في مدينة دير الزور، وتم تأمين زيت دوار الشمس المكرر والمعبأ حديثاً والخالي من مضادات الأكسدة الاصطناعية من أحد معامل الزيوت بمدينة حماة. غُسلت ثمار الفاكهة جيداً للتخلص من الأوساخ والأتربة العالقة ونشفت وبعد ذلك تم التقشير اليدوي لثمار البرتقال والرمان وهرس حبوب العنب وأخذت القشور والبذور الناتجة وجُففت باستخدام فرن تجفيف كهربائي ذو حمل حراري قسري من طراز (Binder GmbH، Germany) على درجة حرارة 50مْ لمدة يومين حتى ثبات الوزن، وذلك لضمان التخلص التام من الرطوبة وحماية مضادات الأكسدة الطبيعية من التفكك الحراري. وبعدها طُحنت بمطحنة كهربائية عالية السرعة مصنوعة من الفولاذ المقاوم للصدأ من طراز (MH-150)، التابعة لشركة (Moongianting Appliance Co., Ltd, China)، والتي تعمل بسرعة دوران تبلغ-28000-دورة في الدقيقة، ثم أُضيف الإيتانول المطلق الى البودرة الناتجة وبنسبة (10:1 v/w)، وبعدها وضع المزيج على جهاز رجاج مداري كهربائي من طراز (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Germany) عند درجة حرارة الغرفة طوال الليل لضمان الاستخلاص التام لمضادات الأكسدة الطبيعية.

فُصلت المستخلصات عن البقايا الصلبة عن طريق الترشيح باستخدام ورق ترشيح من نوع "واتمان رقم 1" (Whatman No.1). أُعيد استخلاص البقايا مرتين باستخدام المذيب نفسه وتحت الظروف ذاتها، ثم جُمعت المستخلصات الناتجة معاً. رُكِّزت جميع المستخلصات المجمّعة باستخدام جهاز تبخير دوار تحت التفريغ طراز (BÜCHI Rotavapor R-124، Germany).

أُضيف مستخلص بذور العنب ومستخلص قشور البرتقال ومستخلص قشور الرمان والمحتوية على مضادات الأكسدة كلاً على حدا وبتراكيز عدة (200، 600، 1000 PPM) إلى زيت دوار الشمس، وكذلك أُضيف مضاد الأكسدة الصناعي BHT بتركيز 200 PPM وهو الحد المسموح به قانونياً (Duh and Yen, 1997) لغرض المقارنة وجرى خلطها جيداً لبضع دقائق، لضمان التوزيع الكامل لمضادات الأكسدة في الزيت، إضافة إلى عينة زيت شاهد من زيت دوار الشمس (خالية من مضادات الأكسدة). وضعت جميع العينات في عبوات زجاجية نظيفة وكتيمة سعة 50مل محكمة الإغلاق، ودون وجود فراغ رأسي، بثلاث مكررات لكل معاملة، وحفظت في الظلام على درجة حرارة 40مْ لمدة أربعة أشهر، وقد جرى مراقبة التغيرات التأكسدية عليها في اليوم نفسه قبل التخزين ثم

تمَ متابعتها بشـكل دوري كل شـهر لمدة أربعة أشـهر، من خلال تقدير النسـبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة FFA%، ورقم البيروكسيدPV والرقم اليوديIV.

رقم البيروكسيد (PV):

يُعد رقم البيروكسـيد المقياس الأكثر شـيوعاً لتحديد مدى حدوث الأكسـدة الأولية (Primary Oxidation) في الزيوت النباتية ذات المحتوى العالي من الأحماض الدهنية غير المشبعة مثل زيت دوار الشمس. تقيس هذه القيمة تركيز البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات المتكونة خلال المراحل الأولية لأكسدة الدهون، وتُعد مؤشراً جيداً على نواتج الأكسـدة الأولية في الزيوت(McGinley, 1991)، ويُعبّر عن هذا الرقم بوحدة ملي مكافئ من الأكسـجين لكل كيلوغرام من الزيت أو الدهن$(meq\ O2_2/kg)$.

تم تقدير رقم البيروكسـيد وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية للزيوت (AOCS, 2003)، حيث وزن 5 غرام من المادة الدسمة ووضعت في أرلينة سعة 250 مل وذات غطاء زجاجي مصنفر، ثم أضيف إليها 30مل من مزيج حمض الخل والكلوروفورم ومزجت محتويات الأرلينة حتى تمام الذوبان. أضـــيف للمزيج بدقة 0.5 مل من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع بواسطة ماصة مع التحريك لمدة دقيقة واحدة، ثم أضيف إليها 30 مل من الماء المقطر المغلي والمبرّد حديثاً (من أجل إيقاف التفاعل). عويرت محتويات الأرلينة بمحلول ثيوســلفات الصـــوديوم (N 0.01) بإضافته ببطء مع التحريك الشديد حتى يتحول اللون إلى الأصفر الشاحب، ثم أضيف إليها 0.5 مل من محلول النشاء وتتابع المعايرة حتى اختفاء اللون الأزرق.

أُجريت تجربة الشاهد بالطريقة ذاتها ولكن دون وجود الزيت. وحُسب رقم البيروكسيد من المعادلة الآتية:

$$\text{رقم البيروكسيد } (meq\ O2_2/kg) = \frac{(1000 \times (V - V1) \times N}{\text{W}}$$

V: حجم محلول ثيوسلفات الصوديوم المستهلك في تجربة العينة.

$V1$: حجم محلول ثيوسلفات الصوديوم المستهلك في تجربة الشاهد.

N: عيارية محلول ثيوسلفات الصوديوم المستخدم.

W: وزن عينة الزيت (g).

النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة FFA%:

وتعرف بأنها الكتلة ب (g) من الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في 100 غرام من الزيت معبراً عنها بحمض الأوليك، ويحدث هذا الانفصـــال للأحماض الدهنية عن جزيء الغليســيرول نتيجة التحلل المائي للدهون الثلاثية (Hydrolytic Rancidity) بفعل الرطوبة، الحرارة، أو الإنزيمات المحللة للدهون (Lipases) وتُعد واحدة من المؤشرات المهمة لتزنخ الزيت (O'Keefe and Pike, 2010).

تعتمد الطريقة القياســـية لتقدير الأحماض الدهنية الحرة على المعايرة الحجمية التعادلية (Neutralization Titration) وذلك وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لكيميائي الزيوت (AOCS, 2017)، حيث يُوزن 10 غرام من الزيت في أرلينة ســـعة 250 مل ويضـــاف إليها 10 مل كحول إيتيلي تركيز95% و10 مل إيتر البترول وتخلط محتويات الأرلينة جيداً. عويرت محتويات الأرلينة بمحلول هيدروكسـيد الصـوديوم (N 0.1) بوجود فينول الفتالئين كمشـعر، وتنتهي المعايرة عندما يدوم اللون القرنفلي مدة 30 ثانية. حُسبت النسـبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة من العلاقة الآتية:

$$FFA(\%) = 0.282 \times V$$

V: حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المستهلك في المعايرة.

0.282: ثابت عددي (الوزن الجزيئي لحمض الأوليك مضروب بعيارية هيدروكسيد الصوديوم).

الرقم اليودي IV :

يعبر عن عدد غرامات اليود التي ترتبط مع 100 غرام من الزيت ($g\ I_2/100g$)، ويعتبر الرقم اليودي مهماً في الزيوت ويعبر عن درجة عدم تشبعها ويعين مدى قابليتها للأكسدة، ويُستخدم هذا المؤشر لتصـنيف الزيت ومعرفة مدى قابليته للتزنخ الأكسجيني أو للكشف عن غشه بالزيوت الأخرى.

تم تقدير الرقم اليودي لعينات زيت دوار الشـمس باسـتخدام طريقة هوبل (Hübl Method) الكلاسـيكية، وذلك باتباع الخطوات والمقادير الواردة في كتاب "تحليل الزيوت والدهون" لـ كاخية (2006)، حيث تم وزن 0.2 غرام من الزيت في دورق مخروطي سعة 500 مل وأضـيف إليه 15 مل من الكلورفورم مع التحريك حتى الذوبان. تمَ إجراء تجربة شـاهد في دورق مماثل بنفس الطريقة ولكن دون إضـافة زيت. أضـيف إلى كلا الدورقين (العينة، والشـاهد) 20 مل من محلول اليود الكحولي 5% (5 يود تذاب في 100 مل إيتانول 95%) و20 مل من محلول كلور الزئبق الثنائي 6% (6 غرام من كلور الزئبق تذاب في 100 مل إيتانول 95%)، ثم يُسد كل منهما بسدادة مناسبة ويترك لمدة ساعتين. بعد ذلك يوضـع في كل دورق 25 مل من محلول يود البوتاسيوم بتركيز 20% (20 مل يود بوتاسيوم تُذاب في 100 مل ماء مقطر)، ويحرك جيداً (لتكوين ثنائي كلور الزئبق)، ثم يوضـع في كل دورق 100 مل من الماء المقطر (لإيقاف التفاعل)، ويُعاير اليود فيهما بمحلول ثيوسـلفات الصـوديوم (N 0.1)، وعند تشـكل اللون الأصـفر الخفيف يضـاف 6 مل من محلول النشـاء، ثم تتم المعايرة بمحلول ثيوسـلفات الصـوديوم حتى زوال اللون الأزرق. تم حساب الرقم اليودي من العلاقة الآتية:

$$\text{الرقم اليودي } (g\ I2\ /100g) = \frac{1.269 \times (V1 - V)}{W}$$

V: حجم محلول ثيوسلفات الصوديوم (N 0.1) المستهلك في تجربة العينة.

$V1$: حجم محلول ثيوسلفات الصوديوم (N 0.1) المستهلك في تجربة الشاهد.

W: وزن عينة الزيت (g).

1.269 : معامل ثابت يتعلق بالوزن المكافىء لليود.

3. تصميم التجربة والتحليل الإحصائي:

نُفذت كتجربة عاملية وفق تصـــميم كامل العشـــوائية Completely Randomized Design (CRD) بثلاث عوامل (المسـتخلص النباتي × التركيز × مدة التخزين) وبواقع ثلاث مكررات. تم تحليل البيانات باسـتخدام برنامج GenStat ،V12) ومقارنة المتوســطات بطريقة Least Significant Difference (LSD) عند مســتوى معنوية 5%.

4. النتائج والمناقشة:

4. 1. نتائج تقدير رقم البيروكسيد (PV) لعينات الزيت خلال التخزين:

تُشير نتائج تقدير رقم البيروكسيد الواردة في الجدول (1) إلى وجود زيادة مستمرة في قيم البيروكسد مع تقدم زمن التخزين لجميع عينات الزيت المخزنة على درجة حرارة 40مْ بســبب غنى زيت دوار الشــمس بالأحماض الدهنية غير المشـبعة (Normand *et al*., 2001). وبسـبب تأثير درجة الحرارة مع تقدم زمن التخزين والتي تُسـرّع من تفاعلات الأكسدة، إذ يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة معدل تكوين الجذور الحرة، والبيروكسيدات وتسريع تحلل الأحماض الدهنية غير المشبعة (Tena *et al*., 2018). وبين Ayton وآخرون (2012) أن تخزين زيت الزيتون عند درجات حرارة مرتفعة أدى إلى زيادة واضـــحة في قيم البيروكســـيد مقارنة بالزيوت المخزنة عند درجات حرارة منخفضـة. وقد أظهرت دراسـة Rehman (2006) أن درجة الحرارة 45مْ ساهمت وعلى مدار ستة أشـهر في رفع قيم البيروكسيد وبشكل متسارع لعينات زيت الذرة (المشابه في تركيبه الكيميائي لزيت دوار الشمس) والمضـاف له مسـتخلصـات قشـور البرتقال بعدة تراكيز بوجود عينة شـاهد وعينة مضـاف لها BHT الصـناعي. مقارنة مع زيت الذرة المخزن على درجة حرارة 25مْ في نفس التجربة. وقد وجد SimaYassari وEsmaeil Yassari (2013) من خلال الدراســـة التي قاما بها ارتفاع في قيم البيروكســـيد لعينات زيت الكانولا الغني بالأحماض الدهنية غير المشـبعة والمدعم بمضـادات الأكسـدة الطبيعية (قشـور البرتقال) ومضـادات الأكسـدة الاصـطناعية وكذلك عينة الشاهد الخالية من مضادات الأكسدة وذلك عند تخزينه على درجة حرارة 45مْ لمدة خمسة أشهر.

الجدول (1): قيم رقم البيروكسيد (meq O_2/kg) لزيت دوار الشمس المضاف له بعض المستخلصات النباتية ومضاد الأكسدة الاصطناعي BHT أثناء التخزين على درجة حرارة 40مْ لمدة 4 أشهر

المستخلص	التركيز PPM	مدة التخزين (شهر)				
		0	1	2	3	4
بذور العنب	200	1.2^{b}	3.5^{xyza}	8.6^{qr}	20^{gh}	24^{e}
	600	1.2^{b}	2.6^{yzab}	6.1^{tuv}	13.6^{mn}	17.2^{ij}
	1000	1.2^{b}	1.95^{ab}	4.03^{wxz}	8.8^{qr}	11.5^{o}
قشور البرتقال	200	1.2^{b}	8.83^{qr}	15.93^{jkl}	28.03^{d}	35.9^{c}
	600	1.2^{b}	5.9^{tuvw}	9.33^{pq}	18.5^{hi}	23.7^{e}
	1000	1.2^{b}	4.2^{vwy}	7.2^{rst}	14.83^{m}	18.2^{hi}
	200	1.2^{b}	7.2^{rst}	14.2^{lmn}	23.4^{e}	28.1^{d}

قشور الرمان	600	1.2^{b}	3.7^{xyza}	7.5 ^{qrst}	14.6^{klm}	21.0^{fg}
	1000	1.2^{b}	3^{xyza}	6.4 ^{stu}	12.3 ^{no}	16.2 ^{jk}
BHT	200	1.2^{b}	2.2 ^{zab}	4.7 ^{uvwx}	11.1 ^{op}	13.7^{n}
شاهد	0	1.2^{b}	8.13^{qrs}	22.47^{ef}	64.83 ^{b}	98.2 ^{a}
LSD 0.05		**1.909**			**CV%**	**7.6**

المتوسطات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن العمود نفسه ليس بينها فروق معنوية وفق اختبار LSD عند مستوى معنوية (5%)

وبالرجوع إلى البيانات الواردة في الجدول (1) نجد أن رقم البيروكسـيد كان في بداية مرحلة التخزين (1.2 meq O_2/kg) لجميع العينـات، ثم أخـذ يرتفع تـدريجياً مع تقـدم زمن التخزين وبفـارق معنوي بين الأشـهر ولجميع المعاملات بما فيها الشاهد وBHT لتصبح القيم بالترتيب حسب التركيز المستخدم (200، 600، و1000 PPM) على الشـكل الآتي: (35.9، 23.7، 18.2 meq O_2/kg)، (28.17، 21.03، 16.2 meq O_2/kg) و(24، 17.2، 11.52 meq O_2/kg) لكل من مستخلصات قشور البرتقال، قشور الرمان وبذور العنب بالتراكيز (200، 600، و1000 PPM) على الترتيب، وارتفع في عينة الزيت المحتوية على BHT إلى (13.7 meq O_2/kg)، وبالتالي كانت هناك فروق معنوية واضحة بين المعاملات المختلفة سواء كان من حيث التركيز أو نوع المستخلص المستخدم، حيث أعطى مستخلص بذور العنب أقل قيم لرقم البيروكسيد متفوقاً على مستخلصات قشور الرمان وقشور البرتقال في تأخير حدوث الأكسدة للزيت المخزن، وهذا يتوافق مع غنى بذور العنب بالبروأنثوسيانيدينات ذات القدرة العالية على منح الإلكترونات للجذور الحرة (Costa *et al.*, 2021).

إضافة إلى نوع المستخلص المضاف اعتمدت عملية تثبيط أكسدة الزيت بشكل كبير على التركيز المستخدم، حيث أدت زيادة تركيز المستخلص إلى تحسين استقرار الزيت، وبالتالي أعطت كل المستخلصات بتركيز 1000 PPM أفضل حماية للزيت مقارنة بمضاد الأكسدة الاصطناعي BHT وتفوق مستخلص بذور العنب بتركيز PPM 1000 معنوياً على BHT، حيث أعطى في نهاية مدة التخزين قيمة بيروكسـيد (11.52 meq O_2/kg) مقابل (13.7 meq O_2/kg) لمضاد الأكسدة الاصطناعي BHT.

أما عينة الشاهد فقد كان لها أعلى قيمة بيروكسيد، حيث ارتفعت بشكل كبير ومتسارع أكثر من بقية المعاملات لتصل في نهاية الشهر الرابع من التخزين إلى (98.2 meq O_2/kg)، وبالتالي أظهرت فروق معنوية كبيرة عن بقية المعاملات وتتفق هذه النتائج مع ما أورده Zhang وآخرون (2010)، حيث وجدوا أن استخدام مضادات أكسدة مختلفة سواء كانت طبيعية أو صناعية أدى إلى إبطاء معدل تكوّن البيروكسيد مقارنة بالعينة الشاهد.

4. 2. نتائج تقدير نسبة الأحماض الدهنية الحرة (FFA%) لعينات الزيت خلال التخزين:

بالنظر إلى البيانات الواردة في الجدول (2) نلاحظ وجود تزايد في محتوى الأحماض الدهنية الحرة لجميع عينات الزيت المخزنة مع تقدم مدة التخزين، وهو ما يُعزى إلى التأثير التحفيزي لارتفاع درجة الحرارة التي تسرع من معدلات التحلل المائي للدهون الثلاثية (Aladedunye and Przybylshi, 2013).

كان محتوى الزيت في بداية التخزين 0.2% لجميع العينات المخزنة، وارتفع بشـــكل تدريجي ليصـــل في نهاية التخزين إلى أعلى قيمة 8.4% في عينة زيت الشـاهد الخالية من مضـادات الأكسـدة، والتي أعطت فروق معنوية كبيرة خلال أشـــهر التخزين، وعن بقية المعاملات التي ســـجلت القيم التالية في نهاية مدة التخزين (3.4، 2.8، و2.2%)، (3.34، 2.6، و1.8%)، و(2.54، 2، و1.56%) لكل من مستخلصات قشور البرتقال، قشور الرمان وبذور العنب بالتراكيز (200، 600، و1000 PPM) على الترتيب. وكانت هناك فروق معنوية بين الأشـــهر خلال مدة التخزين لجميع المعاملات ولكن بدرجة أقل من الفروق الموجودة بين الأشهر عند تسجيل قيم البيروكسيد للزيت المخزن، وذلك نظراً لأن التحلل الحراري المائي يتأثر بالحرارة بدرجة أقل نسـبياً من تأثر تفاعلات الأكسـدة الذاتية الأولية المسؤول عنها رقم البيروكسيد (Frankel, 2005).

الجدول (2): محتوى الأحماض الدهنية الحرة %حمض الأوليك لزيت دوار الشمس المضاف له بعض المستخلصات النباتية ومضاد الأكسدة الاصطناعي BHT أثناء التخزين على درجة حرارة 40مْ لمدة 4 أشهر

المستخلص	التركيز	مدة التخزين (شهر)				
	PPM	0	1	2	3	4
بذور العنب	200	0.2 ^{s}	1.2 ^{no}	2 ^{jk}	2.4 ^{hi}	2.54 ^{ghi}
	600	0.2 ^{s}	0.9^{opq}	1.4^{mn}	1.6^{lm}	2 ^{jk}
	1000	0.2 ^{s}	0.6 ^{pqr}	1 ^{op}	1.2 ^{no}	1.56^{lmn}
قشور البرتقال	200	0.2 ^{s}	1.2 ^{t}	2.2^{pq}	3 ^{de}	3.4 ^{de}
	600	0.2 ^{s}	1.2 ^{t}	1.8 ^{kl}	2.4 ^{hi}	2.8 ^{gh}
	1000	0.2 ^{s}	0.9^{opq}	1.4 ^{mn}	1.8 ^{kl}	2.2 ^{pq}
قشور الرمان	200	0.2 ^{s}	1.2 ^{no}	2 ^{jk}	2.6 ^{gh}	3.34 ^{de}
	600	0.2 ^{s}	1 ^{op}	1.6 ^{lm}	2 ^{jk}	2.6 ^{gh}
	1000	0.2 ^{s}	0.7 ^{pqr}	1.2 ^{no}	1.4^{mn}	1.8 ^{kl}
BHT	200	0.2 ^{s}	0.34^{rs}	0.7 ^{pqr}	1 ^{op}	1.4 ^{mn}
شاهد	0	0.2 ^{s}	1.6 ^{lm}	3.8 ^{c}	5.67^{b}	8.4 ^{a}
LSD 5%		0.385	CV%		13.5	

المتوسطات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن العمود نفسه ليس بينها فروق معنوية وفق اختبار LSD عند مستوى معنوية 5%

ونلاحظ من هذه القيم وجود فروق معنوية واضـحة بين أغلب المعاملات المدروسـة، وهذا يتوافق مع نتائج الدراسـة التي قام بها Ibraheem وAbou-Zaid (2014) حين اســتخدموا عدة تراكيز (300، 600، 900 PPM) من مسـتخلصـات بذور الجوافة وقشـور الرمان لمراقبة ثباتية زيتي دوار الشـمس وفول الصـويا عند التخزين على درجة حرارة 65مْ لمدة 14يوم.

أعطت عينات الزيت المحتوية على مسـتخلص بذور العنب أقل محتوى من الأحماض الدهنية الحرة وبفارق معنوي عن عينات الزيت المحتوية على مستخلصـات قشور البرتقال وقشور الرمان والتي لم تظهر بينها فروق معنوية في محتواها من الأحماض الدهنية الحرة، ولوحظ أنه كلما ارتفع تركيز المســتخلص كان محتوى الزيت من الأحماض الدهنية الحرة أقل وكان التركيز 1000 PPM لجميع المســتخلصــات الأكثر كفاءة في خفض محتوى الأحماض

الدهنية الحرة في نهاية مدة التخزين من بين جميع التراكيز المستخدمة واقترب في أدائه من BHT الذي سجل محتوى أحماض دهنية حرة 1.4%.

سجلت عينات الزيت المضاف لها مستخلص بذور العنب بتركيز 1000 PPM في نهاية مدة التخزين 1.56% وهو أقل محتوى من الأحماض الدهنية الحرة من بين جميع المعاملات الطبيعية ولم تظهر فروق معنوية بينه وبين BHT الاصطناعي. وبالتالي نلاحظ أن جميع المعاملات أعطت حماية أفضل للزيت المخزن مقارنة مع عينات الزيت الخالية من مضادات الأكسدة.

4. 3. نتائج تقدير الرقم اليودي IV لعينات الزيت خلال التخزين:

لم تتأثر قيم الرقم اليودي لعينات الزيت المخزنة كثيراً مع تقدم مدة التخزين، كما في قيم البيروكسيد ونسب الأحماض الدهنية الحرة كما هو موضّح في الجدول (3)، ولم تكن الفروق بين المعاملات المختلفة كبيرة أو معنوية، وكذلك بين أشهر التخزين باستثناء الشهر الأول والأخير من التخزين، كانت الفروق بينهما معنوية، وقد يعزى ذلك لأن الأكسدة التي تعرض لها الزيت المخزن بقيت في مراحلها الأولية والمتوسطة ولم تصل إلى المراحل المتقدمة (الأكسدة الثانوية) التي يكون فيها الاستهلاك للروابط المزدوجة أكبر.

الجدول (3): قيم الرقم اليودي (g I_2/100g) لزيت دوار الشمس المضاف له بعض المستخلصات النباتية ومضاد الأكسدة الاصطناعي BHT أثناء التخزين على درجة حرارة 40م لمدة 4 أشهر

المستخلص	التركز PPM	مدة التخزين(شهر)				
		0	1	2	3	4
بذور العنب	200	125^{a}	121^{abcg}	116 ^{ghij}	111^{jklm}	109^{lmn}
	600	125^{a}	124^{abcd}	120^{bcdefg}	116^{ghij}	113^{ijklm}
	1000	125^{a}	125 ^{a}	122^{abcdef}	119^{defgh}	114 ^{ijkl}
قشور البرتقال	200	125^{a}	121^{abcg}	113 ^{ijklm}	109^{lmn}	105 ^{no}
	600	125^{a}	122^{abcf}	117 ^{fghi}	113^{ijklm}	109^{lmn}
	1000	125^{a}	122^{abcf}	118 ^{efghi}	114.5^{hk}	110^{kln}
قشور الرمان	200	125^{a}	122^{abcf}	114 ^{ijkl}	111 ^{jklm}	108 ^{mn}
	600	125^{a}	123^{abce}	117 ^{fghi}	113^{ijklm}	111^{jklm}
	1000	125^{a}	124.7^{ac}	119.7^{cdg}	114.3^{hil}	113.3^{ijkl}
BHT	200	125^{a}	124 ^{abcd}	122^{abcdef}	120^{bcdg}	111 ^{jklm}
شاهد	0	125^{a}	120^{bcdg}	111 ^{jklm}	100 ^{o}	90 ^{p}
LSD 5%		5.149		CV%		2.7

المتوسطات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن العمود نفسه ليس بينها فروق معنوية وفق اختبار LSD عند مستوى معنوية 5%

كانت قيمة الرقم اليودي لجميع العينات في بداية التخزين (125 g I_2/100g)، ومع تقدم زمن التخزين بدأ بالانخفاض بشكل بطيء لجميع المعاملات بما فيها عينة الزيت المحتوية على BHT الاصطناعي والتي وصل

الرقم اليودي فيها إلى (111 g I_2/100g)، وانخفض في المستخلصات النباتية ليصل في نهاية مدة التخزين إلى قيم تراوحت بين (105 g I_2/100g) إلى (114 g I_2/100g) بحسب المادة المضافة وتركيزها، وهذا يعود الى تكسر الروابط المزدوجة للأحماض الدهنية غير المشبعة في الزيت أثناء التخزين، مما يؤدي إلى انخفاض قيمة اليود (Alireza *et al.*, 2010)، ولم تُلاحظ في نهاية مدة التخزين أي فروق معنوية في قيم الرقم اليودي بين معاملات المستخلصات الطبيعية والمعاملة بمضاد الأكسدة الاصطناعي BHT، أما عينة زيت الشاهد الخالية من مضادات الأكسدة فكان الانخفاض للرقم اليودي فيها أكبر وبفارق معنوي واضح عن بقية المعاملات وبين أشهر التخزين ليصل في نهاية مدة التخزين إلى قيمة (90 g I_2/100g)، وتتفق هذه النتائج مع ما أورده كلاً من Ling وآخرون (2015) وNyam وآخرون (2013)، حيث ذُكر أنه بعد تخزين زيت عباد الشمس لمدة 24 يوماً عند درجة حرارة 65 درجة مئوية، كان معدل انخفاض قيمة اليود في الزيت الخالي من أي مستخلصات أعلى منه في الزيت المدعم بمستخلصات طبيعية ويعزى ذلك إلى أن مضادات الأكسدة الموجودة في المستخلصات النباتية تعمل على تثبيط الجذور الحرة مما يمنعها من مهاجمة الروابط الثنائية غير المشبعة الموجودة في الزيت، والتي تُعد مسؤولة عن التفاعل مع اليود.

5- الاستنتاجات:

أظهرت النتائج أن المستخلصات الطبيعية لبذور العنب وقشور الرمان والبرتقال تمتلك قدرة فعّالة على تحسين استقرار الزيت من خلال خفض رقم البيروكسيد والأحماض الدهنية الحرة، والحفاظ على الرقم اليودي مقارنة مع عينة الشاهد الخالية من مضادات الأكسدة والعينة المعاملة بمضاد الأكسدة الاصطناعي BHT، مما يعكس دورها الواضح في الحد من الأكسدة الأولية والثانوية، وخاصة عند استخدامها بتراكيز مرتفعة، وكان أكثرها كفاءة مستخلص بذور العنب الذي تفوق وبفارق معنوي على مضاد الأكسدة الاصطناعي BHT عند إضافته إلى الزيت بتركيز 1000 PPM.

6-التوصيات:

يوصى باعتماد المستخلصات النباتية الناتجة من المخلفات النباتية المدروسة كمضادات أكسدة بديلة وآمنة عن المضاد الاصطناعي BHT في حفظ الزيوت الغذائية، مع إجراء المزيد من الدراسات لتحسين طرائق استخلاصها ودمجها في الزيوت واستخدام أفضل التراكيز منها لحفظ الزيت وبما يحقق الجدوى الاقتصادية من استخدامها وبأقل التكاليف.

المراجع العربية:

كاخيا، طارق إسماعيل. (2006). *تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة*. حمص، سورية، منشورات طارق إسماعيل كاخيا الرقمية. ص 339.

المراجع الأجنبية:

1. Abid, M., Yaich, H., Hidouri, H., Attia, H., & Ayadi, M. A. (2018). Effect of substituted gelling agents from pomegranate peel on colour, textural and sensory properties of pomegranate jam. *Food Chemistry*, 239, 1047–1054.
2. Aladedunye, F. A., & Przybylski, R. (2009). Degradation and nutritional quality changes in oil during frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(2), 149–156.
3. Aladedunye, F., & Przybylski, R. (2013). Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content. *Food Chemistry*, 141(3), 2373–2378.
4. Alireza, S., Tan, C. P., Hamed, M., & Che Man, Y. B. (2010). Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends. *International Food Research Journal*, 17(2), 295–302.
5. Albishi, T., John, J. A., Al-Khalifa, A. S., & Shahidi, F. (2013). Phenolic content and antioxidant activities of selected potato varieties and their processing by-products. *Journal of Functional Foods*, 5(2), 590–600.
6. American Oil Chemists' Society. (2003). Peroxide value acetic acid-chloroform method. In *Official methods and recommended practices of the AOCS* (7th ed., Method Cd 8-53). AOCS.
7. American Oil Chemists' Society. (2017). Free fatty acids in crude and refined fats and oils. In *Official methods and recommended practices of the AOCS* (7th ed., Method Ca 5a-40). AOCS.
8. Ayton, J., Mailer, R. J., & Graham, K. (2012). *The effect of storage conditions on extra virgin olive oil quality* (RIRDC Publication No. 12/024). Rural Industries Research and Development Corporation.
9. Chowdhury, K., Banu, L. A., Khan, S., & Latif, A. (2007). Studies on the fatty acid composition of edible oil. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 42(3), 311–316.
10. Duh, P. D., & Yen, G. C. (1997). Antioxidant efficacy of methanolic extracts of peanut hulls in soybean and peanut oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(6), 745–748.
11. Food and Agriculture Organization. (2024). *FAOSTAT statistical database*. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

12. Ferrari, C. K. B., & Torres, E. A. F. S. (2002). Biochemical pharmacology of functional foods and dietary polyphenols: A evaluation of antioxidant and anti-inflammatory properties in tissue-mediated diseases. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 56(5), 251–258.

13. Frankel, E. N. (2005). *Lipid oxidation* (2nd ed.). Woodhead Publishing.

14. Hanafy, S. M., Abd El-Shafea, Y. M., Saleh, W. D., & Fathy, H. M. (2021). Chemical profiling, in vitro antimicrobial and antioxidant activities of pomegranate, orange and banana peel-extracts against pathogenic microorganisms. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 19(1), Article 62.

15. Ibraheem, A. A. E., & Abou-Zaid, F. O. F. (2014). Utilization of natural antioxidant extracts of pomegranate peels and guava seeds in vegetable oils stability. *Journal of Food and Dairy Sciences*, 5(12), 905–918.

16. Jalal, S. M., Al-Ghamdi, S., & Al-Otaibi, M. (2018). Pomegranate (Punica granatum) peel and seed powder extracts: Phenolic composition, antioxidant, and anti-inflammatory activities. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 6(12), 1735–1742.

17. Kapoor, S., Gandhi, N., Tyagi, S. K., Kaur, A., & Mahajan, B. (2020). Extraction and characterization of guava seed oil: A novel industrial byproduct. *LWT*, 132, Article 109882.

18. Ling, S. S. C., Chang, S. K., Sia, W. C. M., & Yim, H. S. (2015). Antioxidant efficacy of unripe banana (Musa acuminata Colla) peel extracts in sunflower oil during accelerated storage. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 14(4), 343–356.

19. Lu, Y., & Foo, L. Y. (2002). Antioxidant activities of polyphenols from sage (Salvia officinalis). *Food Chemistry*, 75(2), 197–202.

20. Mahato, N., Sinha, M., Sharma, K., Koteswararao, R., & Cho, M. H. (2019). Modern extraction and purification techniques for obtaining high purity food-grade bioactive compounds and value-added co-products from citrus wastes. *Foods*, 8(11), Article 523.

21. Mayer, R., Stecher, G., Wuerzner, R., Silva, R. C., Sultana, T., Trojer, L., Feuerstein, I., Krieg, C., Abel, G., Popp, M., Bobleter, O., & Bonn, G. K. (2008). Proanthocyanidins: Target compounds as antibacterial agents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(16), 6959–6966.

22. McGinely, L. (1991). Analysis and quality control for processing and processed fats. In J. B. Rossel & J. L. R. Pritchard (Eds.), *Analysis of oilseeds, fats and fatty foods* (pp. 460–470). Elsevier Applied Science.

23. Molva, C., & Baysal, A. H. (2015). Antimicrobial activity of grape seed extract on Alicyclobacillus acidoterrestris DSM 3922 vegetative cells and spores in apple juice. *LWT - Food Science and Technology*, 60(1), 238–245.

24. Nawaz, H., Shi, J., Mittal, G. S., & Kakuda, Y. (2006). Extraction of polyphenols from grape seeds and concentration by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 48(2), 176–181.

25. Negro, C., Tommasi, L., & Miceli, A. (2003). Phenolic compounds and antioxidative activity from red grape marc extracts. *Bioresource Technology*, 87(1), 41–44.

26. Normand, L., Eskin, N. A. M., & Przybylski, R. (2001). Comparison of the stability of regular and high-oleic sunflower oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(4), 331–334.

27. Nyam, K. L., Wong, M. M., Long, K., & Tan, C. P. (2013). Oxidative stability of sunflower oils supplemented with kenaf seed extract, roselle seed extract and roselle extract, respectively under accelerated storage. *International Food Research Journal*, 20(2), 695–701.

28. O'Keefe, S. F., & Pike, O. A. (2010). Fat characterization. In S. S. Nielsen (Ed.), *Food analysis* (pp. 239–260). Springer.

29. Pastrana-Bonilla, E., Akoh, C. C., Sellapan, S., & Krewer, G. (2003). Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5497–5503.

30. Prieur, C., Rigaud, J., Cheynier, V., & Moutounet, M. (1994). Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*, 36(3), 781–784.

31. Rehman, Z. U. (2006). Citrus peel extract — A natural source of antioxidant. *Food Chemistry*, 99(3), 550–554.

32. Revilla, E., & Ryan, J. M. (2000). Analysis of several phenolic compounds with potential antioxidant properties in grape extracts and wines by high-performance liquid chromatography–photodiode array detection without sample preparation. *Journal of Chromatography A*, 881(1–2), 461–469.

33. Shahidi, F., & Wanasundara, U. (2002). Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(3), 301–333.

34. Shahidi, F., & Zhong, Y. (2005). Lipid oxidation and improving oxidative stability. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4067–4079.

35. Siddiqui, S. A., Ahmad, A., & Khan, M. A. (2024). Bioactive compounds from pomegranate peels: Biological properties, structure–function relationships, health benefits, and food applications A comprehensive review. *Journal of Functional Foods*, 115, Article 106134.

36. Škorić, D., Jocić, S., Sakač, Z., & Lečić, N. (2008). Genetic possibilities for altering sunflower oil quality to obtain novel oils. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 86(4), 215–221.

37. Tena, N., Aparicio, R., & García-González, D. L. (2018). Thermal oxidation of virgin olive oil: Monitoring the formation of primary and secondary oxidation products using FTIR spectroscopy. *Food Chemistry*, 240, 516–524.

38. Xu, X., Liu, A., Hu, S., Ares, I., Martínez-Larrañaga, M.-R., Wang, X., Martínez, M., Anadón, A., & Martínez, M.-A. (2021). Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action. *Food Chemistry*, 353, Article 129488.

39. Yassari, S., & Yassari, E. (2013). Effects of extracts of Thompson orange peels on the stability of canola oil. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, *5*(4), 410–420.

40. Zhang, Y., Yang, L., Zu, Y., Chen, X., Wang, F., & Liu, F. (2010). Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. *Food Chemistry*, 118(3), 656–662.