مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية ــ (2012) المجلد (28) ــ العدد 2 ــ الصفحات: 321-334

نوعية الحموض الدهنية والتوكوفيرولات في بعض أصناف بذور العنب السوري

أنور الحاج علي[1]

الملخص

درست محتويات زيوت بعض أصناف بذور العنب السوري باستخدام الهكسان وخليط من الكلوروفورم/الميثانول . بيّنت النتائج أن خليط الكوروفورم/الميثانول قد أعطى أعلى نسبة من الزيوت المستخلصة مع تفوق الصنف الأبيض الزيني بمحتواه. أمّا تحليل الحموض الدهنية باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية فقد أظهرت النتائج سيادة الحمض الدهني **linoleic acid** في بذور أصناف العنب كلّها. وبيّنت نتائج الكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي أن الشكل السائد والمسيطر من التوكوفيرولات كان γ-توكوفيرول ويليه α-توكوفيرول. وبذلك يمثل زيت بذور العنب غذاءً واعداً لاستخدامه في التصنيع الغذائي والصيدلاني عوضاً عن هدره في الترب الزراعية.

الكلمات المفتاحية: بذور العنب، الهكسان، الكلوروفورم/الميثانول، زيوت، حموض دهنية ، توكوفيرولات.

[1] قسم علوم الأغذية، كلية الزراعة، ص. ب 30621، جامعة دمشق، سورية.

Quality of Fatty acids and tocopherols composition in some varieties of Syrian grape seeds

A. Alhajali[(1)]

ABSTRUCT

The oil content of some Syrian grape seeds were extracted using hexane and chloroform/methanol. The chloroform/methanol system afford a higher oil content for each type examined with the white Alzine seed giving the highest oil content. The fatty acid composition of grape seeds were analyzed using gas chromatography, showing that linoleic acid was the predominate fatty acid in all seeds. The tocopherol compositions of grape seed were analyzed using high-performance liquid chromatography, showing that γ-tocopherol was the predominated one following by ά-tocopherol. Therefore, the grape seed oils resemble a promising food for using it in processing of food and pharmacyology instead of wasting it in agricultural soils.

Key words: Grape seeds, Hexane, Chloroform/methanol, Oils, Fatty acids, Tocopherols**.**

[(1)] Food Science Department, Faculty of Agriculture, P. O. Box. 30621, Damascus University, Syria.

المقدمة والدراسة المرجعية

يعدُّ العنب من أهم محاصيل الفاكهة في العالم، ويأتي ترتيبه في المرتبة الثانية بعد الحمضيات من حيث الإنتاج، ويحتل القطر السوري الموقع الثالث على مستوى الوطن العربي بعد مصر، وقد قُدّر الإنتاج في موسم 2010 م بنحو 240 ألف طن (المجموعة الإحصائية الزراعية، 2010).

يُستهلك العنب بأشكال مختلفة إذ يستهلك طازجاً بنسبة 63% من إنتاج العنب الكلي ويصنع 8% منه كزبيب مجفف و12% دبساً و17% يحول إلى صناعة المشروبات الكحولية المختلفة (وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2008).

تنتج مصانع التخمير والمشروبات الكحولية في كل من معمل السويداء وحمص وبعض المعامل الخاصة ومصانع إنتاج الدبس التقليدية مخلفات ثانوية مهدورة يطلق عليها اسم تفل العنب وتشكل بذور العنب فيها بنحو 20-25% من كمية التفل الناتج الذي يستخدم في معظمه لتسميد التربة كمخصبات زراعية أو بيعه علفاً للحيوانات.

تحتوي بذور العنب المهدورة في تركيبها الكيميائي على سكريات بسيطة ذائبة تراوح بين 6-7%، وكربوهيدرات بين 15-16% من الوزن الجاف، وعلى نسبة عالية من البروتينات تراوح بين 13-14%، ونسبة من الزيت الخام تراوح بين 5.85 - 13.6% من وزن المادة الجافة والغني بالحموض الدهنية (Lachman, *et al*., 2009).

تتكون بالحموض الدهنية في زيت بذور العنب من palmitic، palmitoleic، stearic، oleic، linoleic، alpha linolenic، icosanoic، icosenoic، وdocosanoic، ويشكل الحمض الدهني الرئيسي فيها حمض اللينوليك بنسبة تراوح بين 67.56-73.23% من مجموع الحموض الدهنية الكلية. كما تعدُّ البذور من الأغذية جيدة المصدر للألياف إذ ترتفع نسبته لتصل إلى 48% من وزن المادة الجافة (Liobera and Canellas, 2007)، وتؤدي الألياف دوراً مهماً في المساعدة على الوقاية من مشكلات الإمساك والبواسير مع تخفيض كمية الكولسترول بنسبة 15% ولاسيّما الكوليسترول الضار LDL (Meyer, *et al*., 1997)، (Young and Woodside, 2001). كما أن الدراسات العلمية الحديثة أشارت إلى ارتفاع القيمة الغذائية لبذور العنب نظراً إلى احتوائها على مضادات الأكسدة الطبيعية المهمة من الناحية الصحية (Cos, *et al*., 2004)، (Steigerwalt, *et al*., 2009) التي تؤدي دوراً مهماً في منع الجلطات القلبية وتخفيف الكولسترول وتحسين رؤية أمراض السكري والعديد من الأمراض الأخرى، من خلال كبح الجذور الحرة الناتجة عن عمليات أكسدة المواد الغذائية كتنفس وتوليد الطاقة، أو عن طريق الملوثات البيئية كالدخان، والهواء الملوث، والأدوية، والسموم الأخرى (Scalbert, *et al*., 2005). وتتكون أغلب مضادات الأكسدة من مركبات فينولية معقدة

أو بسيطة (Orak, 2007) ذات فعاليات مختلفة تجاه تفاعلات الأكسدة. والجدول (1) يبيّن تصنيف مضادات الأكسدة الموجودة في بذور العنب والمحددة بسبع مجموعات مع مشتقاتها وهي: Flavanols, Hydroxcinamicacids, Hydroxybenzoic acids Proanthocyanidins, Tarataric acids , Proanthocyanidins, Phenols وFlavonols، وتتفاوت نسب مكونات مضادات الأكسدة ومشتقاتها بحسب أصناف بذور العنب المختلفة، وموقعها الجغرافي والظروف المناخية والبيئية المحيطة بإنتاجها (Lachman, *et al*.,2009).

الجدول (1) تصنيف مضادات الأكسدة الموجودة في بذور العنب

الرقم	Class of antioxidant	Compounds
1	Flavanols	(+)-Catechin (-)-Epicatechin
2	Hydroxybenzoic acids	Galic acid, protocatechuric acid, Syringic acid, vanilic acid, ethyl gallate, and ellagic acid
3	Hydroxcinamic acids	p-Coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid
4	Tarataric acids	Caftaric acid, tartaric acid, fertaric acid and coutaric acid
5	Proanthocyanidins	Procyanidin B1and procyanidin B2
6	Phenols	Tyrosol, hydroxyterosol and tryphotophol
7	Flavonols	Kaempfero, quercetin, rutin, rahmnetin and myricetin

المصدر (Lachman, *et al*., 2009)

درست مكونات بذور العنب في كثير من البحوث العلمية المختلفة (Proestos, *et al.*, 2005) و(Bozan, *et al*., 2008)، وبيّن (Freita, *et al*., 2008) في بحثهم حول كمية نسب الزيت المتواجدة في أصناف بذور العنب البرازيلية أن كمية الزيت كانت عالية بين 13-15%، في حين درست مكونات التوكوفيرولات الكلية في الأصناف الأمريكية (Rababah, *et al*., 2004) وتبن بأن القيم كانت عالية في الزيت المستخلص من بذور العنب وراوحت ما بين 1-53 ملغ من فيتامين E. كما بَيّن (Baydar and Akurt, 2001) في دراستهم حول كمية الزيوت المستخلصة وجودتها في 19 صنفاً من أصناف بذور العنب التركي، أنّ كمية الزيت كانت عالية ما بين 11.6-19.6% ومتوسط التوكوفيرولات الكلية كانت 45.5% من وزن المادة الجافة.

توضّح العجالة السابقة أن البحوث المتعلقة بمخلفات تصنيع العنب ولاسيّما بذور العنب هي قليلة ونادرة، لذا هَدَفَ هذا البحث إلى دراسة استخلاص الزيوت بالمحلات العضوية وتحديد الحموض الدهنية ونوعيتها وكمية التوكوفيرولات الكلية في بعض أصناف بذور العنب السوري من أجل الاستفادة من تلك المخلفات تجارياً من ناحية التصنيع الغذائي والصيدلاني.

مواد البحث وطرائقه

1- جمع العينات:

جمعت عينات عشوائية من أصناف العنب الأحمر، والأبيض الزيني، والأسود، والأخضر الجبلي خلال طور النضج الكامل للثمار، وبواقع ثلاثة مرارات لكل صنف من محافظات دمشق، السويداء، ودرعا في عام 2010 وبوزن 5 كغ لكل عينة. فصلت البذور عن الجزء اللحمي يدوياً بواسطة مشرط من الستانلس ستيل ثم غسلت البذور جيداً وجففت في درجة حرارة الغرفة. خزنت البذور الجافة في وعاء زجاجي ملون بدرجة حرارة البراد إلى حين إجراء التحاليل عليها لاحقاً.

2- استخلاص الزيت من بذور العنب:

أ - الاستخلاص بواسطة الهكسان:

طحن 50 غراماً من بذور العنب الجافة طحناً ناعماً باستخدام مدقه وهاون مصنوع من البورسلان، ثم نقلت كمياً إلى خلاط ميكانيكي (Braun mixer) لتجنيس الزيت واستخلاصه بكمية 200 مل من الهكسان بسرعة 4000 دورة/ دقيقة مدة 3 دقائق. رُشّح الخليط المجنس باستخدام قمع بخنر (Büchner funnel) المزود بورقة ترشيح من نوع Whatman رقم 4، وطبقة من سلفات الصوديوم المطحونة. غسل الخلاط وقمع بوخنر مرتين بالهكسان(200 مل)، ثم أخذت الرشاحة الناتجة ووضعت في مبخر دوراني (Model 461, Büchi، صنع سويسرا) لفصل الهكسان عن الزيت بدرجة حرارة 40 مئوية مدة 6 ساعات. قُدّرت كمية الزيت الناتجة بحساب % لزيت في بذور أصناف العنب، ثم حفظت كميات الزيت المستخلصة في قوارير زجاجية معتمة بعد ضخ غاز الآزوت فيها وإحكام إغلاقها في درجة حرارة 4 مئوية .

ب-الاستخلاص بواسطة الكلوروفورم والميتانول:

طحن 50 غراماً من بذور العنب الجافة طحناً ناعماً باستخدام مدقه وهاون مصنوع من البورسلان، ثم نقلت كمياً إلى خلاط ميكانيكي (Brawn mixer) لتجنيس الزيت واستخلاصه بكمية 200 مل من الكلوروفورم والميتانول (1:1 v/v) وبسرعة 4000دورة/ دقيقة مدة 3 دقائق. رُشّحَ الخليط المجنس باستخدام قمع بخنر (Büchner funnel) المزود بورقة ترشيح من نوع Whatman رقم 4، وطبقة من سلفات الصوديوم المطحونة. غسل الخلاط وقمع بوخنر مرتين ب 200 مل من خليط الكلوروفورم والميتانول 1:1 (v/v)، ثم أخذت الرشاحة الناتجة ووضعت في مبخر دوراني (Model 461,Büchi، صنع سويسرا) لفصل الكلوروفورم والميتانول عن الزيت بدرجة حرارة 40 مئوية مدة 6 ساعات. قُدّرت كمية الزيت الناتجة بحساب %

لزيت في بذور أصناف بذور العنب، ثم حفظ الزيت وخزن في قوارير زجاجية معتمة بعد ضخ غاز الآزوت فيها وإحكام إغلاق غطائها في درجة حرارة 4 مئوية.

3- تحليل نسب الحموض الدهنية في زيوت بذور العنب :

حددت نسب الحموض الدهنية لعينات زيوت بذور العنب المستخلصة بالهكسان حسب بواسطة جهاز الكروماتوغرافية الغازية (GC 17-AFW) موديل Shimadzu 1998 المزود بنظام حقن Spilt/Splitless، وبوجود وليجة زجاجية glass insert، وكاشف اللهب المتأين FID، واسطوانة غاز الهيدروجين النقي (99.999) ومضخة هواء، وحاسوب مع برنامج إخراج البيانات المسمى CLASS-GC10. استخدم في التحليل عمود شعري ماركة Teknokorma إسباني المنشأ يحمل الرمز TR-140533 والرقم التسلسلي M2056295، طول العمود 30 متراً وقطره 0.32mm مطلي بطور ثابت من نوع TRB-WAX، استخدم غاز الهليوم بنقاوة 99.999 كطور حامل. ثم ضبط الجهاز وفق الشروط الآتية: حرارة العمود 195 درجة مئوية، وحرارة الحاقن250 درجة مئوية، وحرارة الكاشف250 درجة مئوية، وتدفق الغاز الحامل 0.7 مل /د، ونسبة التجزئة 1:10 حسب ما ورد في (AOAC, 2000).

4-أسترة الزيت في عينات بذور العنب

حضرت العينة حسب الطريقة المعتمدة في (AOAC,2000) رقم 969.33 التي تعتمد على أسترة الغلسيريدات بتفاعلها مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الميثيلي 2 نظامي والمحضر بإذابة 11.2 غ من هيدروكسيد البوتاسيوم في 100 مل ميثانول. جرت الأسترة بوضع ثلاث نقاط من الزيت في أنبوب سعته 10 مل، ومن ثم أضيف 5مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الميثيلي، رج الأنبوب جيداً مدة 5 دقائق، ثم أضيفت كمية سلفيت الصوديوم ورج من جديد مدة 5 دقائق، ومن بعدها أضيف 5مل من الهكسان النقي. مزجت محتويات الأنبوب مرة أخرى مزجاً جيداً حتى انفصال المواد إلى طبقتين، الطبقة العلوية تحوي إسترات الأحماض الدهنية (FAME) في الهكسان والسفلية تحوي المواد المتصبنة من التفاعل مع المواد الماصة للماء.

5- حقن العينات

حقن 0.5 ميكروليتراً من الطبقة العلوية التي تحوي الهكسان و الحموض الدهنية (FAME) في جهاز GC بواسطة محقن ميكروئي سعته 10 ميكروليترات صنع شركة هاميلتون، حيث حددت نسب الحموض الدهنية الموجودة في زيت بذور العنب كنسبة مئوية من مجموع الحموض الدهنية الكلية مقارنة بزمن الإمساك لمزيج قياسي من FAME يحتوي على 15 حمضاً حضر في المختبر من شركة Supelco الأمريكية، والجدول (1) يبيّن الاحتباس الزمني للحموض الدهنية للمحلول المعياري.

الجدول (2) يبيّن زمن احتباس الحموض الدهنية للمحاليل المعيارية

تسلسل	الحمض الدهني	الاحتباس الزمني /دقيقة	تسلسل	الحمض الدهني	الاحتباس الزمني /دقيقة
1	C12:0	9.615	9	C18:0	16.555
2	C14:0	11.265	10	C18:1	17.157
3	C14:1	11.628	11	C18:1t-11	18.399
4	C15:0	12.147	12	C18:2c-9,t-11	20.603
5	C16:0	13.331	13	C18:2n-6	21.265
6	C16:1	13.681	14	C18:3n-3	22.132
7	C17:0	14.614	15	**C20:1n-9**	23.455
8	17:1	15.109			

6-تحليل التوكوفيرولات في زيوت بذور العنب

حللت مركبات التوكوفيرول كمياً مع بعض التعديلات البسيطة حسبما ورد في طريقة (Gomez-Coronado and Barba, 2003) بوضع 0.5 غ من زيت بذور العنب في أنبوب زجاجي سعته 50 مل متبوعاً بإضافة 5 مل من ماءات البوتاسيوم (تركيزه 60%)، و10 مل من محلول Ethanolic pyrogallol (تركيزه 6%). أغلق الأنبوب وسخن مباشرة على حمام مائي (70 مئوية) مدة 6 ساعات. بُرّدَ الأنبوب وأضيف إليه 5 مل من الماء المقطر، ثم استخلص الخليط بوضع كمية 15 مل من الهكسان/إيثيل اسيتات (1:9 v/v) بعد رجه بخلاط أنبوبي (Benchtop vortex) مدة 3 دقائق. ثم سحبت الرشاحة العلوية بكاملها ووضعت في أنبوب زجاجي سعته 10 مل، وجففت بغاز الآزوت حتى الجفاف. حُلّت العينة المجففة بكمية 0.5 مل من الهكسان النقي، ورشحت من خلال إبرة حقن مزودة بفلتر ترشيح (قطره 3 ميكروملي) قبل تحليلها.

استخدم في تقدير التوكوفيرولات جهاز الكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي (HPLC) ماركة Shimadzu صنع اليابان حسب (Chatzimichalakis, *et al.*, 2004)، و يتألف من مضخة واحدة طراز LC-10AT وحجرة حقن Injection loop حجمها 20 ميكروليتراً، وفرن طراز CTO-10A وعمود فصل بنظام الإزاحة الثابت (Isocratic) من نوع C18 (250x4.6 mm) من إنتاج شركة Merck الألمانية. زود الجهاز بكاشف الأشعة فوق البنفسجي المتألق UV-DAD طراز SPD–M10A على طول الموجة 290 nm المتصل بحاسوب لتخزين النتائج المتحصل عليها ومعالجتها وفق نظام GLASS-Solution. واستخدم الطور المتحرك المكون من مزيج من الهكسان/ البروبانول بنسبة (02:98 v/v)، ومعدل تدفق 1مل/دقيقة بدرجة حرارة 25 مئوية. جرى تعرّف الذرى (Peaks) الناتجة من HPLC باستخدام محاليل معيارية تركيزها 1% لكل من α-توكوفيرول، β-توكوفيرول وγ-توكوفيرول من أحد معامل الأدوية الصيدلانية المستوردة من كندا (Fisher Scientific Co.).

6- التحليل الإحصائي لنتائج:

أجري التحليل الإحصائي للبيانات اعتماداً على تصميم القطع العشوائية المتكاملة(ANOVA)، وبواقع أربعة أصناف وثلاثة مكررات لكل صنف، واستخدم الحاسب الإحصائي (SPSS 15) لتحديد المتوسط الحسابي والانحراف المعياري والفروق المعنوية وحسابها بين متوسطات أصناف الزبيب المدروسة بقيمتها الغذائية باستعمال اختبار t، وعُدّت الاختلافات معنوية عندما تكون $P<0.05$.

النتائج والمناقشة

أولاً- مردود استخلاص المحلات العضوية لزيوت بذور العنب:

اختلفت وتفاوتت كميات الزيوت المستخلصة بنوعية المحللات العضوية، وصنف بذور العنب المستخدمة. وكانت الفروق معنوية في كميات الزيوت المستخلصة على مستوى ثقة 5% لأصناف البذور المدروسة كلّها لكل من المحل (الهكسان) ومحل (كلوروفورم/ميتانول)، وتفوق الصنف الأبيض الزيني بمحتواها من الزيت على بقية الأصناف المدروسة في كلا المحلين، كما هو موضح في الجدول (3).

الجدول (3) يبيّن مردود استخلاص المحلات العضوية لزيوت بذور أصناف العنب•

نوع بذور العنب	استخلاص الزيت غ /100 غرام مادة جافة▲	
	مستخلص بالهكسان	مستخلص كلوروفورم/ميتانول (1:1)
أحمر حلواني	13.52 ± 0.22^{b}	15.23 ± 0.43^{b}
أسود بلدي	12.12 ± 0.43^{c}	14.98 ± 0.22^{c}
أبيض زيني	15.67 ± 0.52^{a}	17.18 ± 0.32^{a}
أخضر جبلي	11.66 ± 0.33^{d}	13.32 ± 0.37^{d}
المتوسط العام الكلي	13.24±0.37	15.17±0.45
نقاوة الزيت المستخلص	رائق وصافي	عكر وضبابي

•القيمة تمثل متوسط ثلاثة مكررات. ▲الأحرف المختلفة في العمود الواحد تشير إلى وجود فروق معنوية($P\leq0.05$).

إذ راوحت كميات الزيوت المستخلصة من بذور العنب بين 11.66% إلى 15.67% في الصنف الأخضر الجبلي وفي الصنف الأبيض الزيني على التوالي، وبلغ المتوسط العام الكلي للأصناف كلّها في مستخلص الهكسان 13.24%، في حين بلغ المتوسط العام الكلي للأصناف كلّها في مستخلص (كلوروفورم/ميتانول) 15.17%. وهي أعلى من الكمية المستخلصة بالهكسان. ويعود ذلك إلى القطبية العالية للميثانول المؤدية إلى استخلاص الزيت والمركبات الليبوبروتينية ومشتقاتها بشكل جيد من البذور. إلا أن هذه الأفضلية كانت على حساب مظهر الزيت المستخلص الذي كان رائقاً وصافياً في محل الهكسان، وعكراً ضبابياً في مزيج محل (الكلوروفورم/الميثانول). وقد توافقت هذه النتائج مع كل من (Horvath, *et al.*, 2006) في استخدام محل (الكلوروفورم/الميثانول)

لاستخلاص زيت بذور العنب البرتغالي لدراسة محتوى التوكوفيرولات فيها، ومع (Freita, *et al*., 2008) لاستخلاص زيت بذور العنب البرازيلي بكمية راوحت بين 13-15%، في حين اختلفت النتائج مع (Baydar and Akurt, 2001) في كمية الزيت المستخلص في أصناف البذور التركية وكانت القيم عالية وراوحت ما بين 11.6-19.6% من وزن المادة الجافة عند مقارنتها بنتائجنا.

ثانياً- التركيب الكيميائي للحموض الدهنية في زيوت بذور العنب السوري.

يبيّن الجدول (4) النسبة المئوية للحموض الدهنية في زيوت بذور العنب السوري، ويلاحظ أنّ النسبة المئوية لمكونات الحموض الدهنية في زيوت بذور العنب المستخلصة قد اختلفت في نسب مكوناتها، وقد دل التحليل الإحصائي على وجود فروق معنوية على مستوى ثقة 5% لأصناف البذور المدروسة كلّها. إذ يلاحظ من الجدول تفوق الصنف الأحمر الحلواني بالحمض الدهني Linoleic acid و Gadoleic acid عند مقارنتهما بالأصناف المتبقية وبقيمة بلغت و69.55% و0.43 % لكل منهما على التوالي. في حين تفوق الصنف الأبيض الزيني بمحتواه من الحموض الدهنية Palmatic Acid، Palmitoleic acid، Stearic acid و Linolenic acid مقارنة بأصناف البذور الأخرى وبقيم بلغت 13.85%، 0.98%و 6.72% و0.54% لكل منهما على التوالي. وتفوق الصنف الأخضر الجبلي بالحمض الدهني Oleic acid 19.9% عند مقارنته بالأصناف الأخرى.

الجدول (4) يبيّن التركيب الكيميائي للحموض الدهنية في زيوت بذور العنب السوري ●

اسم الحمض الدهني	الصيغة	للحموض الدهنية (%)▲				
		أحمر حلواني	أسود بلدي	أبيض زيني	أخضر جبلي	المتوسط الكلي
Palmatic Acid	C16:0	11.52±0.6^{c}	10.45±0.3^{d}	13.85±0.5^{a}	12.68±0.41^{b}	12.13±0.5
Palmitoleic acid	C16:1	0.54±0.3^{d}	0.79±0.5^{b}	0.98±0.3^{a}	0.66±0.2^{c}	0.73±0.2
Stearic acid	C18:0	4.74±0.3^{c}	4.69±0.2^{c}	6.72±0.5^{a}	5.78±0.6^{b}	5.48±0.4
Oleic acid	C18:1n-9	12.89±0.5^{d}	15.66±0.6^{c}	16.41±0.42^{b}	19.9±0.4^{a}	16.21±0.5
Linoleic acid	C18:2n-6	69.55±1.4^{a}	67.652±1.8^{b}	61.53±1.6^{c}	60.37±1.3^{d}	64.77±1.5
Linolenic acid	C18:3n-3	0.33±0.1^{c}	0.44±0.1^{b}	0.54±0.1^{a}	0.38±0.2^{c}	0.42±0.5
Gadoleic acid	C20:1n-9	0.43±0.01^{a}	0.32±0.02^{b}	0.11±0.01^{d}	0.23±0.01^{c}	0.27±0.01
TFA		100	100	100	100	100
TSFA		16.26	15.14	20.57	13.46	16.35
TMUSFA		13.43	16.45	17.32	20.56	18.11
TPUSFA		70.31	68.41	62.18	60.98	63.85

●القيمة تمثل متوسط ثلاثة مكررات. ▲الأحرف المختلفة في العمود الواحد تشير إلى وجود فروق معنوية($P\leq0.05$).
TFA- مجموع الحموض الدهنية، TSFA- مجموع الحموض الدهنية المشبعة، TMUSFA- مجموع الحموض الدهنية وحيدة عدم الإشباع. TPUSFA- مجموع الحموض الدهنية غير المشبعة، TPUSFA/TSFA- نسبة الحموض الدهنية غير المشبعة على الحموض الدهنية المشبعة.

كما يلاحظ من الجدول (4) تفوق الصنف الأبيض الزيني بمحتواه من الحموض الدهنية المشبعة (TSFA) والصنف الأخضر الجبلي بمحتواه من الحموض الدهنية وحيدة الإشباع (TMUSFA) والصنف الأحمر الحلواني بمحتواه من الحموض الدهنية غير مشبعة (TPUSFA) بقيمة بلغت 20.57% و20.56% و70.31% على التوالي عند مقارنتها ببعضها بعضاً على مستوى ثقة 5%. وهذا يدلُّ على أن الحموض الدهنية السائدة في بذور العنب كلّها كانت من نوع الحموض الدهنية عديمة الإشباع، ومن نوع Linoleic acid وOleic acid، وبقيمة بلغت 63.85% و18.11% من المتوسط العام الكلي لكل منهما على التوالي، في حين كانت قيم الحموض الدهنية الأخرى منخفضة ولاسيّما الحمض الدهني Linolenic acid (0.41%)، وهي كمية قليلة جداً عند مقارنته بالزيت الأقرب لعائلته وهو زيت عباد الشمس وزيت القرطم حيث تتقارب الخواص الفيزيائية والكيميائية لبذور زيت العنب مع زيت عباد الشمس وزيت القرطم من حيث احتوائها على نسبة عالية من Linoleic acid في تركيبها الكيميائي العام (Weiss, 1983)، ومن الجدير بالذكر هنا بأن الدراسات العلمية تشير إلى أن الحموض الدهنية عديمة الإشباع تؤدي دوراً مهماً من الناحية الصحية وخاصة في خفض كوليسترول الدم والتقليل من الجلطات القلبية والجلطات الدماغية (Meyer, 1997)، فضلاً عن غنى بذور العنب بمضادات الأكسدة الضرورية لمعادلة الجذور الحرة في الجسم (Scalbert, *et al*., 2005).

ثالثاً- كمية التوكوفيرولات الكلية ونوعيتها في زيوت بذور العنب

تعدُّ التوكوفيرولات (فيتامين E) مركبات كيميائية منحلة في الدهون ذات طبيعة فينولية، وتعمل بصفة مضادات أكسدة قوية لمنع حدوث التزنخ في الزيوت والدهون، وتوجد في البذور الزيتية وبذور الخضراوات وبذور الحبوب وبذور البقوليات.

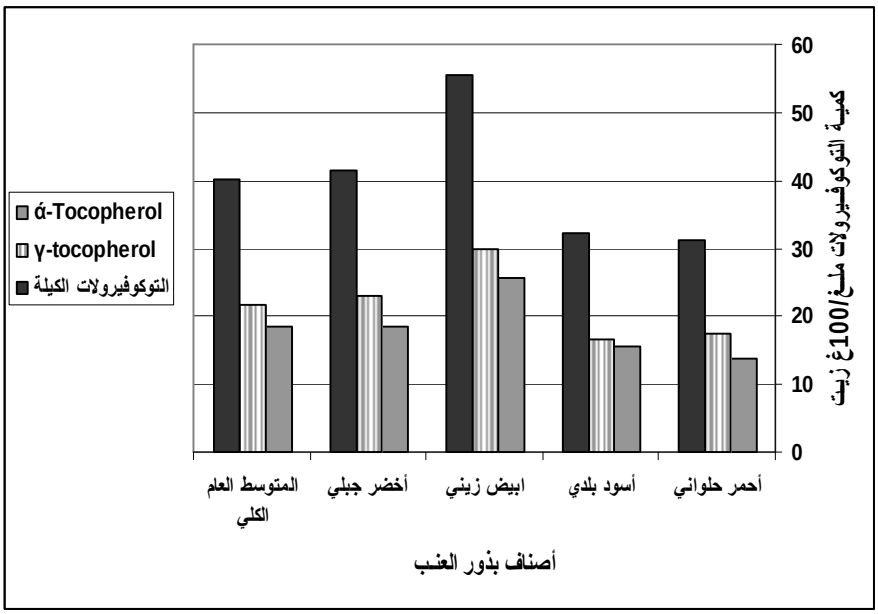
تتكون التوكوفيرولات في الطبيعة من أربعة أشكال متجانسة وهي: (-5,7,8 trimethyltocol، ά-5, 8-dimethyltocol، β-7, 8-dimethyltocol، γ-7,8-methytocol، δ-) وأربعة أشكال متناظرة من نوع Techotrenol، وقد وجد أن غاما توكوفيرول تكون أكثر فعاليةً كمانع للأكسدة من بيتا توكوفيرول، وهذه الأخيرة أكثر من الفا ضمن ظروف الاختبار المترافق برفع درجة الحرارة في النظم الغذائية العادية، بينما تكون الأمور معكوسة في الجسم الحي حيث يكون شكل الفا تكوفيرول أكثر فعالية وتتناقص فعاليتها من بيتا إلى جاما إلى دلتا توكوفيرول، وتكون فعاليتها كفعالية فيتامين E (Eitenmiller and lee, 2004). والجدول (5) يبيّن نتائج تحليل HPLC لنوعية التوكوفيرولات الكلية وكميتها في بذور العنب مقدرة (ملغ/100غ زيت) والموزعة في نتائجنا بين شكلين مهمين وهما: ά-توكوفيرول وγ-توكوفيرول، أمّا β- توكوفيرول فقيمه كانت منخفضة بطريقتنا المعتمدة.

الجدول (5) يبيّن نوعية التوكوفيرولات الكلية (ملغ/100غ زيت) وكميتها في زيوت بذور أصناف العنب•

نوع بذور العنب	α-توكوفيرول▲	γ-توكوفيرول	المجموع الكلي لتوكوفيرول
أحمر حلواني	13.8±0.5^{cd}	17.4±0.9^{cd}	31.2±0.6^{cd}
أسود بلدي	15.7±0.7^{c}	16.6±0.4^{c}	32.3±0.4^{c}
أبيض زيني	25.6±0.8^{a}	29.9±0.6^{a}	55.6±0.7^{a}
أخضر جبلي	18.5±0.0.3^{b}	23.1±0.8^{b}	41.6±0.5^{b}
المتوسط العام الكلي	18.4±0.5	21.7±0.6	40.2±0.5

●القيمة تمثل متوسط ثلاثة مكررات. ▲الأحرف المختلفة في العمود الواحد تشير إلى وجود فروق معنوية($P\leq0.05$).

أظهرت النتائج أن الكميات المقدرة للمتوسط العام الكلي للبذور من الشكل γ-توكوفيرول كانت 21.7 ملغ/100غ زيتاً، وهي أعلى من كميات الشكل α-توكوفيرول والمقدرة 18.4 ملغ/100غ زيتاً، ومن ثمّ يكون زيت العنب مشابهاً لزيت الصويا وزيت الذرة من حيث ارتفاع كمية الشكل γ-توكوفيرول المقدرة في بعض المراجع 60.86 ملغ و57.23 ملغ/100غ زيتاً لكل منهما على التوالي، في حين نجد أن الفيتامين السائد في زيت عباد الشمس هو من الشكل α-توكوفيرول، وهذا أمر طبيعي، فلكل زيت موجود في الطبيعة هناك شكل معين من فيتامين E السائد والمسيطر في مكوناته (Chun, *et al.*, 2006).



الشكل (1) يبين نوعية وكمية التوكوفيرولات الكلية (ملغ/100غ زيت) في زيوت بذور أصناف العنب

أمّا عن التوزيع الكلي لمجموع التوكوفيرولات، فكانت القيم متقاربة في الصنفين الأحمر والأسود بقيمة بلغت 31.2% و32.3% على التوالي، وتفوق الصنف الأبيض الزيني مقارنةً بالأصناف المدروسة بقيمة بلغ متوسطها العام 55.6 ملغ/100غ. والتحليل الإحصائي يدلّ على وجود فروق معنوية لأصناف البذور كلها على مستوى ثقة5%. كما راوحت الكميات الكلية لتوكوفيرولات بين 31.2 (ملغ/100غ زيت) في الصنف الأحمر الحلواني إلى 55.6ملغ/100غ زيتاً في الصنف الأبيض الزيني، وبمتوسط عام كلي للأصناف كلها بلغ 40.25 ملغ/100غ زيتاً. وقد اختلفت نتائجنا مع نتائج (Rababah, *et al.*, 2004) من أن كمية التوكوفيرولات الكلية قد راوحت ما بين 1-53 ملغ/100غ زيتاً في أصناف البذور الأمريكية. كما اختلفت دراستنا أيضاً مع دراسة (Baydar and Akurt, 2001) حول كمية التوكوفيرولات في أصناف بذور العنب التركي إذ بلغ متوسطها العام 45.5% من وزن المادة الجافة، وهي قيمة أعلى من قيمتنا في أصناف البذور السورية بحدود 5%. وتعزى هذه الاختلافات ربما إلى أصناف بذور العنب والظروف البيئية وعوامل الخدمة لأشجار كرمة العنب، والشكل (1) يبيّن نوعية التوكوفيرولات الكلية وكميتها في زيوت بذور العنب مقدرة ملغ/100غ زيتاً.

الاستنتاجات

1. اختلفت كميات الزيوت المستخلصة بنوعية المحللات العضوية وصنف بذور العنب المستخدمة، إذ تفوق الصنف الأبيض الزيني في كمية الزيت المستخلص في محلل (كلوروفورم/ميتانول) عند مقارنته ببقية الأصناف المدروسة.
2. تفوق الصنف الأبيض الزيني بمحتواه من الحموض الدهنية المشبعة (TSFA) والصنف الأخضر الجبلي بمحتواه من الحموض الدهنية وحيدة الإشباع (TMUSFA) والصنف الأحمر الحلواني بمحتواه من الحموض الدهنية غير مشبعة (TPUSFA) بقيمة بلغت 20.57% و20.56% و70.31% على التوالي.
3. بينت النتائج أن الحموض الدهنية السائدة في بذور أصناف العنب السوري كانت من نوع الحموض الدهنية عديمة الإشباع Linoleic acid وOleic acid، وبقيمة بلغت 63.85% و18.11% من المتوسط العام الكلي لكل منهما على التوالي.
4. أظهرت النتائج أن زيت بذور أصناف العنب السوري تحتوي على فيتامين E من نوع α-توكوفيرول وγ-توكوفيرول وبكميات بلغ متوسطها العام 18.4 ملغ و21.7 ملغ/100غ زيت على التوالي.

التوصيات

الاهتمام بمخلفات تصنيع معامل التخمير والمشروبات الكحولية ومعامل الدبس وتحويلها إلى منتجات غذائية عالية الجودة باستخلاص الزيوت من بذورها، واستخدامها في المجالات الغذائية والصيدلانية.

REFERENCES المراجع

المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية. (2010). منشورات مديرية الإحـــصاء والتخطـــيط فـــي وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، دمشق سورية.

وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي. (2008). منشورات مديرية البحوث الزراعية، قسم البستنة، دمشق سورية.

A.O.A.C. 2000. Official methods of Analysis of the Association of official Analytical Chemists, 17ed. Maryland. U. S. A.

Bozan B, G. Tosun, and D. Ozcan (2008). Study of Polyphenols content in the seeds of red grape (*Vitis vinifera* L.) varieties cultivated in Turkey and their antiradical activity. *Food Chem.* 109(2):426–430.

Byadar, N.G. and M. Akkyrat, (2001) .Oil content and quality properties of some grape seeds. Turk journal Agriculture, 25,pp 163-168.

Chatzimichalakis, P. F., V. F. Samanidou, and I. N. Papadoyannis, (2004). Development of a validated liquid chromatography method for the simultaneous determination of eight fat-soluble vitamins in biological fluids s after solid-phase extraction. J. chromatogr. B analyt. Technol. Biomed. Life Sci. 15, 289-296.

Chun, J., J. Lee, J. Exler, and R. R. Eitenmiller, (2006). Tocopherol and tocotrienols of raw and processed fruits and vegetables in the United states diet, J. Food Composition analysis, 19,196.

Cos, P., T. Debruyne, N. Hermans, S. Apers, DV. Berghe, and A J. Vlietinck, (2004). "Proanthocyanidins in health care: current and new trends". *Current* medicinal chemistry 11 (10): 1345–59.

Eitenmiller, R. R. and J. Lee, (2004). Vitamin E: Food Chemistry, Composition and Analysis, Marcel Dekker inc., New York.

Freita, L. D., R. A. Jaques, M. F. Richer, A. L. Silva, and E. B. Caramao, (2008). Pressurized liquid extraction of vitamin E from Brazilian grape seed oil. J. of Chromatography ,Vol. 1200 (1), pp. 80-83.

Gomez-Coronado, D. J. M. and C. Barbas, (2003). Optimized and validated HPLC method for γ- and ά-tocopherol measurement in *Laurus nobilis* leaves. New data on tocopherol content. Agric. Food Chem.51,5198-5201.

Horvath, G., L. Wessjhohan, J. Birgiriman, H. Monica, M. Jansen, Y. Guisez, R. Caubergs, and N. Horeman, (2006). Accumulation of tocopherols and tocotrenols durin seed development of grap. Plant physiology and Biochemistry. 44, (11-12) pp. 724-731.

Lachman, J., M. Sulc, K. Faitova, and F. Pivec, (2009). Major factors influencing antioxidant contents and antioxidant activity in grapes and wines. International journal of wine research. 2, 101-121.

Liobera A. and Canellas J. (2007). Dietary fiber content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem. Food Chem., 101 (2):659–666.

Meyer, A S, O-S. Yi, D A. Pearson, A. L. Waterhouse and E. N. Frankel, (1997). Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes (*Vitis vinifera*)', J Agric Food Chem, 45 1638–43.

Orak, H. H. (2007). Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenol oxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. Sci. Hortic. 111(3):235–241.

Proestos, C., A. Bakogiannis, A. Psariannos, A. Koutinas, M. Kanellaki, and M. Komaitis, (2005). High performance liquid chromatography analysis of phenolic substances in grapes wines, Food control.16.pp.319-323.

Rababah, T. M., N. S. Hettiarrachchy, and R. Horax, (2004). Total phenolics and antioxidant activities of Fenugreek, Green tea, Black tea, Grape seed, ginger, Rosmary, Gotu Kola, and Ginko Extracts, Vitamin E, and tert-butylhydroquinone. J. Agri. Food Chem. 52. (16), pp5183-5186.

Steigerwalt, R., G. Belcaro, Cesarone, A. Di Renzo, Grossi,; A. Ricci, M. Dugall, (2009). "Pycnogenol improves Microcirculation, Retinal Edema, and Visual Acuity in Early Diabetic Retinopathy". *Journal of Ocular Pharmacology and Therapeutics* 25 (6): 537–540.

Scalbert, A., T. Johnson, and M. Saltmarch, (2005). Polyphenols: antioxidants and beyond, American Journal of Clinical Nutrition 81 (suppl.), pp. 215S–217S.

Weiss, T. J. (1983). Commercial oil sources, in Food Oil and Their Uses, 2nd ed. AVI Publishing, West port, CT. PP.36-45.

Young. I. S and J. V. Woodside, (2001). Antioxidants in health and disease, J. clinical pathology. 154, 176-186.

Received	**2011/04/26**	**إيداع البحث**
Accepted for Publ.	**2011/09/11**	**قبول البحث للنشر**