تأثير المعاملات الحرارية على كمية الغوسيبول الحر في زيت وكسبة بذور القطن

د.محمود دهان*، د.عبد الله قطاع**، ريم عباسي***

* أستاذ في قسم علوم الأغذية، كلية الزراعة، جامعة حلب

** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء العضوية، كلية العلوم، جامعة حلب

*** طالبة دراسات عليا (ماجستير)، قسم الكيمياء العضوية، كلية العلوم، جامعة حلب

الملخص:

نظراً لأهمية زيت بذور القطن باعتباره من الزيوت ذات درجة الثبات العالية فإنه يحتوي على حموض دهنية مشبعة وغير مشبعة بشكل متوازن ، وكميات عالية من التوكوفيرولات، فإن هذه الخواص تجعله قابل للاستهلاك في عمليات القلي في درجات الحرارة العالية ، كما تستخدم كسبة بذور القطن كعلف للحيوانات باعتبارها مصدراً هاماً للبروتينات. بينما يلعب وجود الغوسيبول في زيت وكسبة بذور القطن دوراً سلبياً على صحة وسلامة الإنسان والحيوان، ومن هنا تأتي اهمية تقدير ومقارنة كمية الغوسيبول في عينات بذور القطن والزيت والكسبة الناتجة بطريقتي الدفعات والمستمرة باستخدام الطريقة الطيفية وطريقة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC). وبينت النتائج أن كمية الغوسيبول الكلي والحر في العينات المدروسة تقع ضمن الحدود المسموح بها عالمياً، وتمركز الغوسيبول في لب بذور القطن وتفاوت كمية الغوسيبول الحر بالاعتماد على مصدر العينة والعمليات التقنية التي خضعت لها وكان هناك تفاوت كبير المعنوية بين كمية الغوسيبول الحر بالطريقة المستمرة وبطريقة الدفعات ويعود ذلك الى طريقة التقدير والى الأصناف المستخدمة و أكدت النتائج أن طريقة تقدير الغوسيبول الحر باستخدام جهاز (HPLC) أدق من طريقة التحليل الطيفي نتيجة استخدام غوسيبول حر عياري.

الكلمات المفتاحية: الغوسيبول، كسبة بذور القطن، الطريقة المستمرة، طريقة الدفعات، الكروماتوغرافيا السائلة.

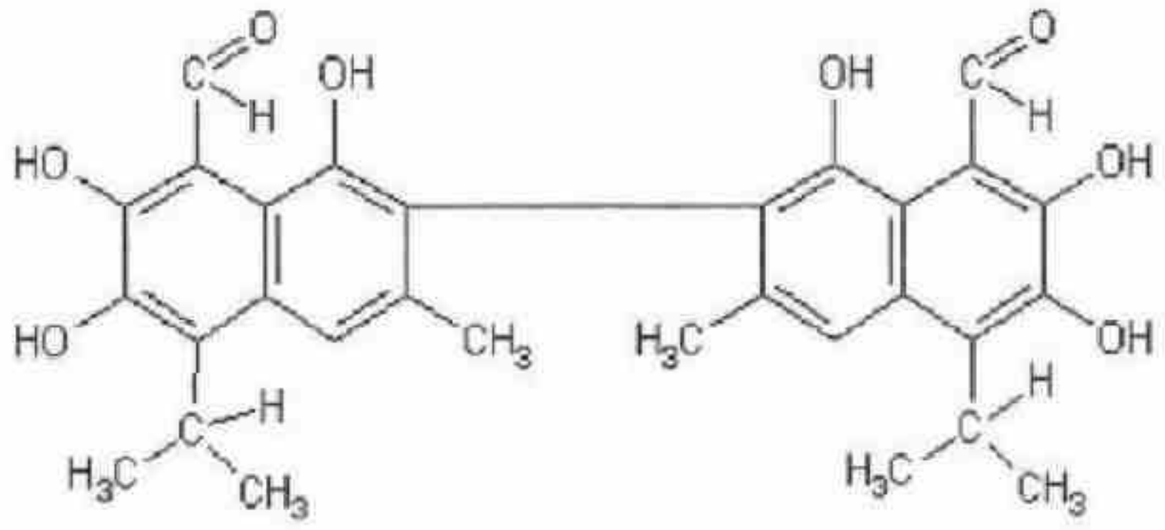
وردالبحث للمجلة بتاريخ سا / / 2011
قبل للنشر بتاريخ سا / / 2011

المقدمة:

يتميز القطن(Genus gossypium, family malvaceac) في احتوائه على غدد صباغية في كافة أجزاء النبات [3]، و يتواجد الغوسيبول(Gossypol)، داخل هذه الغدد وهو عبارة عن فينول متعدد [4]، أو هو عبارة عن تربين ثنائي الألدهيد يتشكل ضمن غدد صباغية موزعة في جذور وأوراق وسوق وبذور نبات القطن [3]، وتتركز هذه الغدد بشكل خاص في البذور [6-7] ، ويحتوي لب البذور على عدد لا يحصى من الغدد المملوءة بصباغ الغوسيبول [8]، ويمكن أن يتواجد بعض الغوسيبول خارج هذه الغدد [9]. و يشكل الغوسيبول حوالي 95% من الغدد الصباغية [8]، و صبغته صفراء، وصيغته المجملة $C_{30}H_{30}O_8$، وكتلته الجزيئية 518.563 غ/مول وهو مادة صلبة درجة انصهاره 177-182 درجة مئوية بشروط 25 درجة مئوية وضغط 100 باسكال ويسمى بحسب IUPAC :

2,2' bis(formyl – 1,6,7 – trihydroxy – 5 – isopropyl – 3 – methylnaphthalene.

ويبين الشكل (1) صيغة الغوسيبول الكيميائية المفصلة [11]:



الشكل (1) الصيغة المفصلة للغوسيبول

وتتراوح نسبة الغوسيبول في كامل بذور القطن من 0.02 – 6.64% [12] وتتعلق نسبته الموجودة في البذور على عدة عوامل بحسب أنواع القطن واختلاف الأصناف و بحسب ظروف التسميد وشروط النمو [12,7,6].

يتواجد الغوسيبول على شكل مزيج راسيمي نتيجة الاعاقة الفراغية بين المجموعات الوظيفية في جزيئة الغوسيبول نتيجة الربط بين حلقتي النفتالين[13-14]، ويتكون من مماكبين هما (+) غوسيبول و (-) غوسيبول [15]، وتتوقف سميته على شكله الفراغي، فالمماكب (+) غوسيبول هو الشكل الأقل سمية من المماكب (-) غوسيبول [16-17-18]. و يمتلك المماكب (-) غوسيبول الفعالية الحيوية العظمى ويعتبر المسؤول عن العقم عند الذكور [19]. و يسهم الغوسيبول في توفير درجة من الحماية الطبيعية لمكافحة الآفات و الحشرات على نبات القطن و يبطئ من تكاثر الحشرات التي تتغذى على نبات وبذور القطن [20].

يتواجد الغوسيبول في بذور القطن بشكلين: شكل حر وشكل مرتبط وتكمن سميته بالشكل الحر فقط وتتأثر كمية الغوسيبول بنوع البذور والنباتات المختلفة، بالإضافة إلى العوامل البيئية كالمناخ ونوع التربة والسماد [21] . ويعرف الغوسيبول الكلي بأنه مجموع الغوسيبول الحر والمرتبط، و يتشكل الغوسيبول المرتبط من تفاعل الغوسيبول مع المجموعات الأمينية في البروتينات وبشكل معقد نتيجة تفاعل زمرتي الألدهيد في الغوسيبول مع زمرة الأمينو وتشكيل روابط ببتيدية، ويتفاعل مع الفوسفوليبدات وبشكل خاص مع الليسيثين، أثناء ترطيبه وتعرضه لدرجات الحرارة العالية [22]. يدخل الغوسيبول الى الزيت ويبقى الجزء الأكبر في الكسبة أثناء مرحلة العصر والاستخلاص، وتتفاوت كميته بالاعتماد على نوع ودرجة نضج البذور، بالاضافة لطريقة استخراجه (0.5-1.7%)، ويعطي الغوسيبول زيت القطن لون أحمر وحتى الأسمر الغامق، الأمر الذي يلزم عزله أثناء مراحل تكرير الزيت الخام بشكل شبه كامل أثناء مرحلة التعديل ومرحلة إزالة اللون باستخدام تربة فعالة. ويفضل تخزين زيت بذور القطن على شكل زيت مكرر وعدم تخزينه على شكل زيت خام بسبب وجود الغوسيبول الذي يعطي زيت الخام لوناً أغمق نتيجة أكسدة المركبات الملونة والمعقدة [1].

2 ـ أهداف البحث:

يهدف هذا البحث الى:

استخدام طريقة التحليل الطيفي الضوئي و طريقة التحليل الكروماتوغرافي السائل عالي الكفاءة(HPLC) في تقدير كمية الغوسيبول في زيت وكسبة بذور القطن ومقارنة مدى تأثير المعاملات الحرارية على كمية الغوسيبول في العينات المدروسة بالطريقة المستمرة.

3. مواد وطرائق البحث:

3.1. مواد البحث :

استخدمت في هذه الدراسة عينات من زيت وكسبة خليط بذور أصناف القطن المعتمدة في سورية ، وتم الحصول على زيت وكسب بذور القطن بالعصر الحلزوني فقط (طريقة الدفعات) وبالعصر الحلزوني أولاً ثم بالمذيبات العضوية (الطريقة المستمرة) من القطاع الخاص والعام على التوالي، وشملت على ما يلي:

- بذور القطن المحلوجة .
- قشور بذور القطن .
- لب بذور القطن .
- كسبة بذور القطن بدون ترطيب والمتحصل عليها بالعصر الحلزوني .
- كسبة بذور القطن بعد الترطيب والمتحصل عليها بالعصر الحلزوني .
- كسبة بذور القطن المتحصل عليها بالعصر الحلزوني وبالمذيبات .
- زيت بذور القطن الخام .
- زيت بذور القطن الخام بعد الاستخلاص بالمذيبات.

3. 2. طرائق العمل:

تم تقدير كمية الغوسيبول في عينات بذور القطن المحلوجة ولب البذور والقشور وكسبة بذور القطن المتحصل عليها بالعصر الحلزوني وبالمذيبات (طريقة الدفعات وبالطريقة المستمرة) وتم أخذ ثلاثة مكررات من كل عينة، باستخدام طريقتين:

1.2.3. تقدير الغوسيبول بطريقة التحليل الطيفي الضوئي (السبكتروفوتومتر):

تم تقدير كمية الغوسيبول الحر والكلي باستخدام الطريقة الطيفية الضوئية (السبكتروفوتومتر) وفق المواصفة القياسية السورية [2] عند طول الموجة 440 نانومتر باستخدام خلايا زجاجية بطول 10 مم، باستخدام المحاليل التالية:

- ❖ مزيج حجمي مؤلف من 2- بروبانول/N- هكسان بنسبة (200:300)
- المذيب A مؤلف من: 500 مل مزيج حجمي و 2 مل من محلول 3- أمينو-1- بروبانول و 8 مل من حمض الخل الثلجي و50 مل ماء مقطر، ويكمل الحجم حتى الليتر بالمزيج الحجمي.

- المذيب B مؤلف من: 2 مل من 3 أمينو-1- بروبانول و 10مل حمض الخل الثلجي ويكمل الحجم حتى 100 مل بمحلول N-N- داي ميتيل فورم أميد. وتم تحديد الغوسيبول الحر كمايلي :

يوزن حوالي 1 غرام من عينات البذور أوالقشور أوالكسبة ، بينما يؤخذ من عينات علائق الاعلاف 5 غرام . توضع كل عينة في أرلنماير سعة 25 مل ويضاف له 50 مل من المذيب A يغلق الدورق ويرج باستخدام خلاط مغناطيسي لمدة ساعة واحدة ، ثم يرشح الناتج باستخدام قمع ترشيح وتجمع الرشاحة في دورق سعة 100 مل محكم الاغلاق ، يؤخذ كمية 2 مل من الرشاحة وتوضع في دورقين حجميين سعة كل منهما 25 مل حيث يضاف إلى الدورق (1) 10 مل من المذيب A و2 مل أنيلين ويضاف إلى الدورق (2) 10 مل من المذيب A ويستخدم هذا المحلول كمحلول قياسي.

ويسخن كل منهما في حمام مائي يغلي لمدة 30 دقيقة ثم يبرد ويكمل الحجم بالمزيج الحجمي . وكذلك يؤخذ دورقين آخرين3 و 4 سعة كل منهما 25 مل ، يوضع في الدورق الحجمي (3) 10 مل من المذيب A ويكمل الحجم بالمزيج الحجمي ويستخدم كمحلول قياسي لمقارنة الشاهد، و يضاف إلى الدورق (4) 10 مل من المذيب A و 2 مل من الأنيلين ويسخن لمدة 30 دقيقة ثم يبرد ويكمل الحجم بالمزيج الحجمي ، وتقاس امتصاصية هذه المحاليل بعد تركها في الظلام لمدة ساعة كاملة ، حيث :

1 -تقاس امتصاصية محلول الإختبار في الدورق (1) مقارنة مع امتصاصية المحلول القياسي(2).

2- تقاس امتصاصية محلول الشاهد في الدورق(4) مقارنة مع امتصاصية المحلول القياسي(3).

وبالتالي تكون إمتصاصية القياس:

امتصاصية القياس (A)= 1-2 .

و تم أيضاً تحديد الغوسيبول الكلي في العينات المدروسة بنفس الطرق السابقة ولكن باستخدام المذيب B عوضاً عن المذيب A وتم أخذ ثلاثة مكررات لكل عينة وتحسب كمية الغوسيبول الحر والكلي بالعلاقة :

$$\text{كمية الغوسيبول الحر أو الكلي(مغ/كغ)} = \frac{A*1250*1000}{a*m*v} = \frac{A*1.25}{a*m*v} * 10^6$$

حيث أن:

A : الامتصاص الصحيح

m : كتلة العينة (غرام)

v : حجم الرشاحة المأخوذة (مل)

a: كتلة معامل الامتصاص وتساوي:

62.5 ليتر/سم. غرام للغوسيبول الحر .

60 ليتر/ سم. غرام للغوسيبول الكلي .

3.2.2. تقدير كمية الغوسيبول بطريقة التحليل الكروماتوغرافي السائل عالي الكفاءة (HPLC):

تم استخدام جهاز التحليل الكروماتوغرافي السائل عالي الكفاءة (HPLC)، انتاج شركة HITASHI-MERCK الألمانية، في تحديد كمية الغوسيبول الحر في العينات المدروسة بالطريقة المستمرة، وتم تحديد كمية الغوسيبول الحر كما يلي:

يذاب حوالي 1غرام من العينة الجافة والمطحونة بشكل ناعم ومتجانس في 25 مل من الأسيتون (وزن العينة بحسب كمية الغوسيبول وتتراوح من 0.2 غرام من لب البذور وحتى 1 غرام من بذور وقشور القطن) . وتترك العينة لمدة 16 ساعة على الأقل ، وترشح بواسطة فلتر بمسامية 0.45 ميكرومتر ، ثم غسل المتبقي بالأسيتون (ثلاث مرات)، و يبخر الأسيتون تحت التفريغ باستخدام المبخر الدوار حتى الجفاف التام . يذاب المتبقي من العينة بواسطة 1% من حمض الخل بالكلوروفورم (حجم/حجم) في دورق معياري سعة 25 مل ويكمل الحجم بالمزيج السابق حتى العلامة. ثم تحقن العينة في جهاز (HPLC) باستخدام الشروط التالية :

- عمود C18 (4.6 mmx250 mm, 5u).
- الطور المتحرك عبارة عن مزيج من الميتانول مع 0.5% حمض الخل الثلجي بنسبة حجمية (10:90).
- كاشف UVعند طول الموجة 254 نانوميتر .
- التدفق 0.5 % مل / دقيقة .
- حجم العينة المحقونة 10 ميكروليتر .
- حقن العينة عند درجة حرارة الغرفة .
- زمن التحليل لكل عينة 30 دقيقة .

وتم تحضير المنحني القياسي بإذابة 2.9 ميلغرام من الغوسيبول بدرجة نقاوة 95 % من شركة سيغما ومنه تم أخذ خمسة تراكيز مختلفة في محلول 1% من حمض الخل الثلجي بالكلوروفورم، وتم أخذ ثلاثة مكررات من كل عينة [23-25].

4. النتائج والمناقشة:

1.4. نتائج اختبار تقدير كمية الغوسيبول الكلي في العينات المدروسة:

يبين الجدول رقم (1) والشكل رقم (2) نتائج اختبار تقدير كمية الغوسيبول الكلي في العينات المدروسة باستخدام جهاز التحليل الطيفي الضوئي(السبكتروفوتومتر):

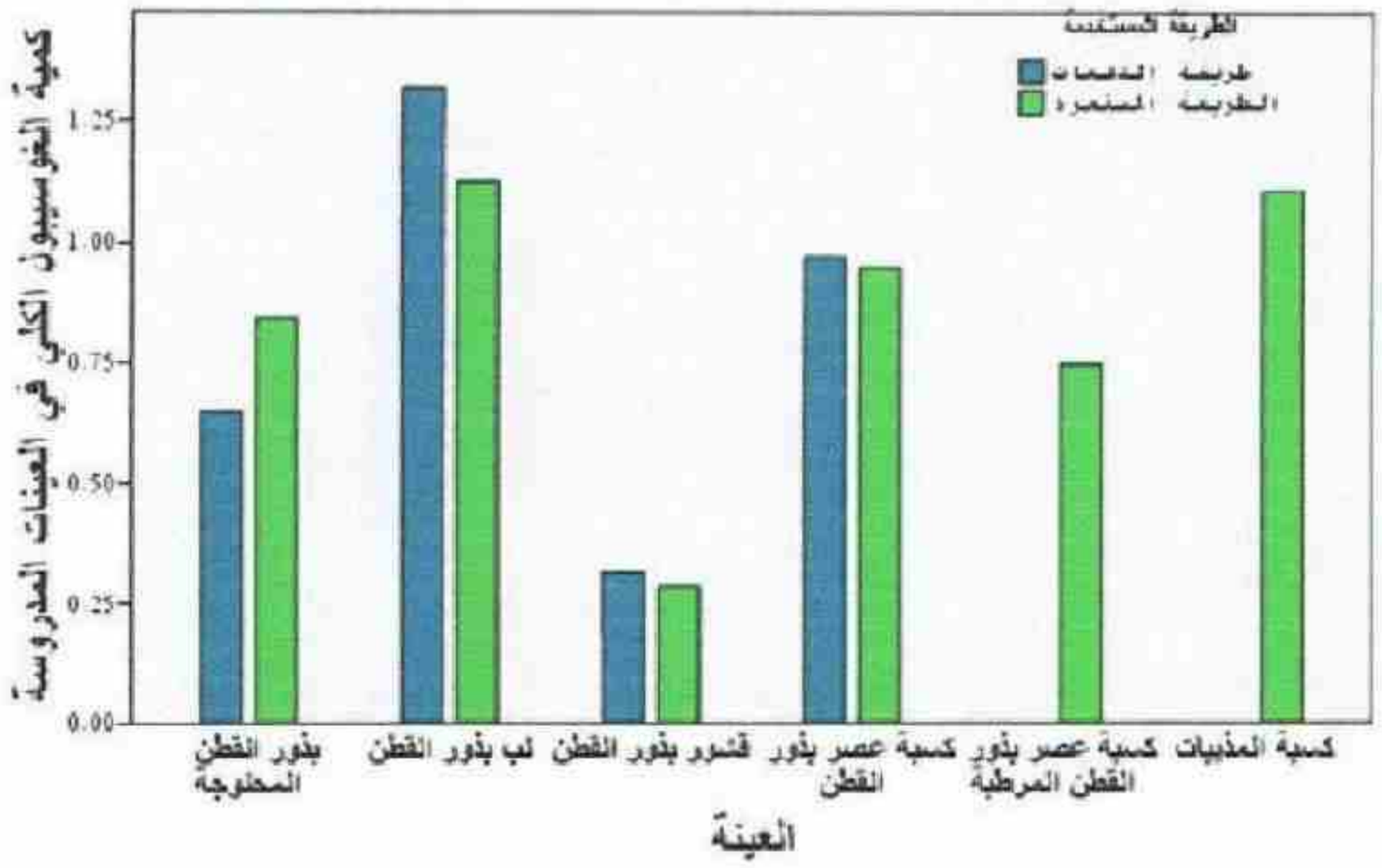
الجدول (1) كمية الغوسيبول الكلي في العينات المدروسة(%)

العينة	الطريقة المستمرة	طريقة الدفعات	الدلالة الاحصائية	التفسير
بذور القطن المحلوجة	0.8433 ±0,13	0.6496 ±0,14	0.221	غير معنوي
لب بذور القطن	1.1256 ±0,09	1.3170 ±0,08	$2.82E^{-03}$	معنوي
قشور بذور القطن	0.2845 ±0,14	0.3157 ±0,11	0.013	معنوي
كسبة عصر بذور القطن	0.9477 ±0,12	0.9705 ±0,10	0.056	غير معنوي
كسبةعصربذورالقطنالمرطبة	0.9479 ±0,15	-	-	-
كسبة المذيبات	1.1080 ±0,10	-	-	-

يلاحظ وجود فروق معنوية في نسبة الغوسيبول الموجودة في العينات المدروسة ، حيث تتفاوت كميته بالاعتماد على نوع ودرجة نضوج البذور ، بالإضافة الى طريقة استخراجه . ولا يوجد فروق معنوية بين بذور القطن المحلوجة بالطريقة المستمرة(0.84%) وبطريقة الدفعات (0.65%) ويعود ذلك إلى أن مصدر البذور واحد وهي عبارة عن خليط من الأصناف المعتمدة في سورية التي تم خلطها عشوائياً بدون معرفة نسب الأصناف أثناء الخلط.

بينما أعطت عينات لب وقشور بذور القطن فروق معنوية في الطريقة المستمرة(1.13% و0.28% على التوالي) وبطريقة الدفعات (1.32% و0.32% على التوالي)، وتتفاوت هذه القيم نتيجة اختلاف الأصناف (بذور المعامل عبارة عن خليط من الأصناف المعتمدة) واختلاف نسب اللب والقشور في الأصناف أو بقاء كمية من اللب في القشور أثناء التقشير . وكانت الفروق غير معنوية بين كسبة عصر بذور القطن بالطريقة المستمرة وكسبة عصر بذور القطن بطريقة الدفعات , ولم تتأثر عينة كسبة عصر

بذور القطن المرطبة ، لأن الغوسيبول الكلي حافظ على كميته عند الترطيب ، وارتفعت كمية الغوسيبول الكلي في عينة كسبة استخلاص البذور بالمذيبات بسبب انخفاض كمية الزيت في العينة المذكورة .



الشكل (1) كمية الغوسيبول الكلي في العينات المدروسة بالطريقة الطيفية الضوئية

2.4. نتائج اختبار تقدير كمية الغوسيبول الحر في العينات المدروسة:

يبين الجدول رقم (2) والشكل رقم (3) نتائج اختبار تقدير كمية الغوسيبول الحر باستخدام جهاز التحليل الطيفي الضوئي (السبكتروفوتومتر) في العينات المدروسة:

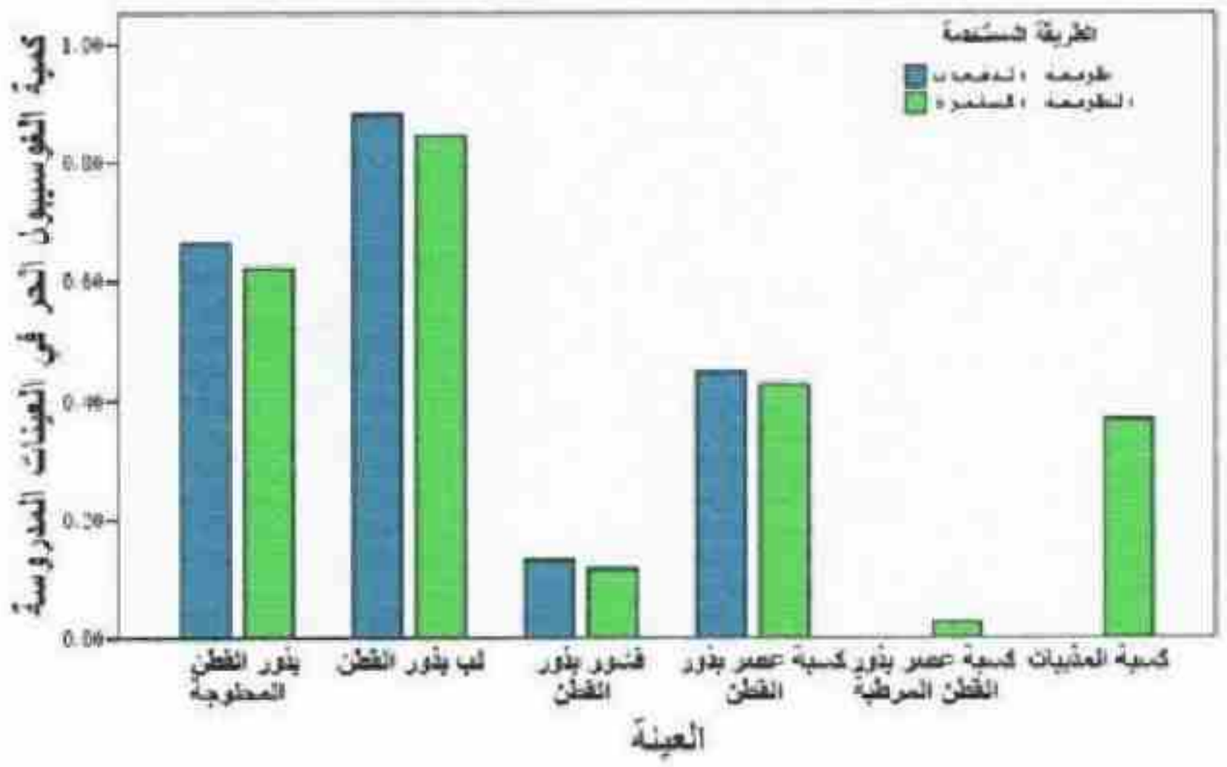
الجدول (2) كمية الغوسيبول الحر في العينات المدروسة (%)

العينة	الطريقة المستمرة	طريقة الدفعات	الدلالة الاحصائية	التفسير
بذورالقطنالمحلوجة	0.6232 ±0,11	0.6656 ±0,12	0.0279	معنوي
لب بذور القطن	0.8450 ±0,12	0.8820 ±0,13	$2.82E^{-03}$	معنوي
قشور بذور القطن	0.1172 ±0,15	0.1330 ±0,16	$3.48E^{-04}$	معنوي
كسبة عصر بذور القطن	0.4286 ±0,11	0.4485 ±0,13	0.0044	معنوي
كسبةعصربذورالقطنالمرطبة	0.0271 ±0,16	-	-	–
كسبة المذيبات	0.3683 ±0,13	-	-	–

يلاحظ وجود فروق معنوية في كمية الغوسيبول الحر الموجودة في العينات المدروسة بطريقتي الدفعات والمستمرة ، وتتفاوت كمية الغوسيبول الحر بشكل معنوي بطريقتي الدفعات والمستمرة . وبلغت كمية الغوسيبول الحر في بذور القطن المحلوجة بالطريقة المستمرة (0.6232%) بينما ازدادت بطريقة الدفعات إلى (0.6656%)، وكانت الكمية أكبر في اللب بالطريقة المستمرة (0.8450%) وبطريقة الدفعات (0.8820%) ، وهذا طبيعي لأن اللب هو المصدر الأساسي لتواجد البروتين والغوسيبول، وتفاوتت أيضاً كمية الغوسيبول الحر في قشور بذور القطن بالطريقة المستمرة (0.1172%) وبطريقة الدفعات (0.133%) . وانخفضت كمية الغوسيبول الحر في كسبة عصر بذور القطن وكان الفرق معنوي بالطريقة المستمرة (0.4286%) وبطريقة الدفعات (0.4485%) ، وهي أقل من قيمة الغوسيبول الحر في بذور القطن المحلوجة ، ويعود هذا الانخفاض إلى عدم كفاءة المعاملة الحرارية (عملية الطبخ) التي لم يكن ترطيبها كما يلزم. وتلا ذلك انخفاض كبير في كمية الغوسيبول الحر في كسبة عصر بذور القطن المرطبة (0.0271%)، ويعود هذا الانخفاض إلى ترطيب البذور أثناء المعاملة الحرارية (الطبخ) إلى أكثر من 14.5% وبدرجة حرارة أكثر من 115°س ولمدة أكثر من نصف ساعة . بينما زادت كمية الغوسيبول الحر في عينة كسبة الاستخلاص إلى (0.37%) ويعود ذلك إلى انخفاض كمية الزيت في العينة المذكورة .

ويعتبر الغوسيبول الحر في كسبة وبذور القطن سام على الانسان والحيوان ، وهو ثابت في درجات الحرارة العالية الجافة، وتنخفض سميته بارتباطه مع بروتين الكسبة، ويساعد على ذلك ترطيب البذور في درجة الحرارة العالية التي تؤدي إلى ربط الغوسيبول الحر السام مع بروتينات الكسبة وجعله غير سام. أي يتم التخلص من الغوسيبول الحر في البذور عن طريق المعاملة الحرارية(عملية الطبخ) والترطيب التي تؤدي إلى ربط أكبر كمية منه مع بروتين البذور ومع الفوسفوليبيدات والمركبات ذات الكتلة الجزيئية المنخفضة ويرتبط عن طريق المجموعة الألدهيدية ويتحول من مركب سام إلى مركب غير سام.

وقد تم تحديد الحدود المقبولة من الغوسيبول الحر في كسبة بذور القطن بحوالي (0.12% أي 1200 مغ/كغ) وذلك وفق المواصفة القياسية السورية رقم 1318/ 1993 والمتعلقة بكسبة بذور القطن.



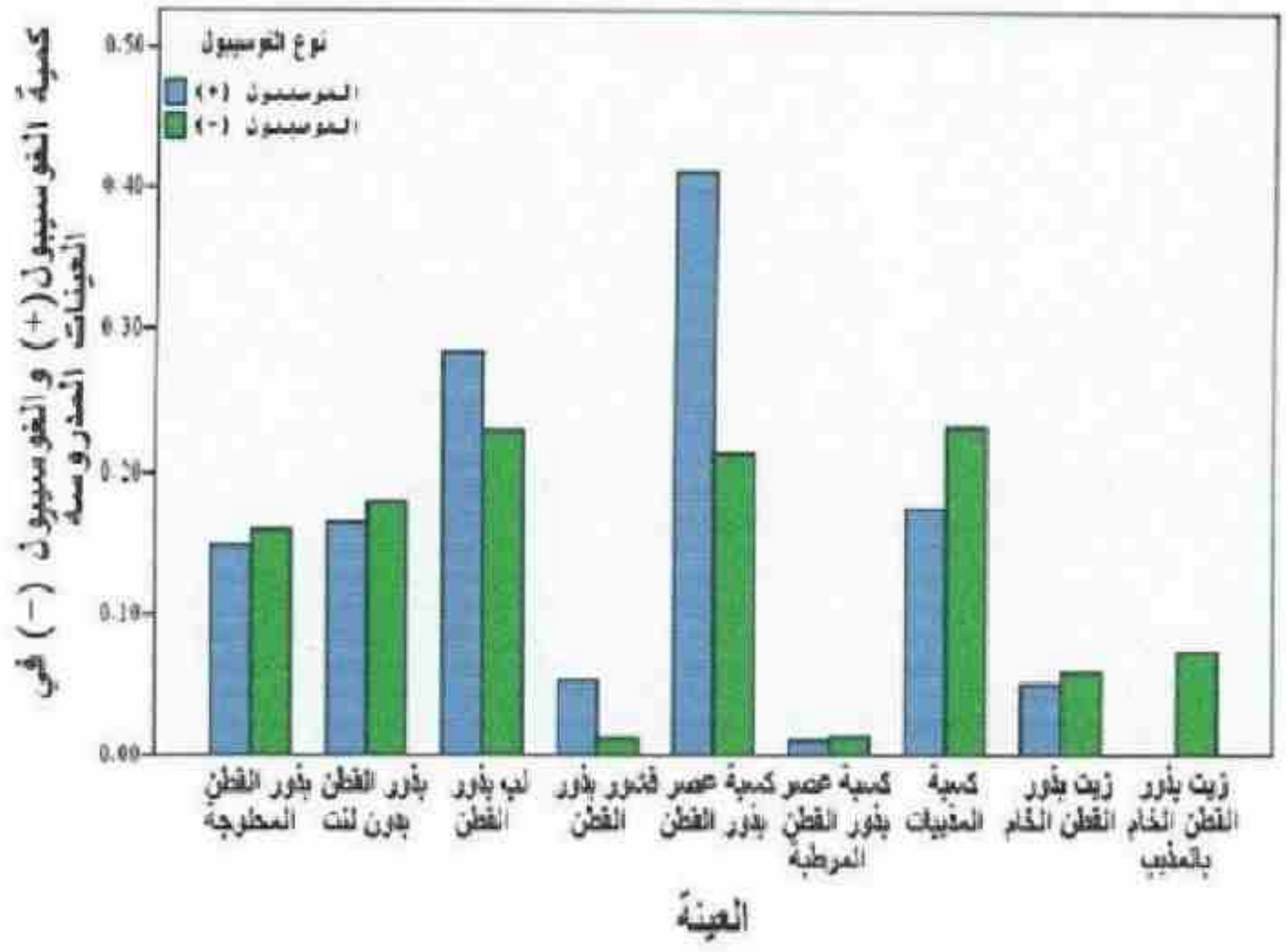
الشكل (3) كمية الغوسيبول الحر في العينات المدروسة بالطريقة الطيفية الضوئية

3.4. نتائج اختبار تقدير الغوسيبول الحر باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC):

يبين الجدول رقم (3) كمية الغوسيبول الحر وكمية الغوسيبول (+) والغوسيبول(−) الناتجة بطريقة الكروماتوغرافيا HPLC للعينات المدروسة بالطريقة المستمرة ، و يلاحظ من الجدول وجود فروق معنوية متفاوتة بين كمية الغوسيبول الحر الكلي ومماكبات الغوسيبول الحر(+) و الغوسيبول (−) في العينات المدروسة، وتتطابق نتائج العينات مع المحلول القياسي للغوسيبول الذي يعطي مماكبان(+) و(−) بنسب متفاوتة أيضاً وكانت أقصاها في لب بذور القطن (0.5148 %) وأدناها في كسبة عصر بذور القطن المرطبة (0.0246%) بينما لم يعطي زيت بذور القطن المكرر أي كمية. وقد لعب ترطيب البذور أثناء المعاملة الحرارية (الطبخ) دوراً كبيراً في ربط الغوسيبول ببروتين الكسبة.

الجدول (3) كمية الغوسيبول الحر الكلية والغوسيبول (+) والغوسيبول(−) الناتج بطريقة HPLC للعينات المدروسة (%)

العينة	كمية الغوسيبول الحر الكلية	الغوسيبول (+)	الغوسيبول (−)	الدلالة الاحصائية	التفسير
بذور القطن المحلوجة	0.3105 0,07±	0.15	0.1604	0.003	معنوي
بذور القطن بدون لنت	0.3448 0,06±	0.1652	0.1796	0.004	معنوي
لب بذور القطن	0.5148 0,06±	70.284	20.230	$4.25E^{-04}$	معنوي
قشور بذور القطن	0.2133 0,05±	0.0537	0.0130	0.003	معنوي
كسبة عصر بذور القطن	0.6257 0,05±	0.4117	0.2141	$4.47E^{-06}$	معنوي
كسبة عصر بذور القطن المرطبة	0.0246 0,06±	0.0111	0.0134	0.005	معنوي
كسبة مذيب بذور القطن	0.4032 0,06±	0.1745	0.2320	$8.64E^{-06}$	معنوي
زيت بذور القطن الخام	0.1102 0,05±	0.0504	0.0597	$9.54E^{-04}$	معنوي
زيت بذور القطن المكرر		–	–	–	–
زيت بذور القطن الخام بالمذيب	0.0734 0,07±	–	0.0734	–	–



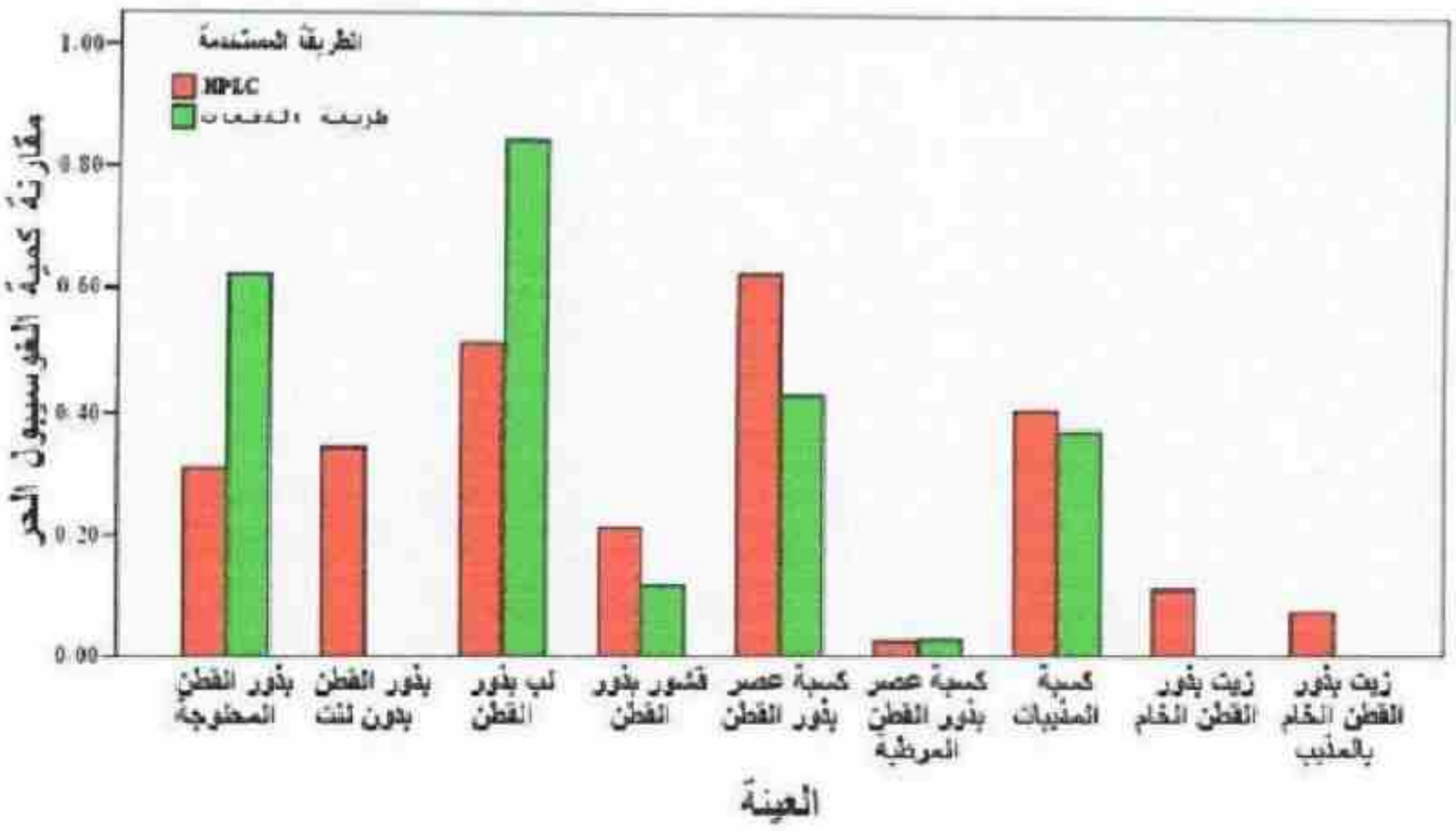
الشكل (4) كمية الغوسيبول (+) والغوسيبول(−) في العينات المدروسة

4.4. نتائج مقارنة كمية الغوسيبول الحر بالطريقة الطيفية وبطريقة التحليل الكروماتوغرافي:

تم مقارنة كمية الغوسيبول الحر في العينات المدروسة بالطريقة المستمرة ، باستخدام طريقة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء (HPLC) وبطريقة التحليل الطيفي الضوئي (السبكتروفوتومتر)، و يلاحظ من الجدول رقم (4) وجود فروقات معنوية في كمية الغوسيبول الحر باستخدام جهاز (HPLC) و بطريقة التحليل الطيفي الضوئي في بذور القطن المحلوجة (0.3105 % و0.6232%على التوالي) ، وفي لب بذور القطن (0.5148% و 0.8450 % على التوالي) وفي كسبة مذيب بذور القطن (0.4032 % و 0.3683% على التوالي). بينما لم تكن الفروقات معنوية في عينة قشور بذور القطن (0.6257% و 0.4286% على التوالي) وفي عينة كسبة بذور القطن المرطبة (0.0246% و 0.0271% على التوالي) وقد أعطت طريقة HPLC قيم أقل من الغوسيبول الحر مقارنة مع قيم الغوسيبول الحر بطريقة التحليل الطيفي الضوئي كما هو مبين في الجدول رقم (4) والشكل (5):

الجدول (4) كمية الغوسيبول الحر بطريقة التحليل الطيفي الضوئي وبطريقة (HPLC) في العينات المدروسة بالطريقة المستمرة (%)

العينة	طريقة HPLC	الطريقة الطيفية	الدلالة الاحصائية	التفسير
بذور القطن المحلوجة	0.3105 0,07±	0. 6232 0,11±	5.98E-007	معنوي
بذور القطن بدون لنت	0.3448 0,06±	–	–	–
لب بذور القطن	0.5148 0,06±	0.8450 0,12±	4.68E-07	معنوي
قشور بذور القطن	0.2133 0,05±	0.1172 0,15±	0.573	غير معنوي
كسبة عصر بذور القطن	0.6257 0,05±	0.4286 0,11±	$1.06E^{-005}$	معنوي
كسبةعصربذورالقطنالمرطبة	0.0246 0,06±	0.0271 0,16±	0.166	غير معنوي
كسبة مذيب بذور القطن	0.4032 0,06±	0.3683 0,13±	0.0303	معنوي
زيت بذور القطن الخام	0.1102 0,05±	–	–	–
زيت بذور القطن المكرر	-	–	–	–
زيتبذورالقطنالخامبالمذيب	0.0734 0,07±	–	–	–



الشكل (5) مقارنة كمية الغوسيبول الناتجة بالطريقة الطيفية الضوئية وطريقةHPLC

5. الاستنتاجات:

1- تقع كمية الغوسيبول الكلي والحر في العينات المدروسة ضمن الحد الموجود عالمياً، وتمركز الغوسيبول في لب بذور القطن وتفاوت كمية الغوسيبول الحر بالاعتماد على مصدر العينة والعمليات التقنية التي خضعت لها وتختلف من معمل إلى آخر.

2- هناك تفاوت كبير المعنوية بين كمية الغوسيبول الحر بالطريقة المستمرة وبطريقة الدفعات ويعود ذلك الى طريقة التقدير والى الأصناف المستخدمة.

3- تعتبر طريقة تقدير الغوسيبول الحر باستخدام جهاز (HPLC) أدق من طريقة التحليل الطيفي الضوئي (المواصفة القياسية السورية رقم ISO-6866 لعام 1985). بسبب استخدام غوسيبول حر قياسي.

المراجع:

1- دهان محمود، 1992 - **تكنولوجيا الزيوت**. الجزء النظري، مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية، جامعة حلب، كلية الزراعة.

2- هيئة المواصفة القياسية السورية، رقم6866-ISO، عام 1985.

3- Altman et all., 1990- **" Terpenoids in foliar pigment glands of A,D, and AD genome cottons: Introgression potential for pest resistance".** Journal of Heredity, **81**, 447-454.

4- Basini et all., 2009- **" Gossypol, a Polyphenolic Aldehyde from Cotton Plant, Interferes with Swine Granulosa Cell Function".** Universita degli studi di parma, Parma, Italy, Domestic Animal Endocrinology, **37**, 30-36.

5- Bertrand et all., 2005- **" Nutrient content of whole cottonseed".** Journal of Dairy Science, **88**, 1470-1477.

6- Berardi L. C.and Goldblatt L .A., 1969- **"Gossypol".** In: I. E. Liener (Ed). Toxic Constituents of Plant Foodstuffs, Academic Press Inc, New York, 183-237.

7- Calhoum et all., 1995a- **" Assessing the Gossypol Status of Cattle Fed Cotton Feed Products"**. Proceedings Pacific Northwest Nutrition Conference, October 11.

8- McDonald et all., 1988- **" Animal Nutrition".** Longman, London and New York, 4th Edition, 543.

9- Jerzy W. Jaroszweski; Thorbjorn Strom-Hansen; Steen Honore Hansen; Ole Thastrup; Helmer Kofod, 1992- Royal Danish School of Pharmacy, Department of Organic Chemistry, Denmark, Planta Medica, **58**, , Number 00044, 454-458.

10- Horn et all., 1990- **" Determination of Free and Total Gossypol by High Performance Liquid Chromatography".** Journal of the American Oil Chemistry Society, Volume **67**, Number 3, 182-187.

11- Bioscreening Industry News, 2005- September– 22, North America.

12- Steven S, Nicholson, 2007- **" Veterinary Toxicology, Basic and Clinical Principles"**. 926 – 928.

13- Bernard, J. K., 1999-" **Review: Effect of Processing Whole Cottonseed on Nutrient Digestion, Performance of Lactating Dairy Cows, and Gossypol Bioavailability".** The Professional Animal Scientist, **15**, 224-229.

14- Tranphaichitr et all., 1988- " **Differential Effects of (+) And (-) Gossypol Enantiomers on Mitochondrial Function and Proliferation of Cultured TM4 Cells"**. Journal of Andrology, **9(4)**, 270-277.

15- Hron et all., 1999 , **"Determination of (+), (-), and Total Gossypol in Cottonseed by High Performance Liquid Chromatography"**. Journal of the American Oil Chemistry Society, **76**, 1352-1355.

16- Lordelo et all., 2005- " **Relative Toxicity of Gossypol Enantiomers in Broilers"**. The Poultry Science, 84, 1376- 1382.

17- Joseph, A. E .and S. A. Matlin.; Knox P., 1986- **"Cytotoxicity of Enantiomers of Gossypol"**. British Journal of Cancer, **54**, 511– 513.

18- Y-W Yu., 1987- **"Probing into the Mechanism of Action, Metabolism and Toxicity of Gossypol by Studying its (+) – and (-) Sereomers"**. The Journal of Ethnopharmacology, **20**, 65-78.

19- Matlin et all., 1985- " **(-) – Gossypol : An Active Antifertility Agent, Contraception". 31**, 141–149.

20- Coutinho, F, M ., 2002, Gossypol a contraceptive for men, Contraception, 65(4): 259-263.

21- Merck and CO., 2006- **"The Merck Veterinary Manual, Gossypol Poisoning"**. White house Station, NJ, USA.

22- Cater C. M..and LYMAN C. M., 1969- **"Reaction of Gossypol with Amino Acids and Other Amino Compounds"**. Journal of the American Oil Chemistry Society, Volume **46**, Number 12, 649-653.

23-Journal of Chromatography, 2002-**"High–Performance Liquid Chromatographic"**. Volume **779**, Issue 2, 313-319.

24- WANG et all.,1985-**"Determination Of Gossypol With High Performance Liquid Chromatography"**. Acta phama Sinica, **20**, 682– 687.

25- YINGFAN et all., 2004- " **An Optimized Gossypol High –Performance Liquid Chromatography Assay and its Application in evaluation of Different Gland Genotype of Cotton"**. J. Biosci, Vol **29**(1), 67-70.

Effect of thermal modules on the quantity of free gossypol in cotton seeds' oil and cake

Abstract:

Cottonseeds oil contains equal amounts of saturated and non-saturated fatty acids and high concentration of tocopheroles, which makes it highly stable and used for frying purposes at high temperatures. While cottonseed oil is being used by humans, cottonseed cake is used as a feed for animals and considered to be an important source of protein. Gossypol contained in the cotton oil and cake plays a negative role on human and animal's health. Thus, the importance of the determination and comparison of the quantity of gossypol in cottonseed oil and cake samples generated from both oil processing methods (continuous and batch) using spectrophotometer and high performance liquid chromatography methods. The results showed that the quantity of free and total gossypol samples studied are within the international standards, the gossypol is present in the cottonseed meat, the quantity of free gossypol varied depending on the sample source and the technics used, and there was a big difference between the quantity of free gossypol when using the continuous method and the batch method, this is due to the evaluation method and types used. Further, the results showed that the evaluation method of free gossypol using the HPLC is more accurate than the spectrophotometer method due to using a standard gossypol.