التحليل الكيميائي لبذور صنفين من العنب وبعض مواصفات الزيت المستخرج منها

الدكتور زياد الحاجي حويجم
أستاذ في قسم البساتين – كلية الزراعة– جامعة الفرات

الملخص

درس في هذا البحث التحليل الكيميائي لبذور صنفين من العنب (الحلواني والبلدي)، وكذلك خواص الزيت المستخلص منها، ومدى إمكانية استخدام هذا الزيت في الصناعات الغذائية.

لقد أظهرت النتائج أن بذور صنفي العنب المدروسين تحتوي على الألياف الغذائية (38.82 – 43.07 %) والزيت (13.98 – 15.97%) والكربوهيدرات (15.50 – 15.66%) والبروتين (13.53 – 16.1%) ويتميز زيت بذور العنب باحتوائه على نسبة قليلة من الأحماض الدهنية الحرة (0.46 %) ورقم حموضة (0.92 ملغ ماءات بوتاسيوم/غ)، كما يتميز بارتفاع الرقم اليودي (128 – 129.2غ يود /100 غ) مما يؤكد الطبيعة غير المشبعة لهذا الزيت، ويتميز أيضا بانخفاض كبير في رقم البروكسيد(5.49) مقارنة بباقي الزيوت.

يحتوي الزيت على حوالي (7 – 11) حامضاً دهنياً مشبعاً وغير مشبع، ويعتبر حامض البالمتيك (10.96 – 11.21%) الحامض الرئيسي المشبع، أما الحامض غير المشبع الأساسي فهو اللينوليك بمتوسط (65.44 ٢١– 67.21 %) ويتميز زيت بذور العنب بارتفاع الأحماض الدهنية غير المشبعة (82.36–83.10%) مما يكسبه قدرات غذائية ممتازة ويجعله مفيداً في التطبيقات الغذائية المختلفة.

الكلمات المفتاحية : العنب الحلواني – العنب البلدي – زيت بذور العنب

المقدمة

تتزايد الحاجة باستمرار للزيوت والدهون لغرض الاستهلاك البشري او في مجالات الصناعة، على اعتبار أنها تستخدم ضمن نطاق عريض من المنتجات الغذائية ففي المجالات الصناعية الأخرى مثل: صناعة الصابون والدهانات وغيرها.....في الآونة الأخيرة ظهر اهتماماً جديداً ببعض المصادر غير التقليدية لإنتاج الزيت مثل بذور العنب والتي تشكل مانسبته (20 – 26 %) من مخلفات عصير العنب والتي تنتج بكميات كبيرة ضمن مصانع التخمير (المشروبات الكحولية)، ففي كندا والولايات المتحدة تستخدم هذه المخلفات على نطاق ضيق باستثناء استخدامها كمخصبات للترب الزراعية (مصدراً مهماً للألياف أو الطاقة) ،أما في أوربا فإن هذه المخلفات تعتبر منتجاً ثانوياً مهماً لإنتاج الزيت والبروتين الذي يستخدم في التغذية الحيوانية.

بلغ الإنتاج العالمي من بذور العنب حوالي (1146000) طن متري (mt) أعطت بروتين ما يعادل (77800) طن متري (mt) وزيت مستخلص بحدود(192000) طن متري (mt) ، ويظهر الجدول رقم (1) توزيعاً للاستعمالات المتعددة للعنب في سوريا مع تطورها من عام (٢٠٠١ ولغاية ٢٠٠٨) (المجموعة الإحصائية السنوية ، 2009).

جدول (1) إنتاج العنب في سوريا من عام (2001_ 2008) وأهم استخدامات هذا الإنتاج

الكمية مقدرة بالطن

العام	الإنتاج الكلي	الأكل	الزبيب		التبس				مشروبات كحولية		
			المستعمل	الناتج	المستعمل	الناتج	الفاقد	% للفقد	الناتج	الفاقد كيلو	% للفقد
2001	451720	304572	48775	16258	20999	7695	13304	63.35	77374	3036	5
2002	590000	418344	50268	16756	29007	11380	18627	64.21	92381	2656	5
2003	386986	251995	47133	15711	31100	7574	13526	64.10	66758	3993	5
2004	409450	260595	32229	10743	48772	15090	33682	69.06	67854	3868	5
2005	388989	250061	40451	13484	49289	15123	34166	69.31	49188	4619	5
2006	341886	235190	24073	8024	28877	10534	18343	63.52	53746	3337	5
2007	307343	191258	21135	7045	27181	10936	16245	69.76	67769	3392	5
2008	336754	228930	15315	5105	30258	10567	19691	65.07	62251	2459	5

- المجموعة الإحصائية الزراعية السنوية ، منشورات مديرية الإحصاء والتخطيط في وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي ، دمشق ، سوريا ، 2009.

ويظهر الجدول كذلك الكميات المستخدمة لإنتاج المشروبات الكحولية والدبس وهي التي يمكن أن تعطي مخلفات ضائعة من ضمنها بذور العنب.

نلاحظ من الجدول أن عام (2007) أعطى أكبر نسبة فاقد من تصنيع الدبس (69.76 %) وإذا علمنا أن ما نسبته حوالي (25 %) من هذه النسبة هي عبارة عن بذور عنب نلاحظ الهدر الذي يخرج من الإنتاج الإجمالي لمحصول العنب على مستوى القطر والذي لا يستفاد منه بالمطلق لأية أغراض أخرى مثل : إنتاج الزيت أو البروتين أو غير ذلك كما يحدث على المستوى العالمي.

أما في حالة صناعة المشروبات الكحولية فيختلف ما قيمته الربع من الوزن الكلي للعنب بعد هرسها لاستخلاص العصير حيث تجفف هذه المخلفات بعد معالجتها للتخلص من محتواها من العصير المتبقي ثم تنظف لفصل بذور العنب عن باقي الكتلة بحيث يتبقى ما نسبته (5%) من مجمل العنب المستعمل للعصير.

إن نقص المصادر الغنية بقيمتها الغذائية مع الانفجار السكاني المتزايد في البلدان المختلفة يزيد من شبح ظهور مجاعات وأزمات غذائية على مستوى العالم ، ومن هنا تبرز أهمية استخدام أو استثمار المنتجات الثانوية الناتجة عن صناعات التعليب والتعبئة مثل بذور العنب، بذور البندورة، بذور الحمضيات بغرض إنتاج الزيت والبروتين بما يمكن من الإسهام في حل هذه المشكلة جزئياً(Moharram *et al* ,1984) في سوريا يوجد معملان لإنتاج النبيذ والمشروبات الروحية في كل من السويداء وحمص، ولا يتم الاستفادة من المخلفات الثانوية الناتجة عن تصنيع العنب (الثفل) إلا عن طريق بيعه كعلف للحيوانات ولا ينظر إلى إمكانية الاستفادة من زيت البذور في أغراض التغذية البشرية وخاصة أن نسبة البذور ضمن الثفل المجفف تصل إلى 50 % (1986 ، Galan *et al*,) وتحتوي بذور العنب على المركبات الكيميائية التالية:
12,69% زيت خام ، 11.32% رطوبة ، 9.15 % بروتين خام ، 2.68% رماد، 48.6% ألياف خام ، 26.34% كربوهيدرات (owon ، 1999).

وقد بين (Igartuburu *et al*،1991) في دراسة لخمسة أصناف عنب ياباني بأن متوسط نسبة زيت الخام كان (14.3%) ونسبة الألياف قد وصلت إلى (52.3%) وقد أكد (محمد ، 2002) بدراسة صنف عنب السلموني بأن نسبة الرطوبة في البذور قد بلغت (7.9%) والرماد (2.38%) والبروتين (7.86%)، أما نسبة الزيت فكانت (11.12%).

يعتمد رقم الحموضة كمعيار يظهر مدى تحليل الغليسيريدات ضمن الزيت وبالتالي تحلل وانفراد الأحماض الدهنية الحرة ، وتشير دراسة الخصائص الكيميائية لزيت بذور العنب إلى أن رقم الحموضة كان أخفض من (0.7 ملغ koh/ غ) بينما رقم البروكسيد 8 ميلليمكافئ /كغ زيت) بالمقارنة مع زيت الذرة وبذور القطن.

ويعتبر الرقم اليودي هو الأعلى لزيت بذور العنب (136غ/100غ زيت) على التوالي (owon ، 1999). أما رقم التصبن لزيت بذور العنب قد بلغ (190 ملغ koh/غ زيت) بما يماثل تقريباً نفس أرقام التصبن في كل من زيت الذرة وذلك حسب (swen,1964) بمتوسط (190.6 ملغ koh/غ زيت).

مما يدل على الأوزان الجزيئية للأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات ضمن تركيب زيت بذور العنب هي تقريباً تعادل أو تماثل تلك التي في زيت الذرة.

وبين (محمد ، 2006) بدراسة لزيت بذور السلموني بأن رقم التصبن قد تراوح بين (185 – 186ملغ koh/غ زيت) وكان رقم الحموضة (1.91 _ 1.96 ملغ koh/غ زيت) وتراوح الرقم اليودي بين (125.8 – 126.9).

وقد سجل رقم الحموضة في زيت بذور العنب (1.83%) حسب (Owon , 1999)، وأقل من ذلك عند (kamel *et al*, 1985) الذي أشار إلى ما نسبته (0.93 %) وتم أيضاً مقارنة هذه الأرقام مع مجموعة من الزيوت المستخلصة من خمسة أصناف من بذور مختلفة فكانت بين (1.8 – 2.3%) (tsuyukeital , 1985).

وتشير أبحاث (Owon , 1999) إلى أن معامل انكسار زيت بذور العنب هو (1.474) مماثل تقريباً لأرقام معامل انكسار زيت الذرة وبذرة القطن (1.471) أما الوزن النوعي للزيت فقد كان أخفض قليلاً من مثيله في الزيوت الأخرى (0.91) وقد بقي الزيت على هيئة سائل على درجة حرارة الغرفة وامتلك نقطة انصهار (– 10 م). أيضاً لم يتجمد الزيت عند خفض حرارته ضمن حمام ثلجي (3.2 م) لفترة (7.5 ساعة) وهذا يعود إلى ارتفاع نسبة الأحماض غير المشبعة ضمن الزيت (79.20 %) مما يمكن من استخدام هذا الزيت في تحضير السلطات والمارجرين والمايونيز وفي الأغذية المعلبة، لأن الزيت المستخدم في تصنيع المايونيز يجب أن يخضع لاختبار التجمد وذلك للتأكد من أنه سوف لن يتجمد بحيث تحطم بللورات الثلج مستحلب المايونيز عند تبريده (Owon , 1991) ، وكذلك ضمن الأغذية المعلبة فإن أي زيت يستخدم يجب أن يبقى سائلاً على درجات الحرارة المختلفة مثل تعليب السمك ، في دراسة لـ (Owon 1999.) ومن خلال الجدول رقم (2) تظهر نتائج التحليل الكروماتوغرافي لكل من أسترات الميثيل للأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة لزيت بذور العنب على أن الزيت يتكون من [(12 حامضاً دهنياً)، وأن الأحماض الدهنية غير المشبعة تشكل النسبة الأكبر ضمن تركيب الزيت (79.20 %) بينما كانت نسبة الأحماض الدهنية

المشبعة (20.80 %) وهذا يظهر قيمة زيت بذور العنب الغذائية وخاصة في مجال تغذية الإنسان .لقد تم مقارنة الاحماض الدهنية لهذا الزيت مع تلك المكونة لزيت عباد الشمس فوجد تقارباً في نسبة حامض اللينوليك ومجمل الخواص الفيزو كيميائية (Tarand and Stamenov ،Hiros and Iwama , 1986).

الجدول رقم (2) أهم الأحماض الدهنية ونسبها لزيت بذور العنب (Owon , 1999)

الأحماض الدهنية غير المشبعة (us)	(%)	الأحماض الدهنية المشبعة (s)	(%)
أولئيك	18.29	بالمتيك	8.23
لينوليك	60.45	ستياريك	4.85
لينولينيك	0.07	لغنوسيريك	5.28
بالميتوليك	0.39	بهنيك	1.87
		أراشيديك	0.14
		ميرستيك	0.06
		لاوريك	0.03
		بنتاديكانويك	0.04
	79.20		20.80

وتظهر دراسة لـ (محمد ، 2002) تقسيماً للليبيدات بزيت بذور العنب والتي تم تحليلها والكشف عنها بواسطة تقنية (T4C) كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، بأن الغليسيريدات الثلاثية هي التي تشكل القسم الأكبر والرئيسي من مجمل الليبيدات لبذور العنب والتي تصل نسبتها إلى (82.20 %) يليها كلاً من الفحوم الهيدروجينية (الهيدروكربونات) والسيترولات (10.98%) ، والعنب السوري (السلموني) يحتوي على النسب التالية من الأحماض الدهنية :

ميرستيك (0.30%) ، بالمتيك (8.16%) ، بالميتوليك (0.52%) ، ستياريك (3.45%) ، اوليك (23.10%) ، لينوليك (63.96 %) ،لينولينيك (0.40%) ، أراشيديك (0.11%).

الهدف من البحث :

أجريت هذه الدراسة من أجل استخلاص الزيت من بذور صنفين من العنب: الأبيض (البلدي)، والاحمر الحلواني لمعرفة بعض مواصفات الزيت المستخرج من بذورهما :

1 – دراسة التركيب الكيميائي للبذور ، ومعرفة تركيبها من الأحماض الدهنية المختلفة

2 – التعرف على المواصفات الفيزوكيميائية للبذور.

مواد البحث وطرائقه :

تم الحصول على ثمار العنب للصنفين : الأبيض (البلدي)، و الأحمر (الحلواني) من السوق المحلية في محافظة دير الزور –سوريا، وقد غسلت الثمار بشكل جيد وهرست في وعاء خاص ثم فصلت البذور عن باقي الكتلة لكل صنف على حده، وبعد جمع البذور غسلت بالماء النظيف ثم جففت في الشمس لمدة ساعتين، ثم طحنت قبل الاستخدام مباشرة ضمن مطحنة خاصة وأجريت كافة التقديرات على مطحون البذور لكل صنف .

طرق التقدير الكيميائي : (Aurand and wells , 1987)

– تقدير نسبة الرطوبة : جففت العينات ثم حسبت النسبة المئوية للرطوبة المفقودة ، كان التجفيف في فرن على درجة حرارة (90 ± 1 م°) .

– تقدير نسبة البروتين : تم تقدير النتروجين بطريقة كلداهل حيث يتم هضم البروتين بالغليان الطويل مع حامض الكبريت المركز (98%) فتتحول الأحماض الأمينية إلى كبريتات أمونيوم ، بعد اكتمال الهضم تجري عملية تقطير تطرد فيها الأمونيا من كبريتات الأمونيوم بإضافة ماءات الصوديوم مع التسخين حيث تتجمع الأمونيا مع حامض البوريك (H_3BO_4) فتتشكل بللورات الأمونيوم التي تعاير كمرحلة نهائية بواسطة حمض كلور الماء (Hcl) القياسي بوجود دليل مناسب لتحديد نقطة نهاية المعايرة ، ثم تحسب النسبة المئوية لنتروجين البروتينات بتطبيق العلاقة التالية :

$$\% \text{ نتروجين البروتينات} = \frac{\text{ح} \times \text{ع} \times ١٤}{\text{و}} \times ١٠٠$$

حيث أن :ح : الحجم بالميللي من حمض كلور الماء المستهلك بالمعايرة
ع : عيارية الحمض (0.1) – و: الوزن الجاف (خالي من الرطوبة) بالملغ .
وبما أن البروتينات تحوي تقريباً / / وزنها أزوت أي تقريباً (16 % N) نجد أن
المعامل البروتيني = $\frac{100}{16}$ = 6.25

وبالتالي النسبة المئوية للبروتينات (%) = N × 6.25 وحسبت على أساس المادة الجافة.

- تقدير النشاء / الكربوهيدرات : ويتم بحلمأة النشاء في عينات العنب وذلك بالتسخين مع حمض كلور الماء لفترة طويلة نسبياً ، ثم حساب نسبة النشاء وفق الطريقة اللونية (الأنثرون).

$$\text{النسبة المئوية للنشاء} = \frac{A \times 100 \times 100}{E \times W \times V \times 1000}$$

حيث أن A: الامتصاص الضوئي لعينة مستخلص النشاء عند طول الموجة (620) نانومتر .

100 : حجم محلول الاستخلاص للعينة المتبقية بعد حساب الكربوهيدرات اي لعينة النشاء .

100 : نسبة مئوية ، 1000 : اجزاء بالمليون أي للتحويل .

E: 0.006 (ثابت) متوسط قيم E

W: وزن عينة بذور العنب بالملغ بعد استبعاد الرطوبة .

V: حجم المحلول المأخوذ لإجراء التفاعل اللوني أي (1ميللي) .

- تقدير نسبة السكريات الذائبة بالطريقة اللونية : يعتمد التقدير على استخلاص السكريات من عينات البذور بالغليان مع الماء ثم الطرد المركزي والترشيح ثم مفاعلة السكريات الكلية المستخلصة مع حامض الكبريت المركز ، حيث يتحرر الفورفورال من السكريات الخماسية وهيدروكسي ميثيل الفورفورال من السداسية التي بدورها تتفاعل مع الكاشف العضوي الفينولي (الأنثرون) .

ويحسب المتوسط وهو 0.006 = % (E) وفق طريقة الأنثرون .

$$\text{تحسب نسبة السكريات الكلية} = \frac{A \times 50 \times 100}{E \times W \times V \times 1000}$$

حيث أن : A: الامتصاص الضوئي لكل عينة مختبرة

50 : حجم محلول الاستخلاص بعد الطرد المركزي والترشيح

E: 1000.w: كما في السابق .

V: حجم المحلول المأخوذ لإجراء التفاعل اللوني (0.25 أو 0.5 ميللي)

-تقدير الرماد : توزن عينة من مطحون البذور (2غ) ضمن جفنة ترميد (بورسلان) موزونة وتحرق على سخان أولاً ثم تدخل إلى المرمدة لمدة /5/ ساعات على الدرجة (550 م) ثم تخرج إلى مجفف زجاجي وتوزن :

$$\text{النسبة المئوية للرماد} = \frac{\text{وزن الرماد (وزن العينة والبوتقة بعد الترميد - وزن البوتقة)}}{\text{وزن العينة الجافة} \times 100}$$

-تقدير نسبة الألياف الخام في البذور : عبارة عن الفرق بين الوزن الجاف وباقي المكونات الأخرى للعينة .

-تقدير نسبة الليبيدات : يتم تقديرها باستخدام جهاز سوكسلت والهكسان النقي (المذيب العضوي) واستخدام فرن التجفيف بدرجة حرارة (90 ± 1م) حتى ثبات الوزن (للتخلص من بقايا الهكسان) ثم حسبت نسبة المواد الدسمة (الليبيدات):

الحاجي الحويجم

$$\text{نسبة المواد الدسمة (الليبيدات)} = \frac{و_2 - و_1}{و}$$

حيث أن و : وزن العينة بالغرام جافة / خالية من الرطوبة /

$و_2$: وزن الحوجلة + وزن الزيت بعد التجفيف بالغرام .

$و_1$: وزن (حوجلة جهاز سوكسلت) نظيفة وفارغة بالغرام .

-تقدير بعض الصفات الكيميائية لزيت بذور العنب : تمت التحاليل على الزيت المستخلص حديثاً بجهاز سوكسلت بأخذ / 3 / مكررات لكل صفة .

-تقدير رقم البروكسيد : (ميللي مكافئ /كغ عينة) .

-يستخدم رقم البروكسيد كدليل على جودة الزيت كمعيار عن درجة حدوث الأكسدة بأنواعها.

ويتم الحساب هنا على أساس عدد الميللي مكافئات من البيروكسيد في (1000غ)

$$\text{من الزيت} \frac{\text{حجم ثيو كبريتات الصوديوم لمعايرة العينة - حجم ثيو كبريتات الصوديوم لمعايرة الشاهد} \times 0.02 \times 1000}{\text{وزن عينة الزيت بالغرام}}$$

- تقدير رقم التصبن : (حيدر ، 1994)

وهو عبارة عن كمية ماءات البوتاسيوم بالميللي غرام اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت (ملغ /غ)، وتم تقديره عن طريق تصبن وزن محدد من الزيت، باستخدام ماءات البوتاسيوم الكحولية ، ثم المعايرة بحمض كلور الماء (Hcl) المعروف العيارية ، ثم حساب رقم التصبن بعد معرفة حجم المحلول القياسي من (Hcl) المستهلك لمعايرة عينة الشاهد :

$$\text{رقم التصبن} = \frac{ح \times ع \times 56}{\text{وزن عينة الزيت (غ)}}$$

حيث ح : ($ح_2$ -$ح_1$) ، $ح_2$: حجم Hcl المستهلك لمعايرة الشاهد بالميللي

ع : العيارية الدقيقة لـ Hcl المستخدم = 0.4 غ.

-تقدير الرقم الحمضي: (حيدر ، 1994)

وهو عبارة عن كمية ماءات البوتاسيوم بالملغ اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في غرام واحد من الزيت (ملغ/غ) ، وتم تقديره بإذابة وزن معين من الزيت في كمية من الكحول المتعادل ثم المعايرة بماءات البوتاسيوم (0.1 غ)

$$\text{الرقم الحمضي} = \frac{\text{٥٦} \times \text{ع} \times 2}{\text{وزن عينة الزيت (غ)}}$$

حيث ح : الحجم المستهلك من KOH بالميللي : عيارية KOH = 0.1 غ
أما النسبة المئوية للأحماض الحرة في الزيت محسوبة كحمض أوليك تحسب على أساس أن : عدد ميللي مكافئ KOH = عدد ميلليمكافئات حمض الأوليك.
كل (1) ميللي مكافئ حمض الأوليك = 0.282 غ ، وبذلك تكون النسبة المئوية

$$\text{للأحماض الدهنية الحرة مقدرة كحامض أوليك في العينة} = \frac{\text{ح} \times \text{ع} \times 0.282}{\text{وزن عينة الزيت (غ)}} \times 100$$

-تقدير الرقم اليودي : (حيدر ، 1994)
هو عبارة عن كمية اليود بالغرام التي تتفاعل مع (100 غ) زيت (غ يود / 100 غ زيت)
طريقة العمل : يذاب وزن معلوم من الزيت في الكلوروفورم لتسهيل التفاعل ، ثم تضاف كمية محددة من كاشف هالوجوني يود أحادي البروم، ويترك المزيج لمدة نصف ساعة في الظلام لإكمال التفاعل ويضاف إلى العينة يوديد البوتاسيوم (لتحرير الكمية المكافئة من الهالوجين غير المتفاعل على شكل يود) ومن ثم يعاير اليود بمحلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم حتى الحصول على لون أصفر فاتح، وكذلك يضاف عدة نقاط من دليل النشاء ثم تكمل المعايرة حتى اختفاء اللون الأزرق.تستخدم عينة شاهد بدون إضافة الزيت، ونتيجة هذه المعايرة تعبر عن كمية الهالوجين الكلي الموجود في الكاشف الهالوجيني، وتطرح نتيجة معايرة العينة من نتيجة معايرة الشاهد فنحصل على كمية الثيوكبريتات المكافئة لكمية الهالوجين المرتبط بالروابط الزوجية في العينة المختبرة.

$$\text{الرقم اليودي} = \frac{\text{ح} \times \text{ع} \times 0.1269 \times 1000}{\text{وزن العينة (غ)}}$$

حيث أن ح = (ح ١– ح٢)

ح١ : حجم الثيوكبريتات المستهلكة لمعايرة الشاهد بالميللي .

ح٢ : حجم الثيوكبريتات المستهلكة لمعايرة العينة بالميللي .

ع : المعيارية الدقيقة لثيوكبيرتات الصوديوم (0.4 غ)

0.1269 : ميلليمكافئ يود

-تقدير نسبة وأنواع الأحماض الدهنية في زيت بذور العنب(محمد ، 2006)

تمت أسترة عينة الزيت المستخلصة حديثاً بجهاز سوكسلت (قبل الحقن) بميتوكسيد الصوديوم وذلك لتسهيل عملية الفصل ، وبعد عملية الأسترة تم تحديد نسبة الأحماض الدهنية الرئيسية فيها بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (GLC) من نوع shimadzu – GC14B المزود بكاشف تأين اللهب مع وحدة تسجيل وجهاز تفاضلي إلكتروني لحساب المساحات ونسبها مع حاسوب البرمجة .

النتائج والمناقشة :

1 – التركيب الكيميائي العام:

الجدول رقم (3) أهم المكونات الكيميائية لبذور العنب الأحمر (الحلواني):

المكونات / المكررات	الرطوبة	الرماد	الزيت	البروتين	الكربوهيدرات		الألياف
					النشاء	الذائبة	
1	12	1.60	13.96	13.13	8.57	6.81	43.93
2	12.50	1.70	13.99	13.92	8.96	6.67	42.17
3	12.25	1.70	13.98	13.54	8.75	6.75	43.12
المتوسط	12.25	1.67	13.98	13.53	8.74	6.74	43.07

الجدول رقم (4) أهم المكونات الكيميائية لبذور العنب الأبيض (البلدي)

المكونات / المكررات	الرطوبة	الرماد	الزيت	البروتين	الكربوهيدرات		الألياف
					النشاء	الذائبة	
1	12	1.40	15.95	15.9	7.95	7.72	39.08
2	12	1.50	15.99	16.3	7.89	7.77	38.55
3	12	1.45	15.96	16.1	7.91	7.73	38.84
المتوسط	12	1.45	15.97	16.1	7.92	7.74	38.82

يبين الجدولان (3) و(4) مجمل التركيب الكيميائي لبذور العنب المستخلص من ثمار صنفين من العنب السوري (الحلواني والبلدي) ، حيث تم حساب مكونات هذه البذور على أساس الوزن الجاف بعد استبعاد قيم الرطوبة ، وذلك ل/3/ مكررات من مسحوق البذور ثم تم حساب المتوسط ، ويوضح الجدول رقم /3/ احتواء بذور العنب الأحمر (الحلواني) على النسب المئوية من المركبات الكيميائية التالية :13.9 زيت خام، 12.25 رطوبة ، 1.67 رماد، 13.53 بروتين خام، 15.50 كربوهيدرات، 43.07 ألياف خام، أما بذور العنب الأبيض (البلدي) فقد احتوت على النسب الآتية: 15.97 زيت خام ، 12 رطوبة، 1.45 رماد، 16.1 بروتين خام، 15.66 كربوهيدرات، 38.82 ألياف خام، وبمقارنة النتائج نلاحظ أن بذور العنب البلدي قد تفوقت على بذور العنب الحلواني من حيث احتوائها على نسب أعلى وبشكل واضح من الزيت والبروتين الكلي ، ونسبة أقل بشكل ضئيل من الرماد ، أما نسبة الكربوهيدرات فكانت متماثلة تقريباً في كلا الصنفين إلا أن نسبة النشاء كانت أعلى في بذور الحلواني منها في البلدي الذي احتوت بذوره أيضاً على نسبة أكبر من السكريات الذائبة الكلية لتبقى نسبة الكربوهيدرات واحدة تقريباً في الصنفين، مع تراجع نسبة الألياف الخام، في بذور العنب البلدي عنها في الحلواني وذلك بسبب العوامل السابق ذكرها .

وبذلك فإن بذور صنفي العنب الحلواني والبلدي تحتوي على نسبة من الزيت والبروتين أعلى مما ذكرت المراجع في هذا المجال وتحتوي أيضاً على نسب أقل قليلاً من الرماد، وأقل بوضوح من الكربوهيدرات.

فهذه النتيجة تختلف مع ما توصل إليه (owon , 1999) الذي درس/5/ أصناف يابانية وكانت محتوى بذورها من الزيت
(11.2 ، 12.4 ، 13.3 ، 10.7 ، 13.1) والتي تفوقت على أغلبها بذور صنفي العنب السوري البلدي و الحلواني بشكل معنوي ، وقد يعزى السبب إلى العامل الوراثي (الصنف)، وإلى الظروف المناخية وكذلك ظروف التربة. أما نسبة الألياف الخام فقد كانت بحدود متقاربة مع ما ذكرته المراجع الأخرى والتي كانت بحدود (39.6 – 43.53) وبهذا تتفق مع نتائج (Igartuburu et.al , 1999).

2 – الصفات الكيميائية للزيت:

الجدول رقم (5) بعض الصفات الكيميائية لزيت بذور العنب الأحمر (الحلواني)

الصفة مكررات	رقم البيروكسيد	رقم التصبن	رقم الحموضة	FFA(%)	الرقم اليودي
1	5.49	157.5	1.03	0.52	128.05
2	5.49	155.1	0.82	0.41	128.05
3	5.49	156.4	0.91	0.45	128.05
المتوسط	5.49	156.33	0.92	0.46	128.05

FFA : النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة كحمض الأوليك)

الجدول رقم (6) بعض الصفات الكيميائية لزيت بذور العنب الأبيض (البلدي)

الصفة مكررات	رقم البيروكسيد	رقم التصبن	رقم الحموضة	FFA(%)	الرقم اليودي
1	6.59	167.4	0.82	0.41	129.5
2	6.59	164.9	1.03	0.52	128.8
3	6.59	166.3	0.91	0.45	129.3
المتوسط	6.59	166.2	0.92	0.46	129.2

FFA : النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة كحمض الأوليك

أ – رقم الحموضة: يظهر الجدولان (5 و 6) بعض الصفات الكيميائية لزيت بذور صنفين من العنب السوري (البلدي والحلواني) بحيث نجد أن رقم حموضة الزيت لكلا الصنفين يحدود (0.9 ملغ KOH /غ)، بينما بلغت نسبة الأحماض الدهنية الحرة محسوبة كحمض الأوليك ما قيمته (0.46 %) وهذا يتفق مع نتائج (Owon , 1999) على العنب المصري الذي كان فيه رقم الحموضة (0.78 ملغ KOH /غ) ونسبة (FFA = 0.44 %) وكانت مخالفة لنتائج (محمد ، 2000) على العنب المحلي (سلموني) فكان رقم الحموضة (1.91 ملغ KOH /غ) ونسبة (FFA = 0.76 %) بحيث أن رقم الحموضة يعبر عن مدى تحلل الغليسيريدات ضمن الزيت وبالتالي مدى تحرر وانفراد الأحماض الدهنية الحرة في وسط الزيت لذلك يعتبر مؤشراً على حدوث التزنخ المائي في الزيوت عموماً.

ب _ رقم البيروكسيد: يبين الجدولان (5 و 6) متوسط رقم البيروكسيد لصنفين من العنب الحلواني والبلدي على التوالي (5,49 – 6,59) ميلليمكافئ / كغ ، وهو يعتبر مؤشراً هاماً على عمق عمليات الأكسدة التي تحصل للزيت وبالأخص الأحماض الدهنية غير المشبعة فهو بالتالي مؤشر سلبي يدل على تدهور نوعية الزيت عموماً ، وهذه النتيجة مخالفة لنتائج (Owon , 1999) فقد بلغ رقم البيروكسيد بالعنب المصري (8 ميلليمكافئ / كغ زيت) ، وبالنهاية يبقى رقم بيروكسيد زيت بذور العنب بشكل عام منخفضاً عن زيوت غذائية أخرى كزيت الذرة وزيت بذرة القطن (10 ميلليمكافئ/كغ) من خلال (C.A.C.Codex , 1982) .

ج _ الرقم اليودي: يظهر الجدولان (5 و 6) الرقم اليودي لصنفين من العنب الحلواني والبلدي على التوالي تقريباً (129 – 128 غ/100غ زيت) وهذا يتفق مع ما وجده (محمد ، 2002) على العنب المحلي (السلموني)، وكان الرقم اليودي تقريباً (126 غ/100 غ زيت). ويخالف ما ذكره (Owon , 1999) عن الرقم اليودي لزيت بذور العنب المصرية (136 غ/100 غ زيت)متفوقاً بذلك على زيت الذرة وزيت بذرة القطن الذي كان على التوالي (128 – 105 غ /100 غ زيت) وهذه الأرقام تظهر امتلاك الزيوت المختبرة لنسبة مرتفعة من الأحماض الدهنية غير المشبعة.

د – رقم التصبن : من خلال الجدولين (5 و 6) تبين أن أرقام التصبن لزيت بذور العنب الحلواني والبلدي على التوالي (156.3- 166.2 ملغ KOH / غ زيت) وهذا يخالف ما وجده كلاً من (Owon , 1999) و (محمد ، 2002) ، بحيث ارتفعت أرقام التصبن وبلغت (186 – 190 ملغ KOH / غ زيت) وهذه الأرقام تماثل تقريباً رقم التصبن في زيت الذرة (190,6 ملغ KOH / غ زيت) وذلك حسب (Swen *et al* , 1964) وهذا يدل على أن زيت بذور العنب السورية يضم أحماضاً دهنية ذات وزن جزيئي أكبر من تلك الموجودة في زيت الذرة وزيت بذرة القطن.

الجدول رقم (7) نوع الأحماض الدهنية ونسبها لزيت بذور العنب (الأحمر الحلواني – والأبيض البلدي)

الأحماض الدهنية غير المشبعة	%		الأحماض الدهنية المشبعة	%	
	أحمر	أبيض		أحمر	أبيض
أوليك	16.40	15.25	بالميتيك	10.96	11.21
لينوليك	65.44	67.21	ستياريك	5.21	4.16
لينولينيك	0.28	0.40	بهنيك	0.25	0.16
بالميتوليك	0.24	0.24	ليغنوسيريك	1.16	1.18
----			ميرستيك	0.01	0.02
----			لاوريك	0.09	0.11
----			أراشيديك	0.06	0.06

هـ – نوع ونسب الاحماض الدهنية: يبين الجدول رقم (7) نسب الأحماض الدهنية الداخلة في تركيب زيت بذور العنب السوري الحلواني والبلدي ، حيث يلاحظ الطبيعة غير المشبعة من خلال احتوائها على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة وبلغت على الترتيب (82.36 – 83.10 %) في كلا الصنفين ، وقد احتل حمض اللينوليك النسبة الأعلى يليه حمض الأوليك ثم اللينولينيك وأخيراً البالميتوليك بنسب قدرها على التوالي:

في الحلواني (65.44 – 16.40 – 0.28 – 0.24) في حين كانت في البلدي (67.21 – 15.25 – 0.40 – 0.24) أما الأحماض الدهنية المشبعة فيحتل حمض البالميتيك النسبة الأعلى يليه حمض الستياريك ثم الليغنوسيريك، بهنيك، لاوريك، أراشيديك، ميريستيك لكلا الصنفين بنسب قدرها على التوالي : الحلواني (10.96 – 5.21 – 1.16 – 0.25 – 0.09 – 0.06 – 0.01) في حين كانت في البلدي (11.21 – 4.16 – 1.18 – 0.16 – 0.11 – 0.06 – 0.02) وكانت النسبة بالمجمل بالنسبة للصنفين على التوالي (17.64 – 16.90)

وهذه النتائج تتفق مع ما وجده (Galan et.al ،1986) وتخالف ما ذكره (Owon ، 1999) ومن خلال هذه النتائج يتبين أن زيت بذور العنب السوري لا يتجمد ولا تظهر عليه أية مؤشرات على تكون بللورات ثلجية عند خفض حرارته ضمن حمام ثلجي إلى (2 – 3 مْ) لمدة (5 – 7) ساعة وهذا يعود إلى ارتفاع نسبة الأحماض غير المشبعة ضمن الزيت .

الاستنتاجات والتوصيات :

1 – يتبين من مراجعة أرقام الجداول الواردة سابقاً مقدار الهدر الحاصل في بقايا بذور العنب خلال مراحل تصنيع النبيذ والمشروبات الكحولية والدبس في سوريا وعدم الاستفادة من هذه البقايا .

2 – يلاحظ من واقع دراسة تركيب بذور صنفين من العنب احتواء البذور على نسب جيدة من الزيت والبروتين وصلت إلى حدود (13 – 16 %) وهي متفوقة بذلك على أرقام الأبحاث الأخرى في هذا المجال مما يشجع على لفت الانتباه إلى إمكانية الاستفادة من هذه الكميات المهملة والمفقودة خلال مراحل تصنيع ثمار العنب ضمن القطر .

3 – يمتلك زيت بذور الصنفين الأحمر (الحلواني) والأبيض (البلدي)تركيباً جيداً من حيث توزيع الأحماض الدهنية إلى بعضها غير المشبعة والمشبعة : (US/S) حيث بلغت بحدود (4.8) مما يكسب الزيت الناتج قيمة غذائية عالية.

4 – الاقتراح بدراسة مدى ثبات زيت بذور العنب عند التخزين والقلي والاستخدامات الغذائية الأخرى.

المراجع :

1- المجموعة الاحصائية الزراعية السنوية، منشورات مديرية احصاء والتخطيط وزارة الزراعة والاصلاح الزراعي، دمشق، سوريا 2004.

2- محمد رامز /2006/ أهم مكونات العنب من صنف السلموني مع دراسة اقتصادية وكيميائية لخواص الزيت المستخرج من بذوره، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية العدد (3) المجلد (28).

3- حيدر محمد (1994) ، اختبارات وتجارب في الكيمياء الحيوية ، من منشورات جامعة تشرين- كلية الزراعة ص 68-77 .

4- AURANDL .W , Wood sA . E ., Wells M.R ., 1987, food composition and Analysis published By van Nostrand Reinnold company , Newyork , 665c.

5- BADIFU, G.I.O.Chemicaland physical analysis of oils from four species of cucurbitaceous. J.Am.oil chem . Soc., 1991 b,68: 428:432.

6- BOTOS , L.Newdomestic , source of vegetable oils ola , Szppan kazpetika , 1968.17 (1):73-77.

7- C.A.C. codex, Alimentar us com mission Recommended internal standards for edible fats and oils CACNOL . Ed 1, Joint FAO / WHO food standards program ROME , 1982.

8- FANTOZZI , P. and BETSCHART, A.A J OF AM. OIL CHEM SOC., 1979 , 65:457.

9- GALAN,M.: MARTINEZ, M .G., MONTIEL, J.A., PANDO , E . and SODRIQUEZ , L.F . Study of Agricultural by – products L – Paloina grape seed oil , Extraction , constants and fatty acids Grasasy Aceites 1986 , 37 (4) :179-182.

10- HIROSE , Y . and LWAMA , F, composition of seed oils in five varieties of Japanese grape Yukagaku ,1986 ,35 (9) :7 768-770.

11 – IGARTuBu, J.M . ;Rio,R.M;MASSANET , G.M.study of Agricultural by – Products .Extractability and amino acid composition of grape seed (Vitis vinifera) Proteins. Sci of food and composition of grape seed 1991 , 54 (3): 489 – 493 .

12 – KAMEL , B.S.;DAWSON , H .and KAKUDA , Ycharacter istics and composition of Melon and Grapeseed oils and Caces .J.Aoil chem Soc . , 1985,62(5) :884 – 886 .

13 – MOHARRAM, Y .G ;RAHMA,E.H.;MOSTAFA, M.M.and MESSALAM,A.S.F.Utilization of tomatocannery Wastes (seeds) in Food purposes Minofiya J .Agric vol1984,.8.Jan .

14 – OWON, M: A. Untraditional source of edible oil from raw grape (Vitis vinifera) seed J.Agric .Sci Mansora univ 1999,24 (5) : 2479 – 2490 .

15 – SWEN,D .structure and composition of fats and oils In Bailey , s industrial oil and fats products 3 rd ed , Intersci ., Div . ,John Wiley and sons Newyork 1964,3– 35 .

16 – TARANDZHIISKA , R .and STAMENOV,S .Triglyceride composition of different.

17 – TEKIAN, A.and VILE OGLU,S.Aresearchon some compositional properties of melon seed and beitter almond . Gida 1993 , 18 ,365 – 367.

18 – TSUYUKI, H .;Ltotbs . and KAMAGATAK .Lipid and triacylglycerol compositions of total Lipids in pumpkin seeds .Nippon shouting kogyo Gakkaiski 1985,32 , 7 – 15.

Chemical analysis of two varieties of grape's seeds and some of specifications of extractor oil from it

Dr. Ziad Al – Haji howejem
Professor in Department of Horticulture - Faculty of Agriculture
University of Al-Forat

Summary

In this research a chemical analysis of two kinds of grape seeds is studied (Halawani and Baladi) As well as attributes of extracted oil and the possibility of using this oil in food industry.

Results showed that the two kinds of grade seeds studied consist of dietary fiber (38.82 – 43.07 0%) oil (13.98-15.97 %) carbohydrates (15.50 - 15.66%) protein (13.53-16.10 %) .

Grape seeds oil is characterized with having a small amount of free fatty acid (0.46%) acid value .
(0.92 mg potassium ethers g) and a high lodine figure (129.2-128-glodine 100) Which assures the unsaturated nature of this oil . it also characterized with a low proxide value (5.49) compared to other saturated oils .

This oil corsists of (7 toll) saturated and unsaturated fatty acids .

Palmetic acid is considered the main saturated acid and lynolic the main unsaturated acid (65.44-67.21 %) .

Grape seed oil is rich in unsaturated fatty acids (82.36-83.10 %) which gives it excellent food capabilities and makes it useful in different food stand.

Key words: Halawani grape , Baladi grape, oil of seeds