

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technologique

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي بسكيكدة

Département des Sciences Naturelles

قسم العلوم الطبيعية



Mémoire de fin d'étude

مذكرة التخرج

من إعداد :

طيبوش آية

يونسى عبير

En vue de l'obtention du diplôme : Professeur d'Enseignement
secondaire

لنيل شهادة: أستاذ التعليم الثانوي

Thème

الموضوع

الزيوت النباتية البذرية كمصدر للفيتامين E

Sous la direction de : Dr Atrouz Kamal

تحت إشراف الأستاذ : د. عتروز كمال

رئيسا

المدرسة العليا للأساتذة-سكيكدة-

أعضاء لجنة المناقشة : د. بوغنجوة هشام

مناقشا

المدرسة العليا للأساتذة-سكيكدة-

د. شيدوح أمينة

Promotion Juin 2024 دفعة جوان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



إهداء

الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا على البدء والختام (وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ) بعد تعب ومشقة دامت خمس سنوات في سبيل الحلم والعلم حملت في طياتها أماني الليالي، وأصبح عنائي اليوم للعين قرّة، ها أنا أقف على عتبة تخرجني أقطف ثمار تعبي وأرفع قبعتي بكل فخر، فاللهم لك الحمد قبل أن ترضى ولك الحمد إذا رضيت و لك الحمد بعد الرضا، لأنك وفقنتني على إتمام هذا النجاح وتحقيق حلمي ...

وبكل حب أهدي ثمرة نجاحي وتخرجي ...

إلى من أوصاني بهما الرحمان حين قال ﴿ وَأَخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ الذَّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ أَرْحَمُهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا ﴾ [الإسراء: 24]

إلى أعز الناس وأقربهم إلى قلبي إلى والداي العزيزان اللذان كانا عوما وسندا لي وكان لدعائهما المبارك أعظم الأثر في تسيير سفينة البحث حتى ترسو على هذه الصورة، ربما لا أملك دائما جرأة التعبير عن الامتنان والعرفان لكن يكفي أن تعرفا يا شمعتا حياتي أن لكما ابنة تنتظر فرصة واحدة لتقدم لكما الروح والقلب والعين هدية رخيصة لكل ما قدمتماه ... أسأل الله لكما دوام الصحة والعافية.

إلى من تسعد عيني برؤية وجوههم ويفرح فؤادي بسماع رنات ضحكاتهم، إلى من انتظروا قطاف ثمرة جهدي طويلا فكانوا شركاء كل بسمة ودمعة وحسرة... أحبباء قلبي إخوتي (رحاب، حسنى، شهد، عبد المعين).

إلى من شجعوني في رحلتي إلى التميز والنجاح إلى من ساندوني ووقفوا بجانبي، إلى من راهنوا على نجاحي ودائما ما يذكرونني بمدى قوتي واستطاعتي ... لرفاق السنين

ل " أنا " التي تبتسم بداخلي، التي تتمسك بأمل الله في غد أجمل لشخصي الذي نسيت نصيبه من الحب ... نعم أستحق

إلى كل من سكنوا قلبي ونسيهم قلبي ولم تتسع لهم هذه الورقة ...

إلى كل هؤلاء: أهدي هذا العمل الذي أسأل الله تعالى أن يتقبله خالصا ...

آية





إهداء

وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

الحمد لله الذي ما تم جهد وما ختم سعي و ما تيسر أمر إلا بتوفيقه، الحمد لله شكرا وامتنانا و إقرارا بفضله واعترافا بعظيم كرمه، الحمد لله ليلا و نهارا سرا وجهرا لك الحمد ربي حتى ترضى وترضيني إلى أول من وهبني القلم إلى من أعطى كلمة معلم حقها إلى الروح السامية رفيق الخطوة الأولى جدي " مخلوفي عبد القادر " رحمك الله وجعلك ممن يقال لهم " اذْخُلُوهَا بِسَلَامٍ آمِنِينَ " إلى من كلله الله بالهبة والوقار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار إلى رجل الكفاح الذي طلبت منه نجمة فعاد وهو يحمل السماء إلى والدي "رياض" إلى ملاكي في حياتي إلى معنى الحب و التفاني إلى بسمة الحياة وسر الوجود إلى كل من كان دعائها سر نجاحي وحنانتها بلسم جراحي أُمي الحبيبة " مخلوفي نور الهدى " إلى من وهبني الله نعمة وجودها في حياتي إلى التي طفرت بها هدية من القدر إلى العقد المتين أختي الوحيدة والصغرى " فاطمة " إلى من ورثت أُمي رائحتها جديتي " عميور فتيحة " و إلى من يحملون أسماء أخرى للحب خالاتي " راضية , ابتسام، كريمة، أحلام "هم و أزواجهم إلى مأمني وأماني إلى الكتف الذي أستند عليه و اليد التي تربت عليا كل حين أخوالي " مخلوفي مُجدو شمس الدين " ... إلى من وجدتها منذ نعومة أظفاري و في أول خطواتي " عمتي جميلة " إلى أول أحفاد عائلة مخلوفي " أيمن، مُجد أمين، كوثر، مُجد ولينة " وإلى أواخر العنقود "رتيل، ساجدة، تقوى، بتول، رقية" إلى من كانت صداقتنا من أجمل صدف الزمان إلى من شاركتني في هذا العمل صديقتي و زميلتي "آية طيبوش" ... إلى من جسدت مقولة " وما الصداقة إلى اتكاء نفس على نفس " إلى من حفزني و ألهمني طموحها صديقتي " شيزو" وأخيرا أهدي هذا العمل إلى نفسي، إلى أنا لأنني أستحق بعد كل العنا أن أقتطف لنفسني كلمة بعد هذا الجنى

عبير





شكر و عرفان

بعد التحية و التقدير، نتقدم بقولنا اللهم لك الحمد و لك الشكر على نعمتك التي أنعمتنا بها بمعرفة العلم و نور الفهم، فالحمد لله على توفيقه لنا و منحنا قوة الإرادة لإنجاز هذا العمل.

وامتثالاً لقوله ﷺ:

" من لا يشكر الناس لا يشكر الله "

نتوجه بجزيل الشكر وجميل العرفان إلى الأستاذ "عتروز كمال" الذي أشرف على هذا البحث و وجهنا وتابعا طيلة مسار إعدادنا لهذه المذكرة.

كما نتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة التي تشرفت بقبول مناقشة هذه المذكرة

وفي الأخير نشكر كل من قدم لنا يد العون و المساعدة من قريب أو من بعيد ونسأل الله عز وجل أن يجعل ذلك في ميزان حسناتهم إنه قريب مجيب



الفهرس

إهداء

شكر و عرفان

الفهرس

قائمة الجداول

قائمة الأشكال

قائمة الاختصارات و الرموز

1	مقدمة
	الفصل الأول :عموميات حول الزيوت النباتية
4	1. تعريف البذور الزيتية
5	2. هيكل وبنية البذور الزيتية
7	3. تعريف الزيوت النباتية
8	4. طرق استخلاص الزيوت النباتية
9	4. طرق ووسائل استخلاص الزيوت النباتية
9	1.4 الطرق الميكانيكية
9	1.1.4. الاستخلاص بالضغط الميكانيكي البارد
10	2.1.4. الاستخلاص بالضغط الميكانيكي الساخن
11	2.4 الطرق الكيميائية
11	1.2.4. الاستخلاص باستخدام المذيبات الكيميائية
13	3.4 العمليات البديلة
14	1.3.4. الاستخلاص الخالي من المذيبات
14	2.3.4. عمليات استخدام المذيبات البديلة
15	3.3.4. الاستخلاص باستخدام السوائل فوق خرجة $SCCO_2$
17	5. معايير جودة ونوعية الزيوت
17	1.5 مؤشر الحمض
18	2.5 مؤشر البيروكسيد
18	3.5 مؤشر البارانيبيدين
19	4.5 مؤشر التوكس
19	6. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت النباتية
19	1.6 الخصائص الفيزيائية
20	2.6 الخصائص الكيميائية

21	7. فوائد ومخاطر الزيوت النباتية.....
21	1.7. فوائد الزيوت النباتية.....
23	2.7. مخاطر الزيوت النباتية.....
23	8. التركيب الكيميائي للزيوت النباتية.....
23	1.8. الجزء القابل للتصين.....
23	1.1.8. مفهوم التصين.....
24	2.1.8. الأحماض الدهنية.....
24	1.2.1.8. تعريف الأحماض الدهنية.....
24	2.2.1.8. تصنيف الأحماض الدهنية.....
26	3.1.8. الجليسرول.....
27	4.1.7. الدهون الثلاثية.....
27	2.8. الجزء الغير قابل للتصين.....
28	1.2.8. المركبات الفينولية.....
28	1.1.2.7. تعريف المركبات الفينولية.....
28	2.1.2.7. الخواص الفيزيائية للفينولات.....
28	3.1.2.8. أقسام المركبات الفينولية.....
29	4.1.2.8. وظيفة عديدات الفينول وأهميته في النبات.....
30	2.2.8. الفيتوستيرول.....
30	1.2.2.8. بنية وخصائص الفيتوستيرول.....
31	2.2.2.8. الدور الفيزيولوجي للفيتوستيرول في النبات.....
32	3.2.2.8. عوامل الاختلاف في محتوى تكوين الفيتوستيرول في البذور.....
32	3.2.8. الكاروتينات.....
33	4.2.8. التوكوفيرول.....

الفصل الثاني: الفيتامين E في الزيوت النباتية

35	1. نبذة تاريخية عن مراحل اكتشاف الفيتامين E.....
36	2. تعريف الفيتامين E.....
36	3. هيكل وتسميات الفيتامين E.....
37	4. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفيتامين E.....
37	1.4. الذوبان.....
37	2.4. الاستقرار.....
37	3.4. الخاصية الطيفية.....
38	5. مصادر الفيتامين E.....

38.....	1.5. المصادر النباتية.....
39.....	2.5. المصادر الحيوانية.....
39	6. تقنيات فصل الفيتامين E
40	7. التصنيع الحيوي للفيتامين E
42	8. ميثابوليزم الفيتامين E
42.....	1.8. الامتصاص المعوي.....
42.....	2.8. النقل والتوزيع.....
43.....	3.8. الهدم.....
44.....	4.8. التخلص.....
44	9. الاحتياجات الفيزيولوجية للفيتامين E
45	10. الفيتامين E في الأنسجة النباتية و البذور
45.....	1.10. تموضع الفيتامين E في الأنسجة النباتية و البذور.....
45.....	2.10. عوامل اختلاف الفيتامين E في الأنسجة و البذور.....
46.....	1.2.10. العوامل البيئية.....
46.....	2.2.10. العوامل الوراثية.....
46.....	3.10. دور الفيتامين E في الأنسجة النباتية و البذور.....
47	11. الفيتامين E كمضاد للأكسدة البيولوجية
47.....	1.11. الإجهاد التأكسدي في الخلايا البيولوجية.....
47.....	2.11. آلية عمل الفيتامين E كمضاد للأكسدة.....
48.....	3.11. العلاقة بين بنية و هيكل الفيتامين E ووظيفته التأكسدية.....
49.....	4.11. العلاقة بين الفيتامين E و بعض مضادات الأكسدة الأخرى.....
49.....	1.4.11. العلاقة بين الفيتامين E و الفيتامين C.....
50.....	2.4.11. العلاقة بين الفيتامين E و الفيتامين A.....
50.....	3.4.11. التفاعل بين الفيتامين E و الفيتامين K.....
50	12. الأدوار التأكسدية و الغير تأكسدية للفيتامين E
50.....	1.12. الوظائف التأكسدية للفيتامين E.....
50.....	1.1.12. الفيتامين E ومرض السرطان.....
50.....	2.1.12. الفيتامين E و مخاطر القلب و الأوعية الدموية.....
51.....	3.1.12. وظيفة الفيتامين E في تقليل خطر إعتام عدسة العين.....
51.....	4.1.12. الفيتامين E و الجهاز العضلي.....
51.....	5.1.12. الفيتامين E و الإلتهابات المناعية.....
51.....	2.12. الوظائف الغير مضادة للأكسدة للفيتامين E.....

- 51.....1.2.12. التنظيم الإنزيمي.....
- 51.....2.2.12. التنظيم الجيني.....
- 52 13. سمية الفيتامين E.....
- الفصل الثالث: دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية
- 54 1. تحليل محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول عند بعض الأنواع النباتية.....
2. مقارنة محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول لزيوت بذرية مستخلصة من أصناف نباتية مختلفة تابعة لنفس النوع النباتي..... 57
3. دراسة اختلاف محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول بين الأنسجة النباتية..... 63
4. مقارنة محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول عند نفس الأنواع النباتية في ظروف بيئية مختلفة..... 65
- 70 خلاصة عامة.....

قائمة المراجع

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
5	متوسط محتوى الدهون في بعض الأنواع النباتية	الجدول 01
15	مقارنة بين مجموعة من المذيبات البديلة	الجدول 02
16	درجات الحرارة والضغوط الحرجة لبعض المذيبات المستخدمة في الاستخلاص	الجدول 03
25	أهم الأحماض الدهنية المشبعة	الجدول 04
25	الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع	الجدول 05
29	أقسام عديدات الفينول	الجدول 06
38	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفيتامين E	الجدول 07
39	محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول في بعض زيوت البذور	الجدول 08
45	الاحتياجات الفيزيولوجية من الفيتامين E	الجدول 09
55	قيم التوكوفيرول والتوكوترينول عند بعض الأنواع النباتية مقدرة بـ (mg/kg)	الجدول 10
58	محتوى التوكوفيرول عند 11 صنف من العنب بوحدة (mg/kg)	الجدول 11
60	محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول لبعض أنواع الزيوت البذرية للقمح بوحدة (mg/kg)	الجدول 12
62	محتوى التوكوفيرول في الزيوت البذرية المستخلصة من 11 صنف من أنوية التمر السعودي بوحدة (ng/100 g)	الجدول 13
64	محتوى التوكوفيرول على مستوى بذور العنب بوحدة (Mg/Kg)	الجدول 14
64	محتوى التوكوفيرول على مستوى ثفل العنب بوحدة (Mg/Kg)	الجدول 15
65	محتوى التوكوفيرول على مستوى سيقان العنب بوحدة (Mg/Kg)	الجدول 16
66	محتوى التوكوفيرول و التوكوترينول في زيت بذور الرمان مقدرة بـ (mg/100g)	الجدول 17
68	قيم التوكوفيرول عند بذور الكتان مقدرة بـ (µg/g)	الجدول 18

قائمة الأشكال

رقم الأشكال	عنوان الشكل	الصفحة
الشكل 01	رسم تخطيطي للزيت داخل الأجسام الزيتية	6
الشكل 02	(أ) صورة مجهرية لقسم من بذور اللفت الناضجة سمكها 1 مم تكبير $580\times$ (ب) و(ج) صور المجهر الإلكتروني النافذ توضح بنية خلايا الفلقة لبذور اللفت الناضجة بتكبير $3700\times$	7
الشكل 03	رسم تخطيطي لنظام الضغط البارد	9
الشكل 04	الزيت الخام	10
الشكل 05	عجينة الزيت	10
الشكل 06	المسخنات الحرارية	10
الشكل 07	هياكل الهكسان وإيزوميراته المختلفة	11
الشكل 08	تركيب جهاز السوكسيليت	12
الشكل 09	رسم توضيحي لنظام تشغيل السوكسيليت	13
الشكل 10	رسم تخطيطي للمكبس المخروطي	14
الشكل 11	مخطط حالات المادة	15
الشكل 12	رسم تخطيطي لتركيب الاستخلاص بواسطة $SCCO_2$	17
الشكل 13	تفاعل أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة	18
الشكل 14	تفاعل أكسدة اليوديد	18
الشكل 15	تعيين درجة الانصهار بطريقة الأنبوب الشعري المغلق	20
الشكل 16	معادلة التصين	24
الشكل 17	الصيغة الكيميائية النصف مفصلة للجليسيرول	27
الشكل 18	رسم تخطيطي للدهون الثلاثية	27
الشكل 19	البنية الكيميائية للكوليسترول والفيستيرولات الرئيسية	30
الشكل 20	الهياكل المترافقة الرئيسية للفيستيرول	31
الشكل 21	الصيغ الكيميائية للتوكوفيرول والتوكوترينول	36
الشكل 22	مسار الشيكيمات والفوسفات ميثيليريثرينول لتكوين الفيتامين E	41
الشكل 23	التخليق الحيوي للتوكوكرومانول	42

43	آلية امتصاص ونقل وتوزيع الفيتامين E	الشكل 24
44	رسم تخطيطي توضيحي لاستقلاب الفيتامين E	الشكل 25
48	الآلية المضادة للأكسدة	الشكل 26
49	تجديد الفيتامين E من شكله الجذري	الشكل 27

قائمة الاختصارات والرموز

الاسم	الرمز
Supercritical carbone dioxide ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج	SCCO ₂
Criticaltemperature درجة الحرارة الحرجة	Tc
Critical pressure الضغط الحرج	Pc
Peroxide value مؤشر البيروكسيد	PV
Anisidine value مؤشر الأنيسيدين	AnV
Total oxidation الأكسدة الكلية	Totax
Ester value رقم الأستر	EV
Acid value رقم الحامض	AV
Saponification value رقم التصبن	SV
Dégrécelsius الدرجة المئوية	C°
Pourcentage النسبة المئوية	%
Chromatographie Liquide à Haute	HPLC

Performance الكروماتوغرافيا السائلة العالية الأداء	
Thin-layer chromatography كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	TLC
acide homogentisique حمض الهوموجينيتيسيك	HGA
tyrosine aminotransferase تيروزين أمينو ترانسفيراز	TATs
geranylgeranyl diphosphate جيرانييل الجيرانييل ثنائي الفوسفات	GGDP
homogentisate phytyl transferase الهوموجينيتيسيك فيتيل ترانسفيراز	HPTs
phytyl diphosphate فيتيل ثنائي الفوسفات	PDP
Methylphytylbenzoquinol ميثيل فيتيل بنزوكوينول	MPBQ
Methylgeranylgeranylbenzoquinol ميثيل جيرانييل جيرانييل بزوكوينول	MGGBQ
Dimethylphytylbenzoquinol ثنائي ميثيل فيتيل بنزوكوينول	DMPBQ
Dimethylgeranylgeranylbenzoquinol ثنائي ميثيل جيرانييل جيرانييل بزوكوينول	DMGGBD
tyrosine aminotransferase إنزيم تيروزين أمينو ترانسفيراز	TATs
tocopherol cyclase إنزيم توكوفيرول سيكلاز	Tc
tocopherol methyltransferase إنزيم توكوفيرول ميثيل ترانسفيراز	TMT
Microgramme ميكروغرام	g μ
Nanogramme نانوغرام	ng
Milligramme ميليغرام	Mg
Gramme غرام	g
Kilogramme كيلوغرام	Kg
Non détecte أقل من إمكانية القياس، و يحدد أنه ≥ 0.05	Nd

في المئة	
Trace وجود كميات ضئيلة	Tr

مقدمة

تشكل الدهون والزيوت عنصرا حيويا للعديد من مكونات الخلايا ومصدرا هاما للطاقة، وواحدة من المكونات الخمسة الأساسية للنظام الغذائي البشري إلى جانب البروتين والكربوهيدرات والمعادن والفيتامينات، كما أنها بمثابة حامل للفيتامينات القابلة للذوبان في الدهون وتساهم بشكل كبير كمكونات وظيفية في تحسين الخصائص الحسية للعديد من المنتجات الغذائية المصنعة (Chandrasekaran and Shine., 2012).

يتم الحصول على الزيوت والدهون بشكل رئيسي من مصادر نباتية وحيوانية، وعلى الرغم من توفر أعداد كبيرة من الحيوانات كمصدر للدهون والزيوت إلا أنه لا يمكن تفضيلها على المصادر النباتية. ومن ثم فإن إنتاج الزيوت سواء للاستخدامات الغذائية أو الصناعية فإنه يعتمد بشكل أساسي على إنتاج بذور الزيوت النباتية، حوالي 71% من الزيوت أو الدهون الصالحة للأكل تأتي من مصادر نباتية (Chandrasekaran and Shine., 2012).

عُرفت الزيوت النباتية منذ آلاف السنين، وكانت تستخرج من البذور والثمار الزيتية التي احتلت مكانا هاما بين المنتجات الزراعية ويعتبر استخدام زيوت النباتات تقليد عريق، فقد استخدمت الزيوت النباتية منذ العصور القديمة في الطب التقليدي والعلاج النباتي، واستفاد الأجداد من فوائد هذه الزيوت في تحسين صحتهم وعلاج أمراضهم. وعلى مر العصور تطور استخدام زيوت النباتات وتوسعت استخداماتها لتشمل العديد من المجالات مثل: العطور، المستحضرات الطبية، الأغذية والعناية الشخصية.

تُعتبر الزيوت النباتية من المكونات الأساسية في التغذية البشرية، حيث تحتوي على مجموعة متنوعة من العناصر الغذائية الضرورية لصحة الإنسان، بالإضافة إلى ذلك فهي تشمل مجموعة متنوعة من الفيتامينات والمعادن (Van der Vossen *et al.*, 2007) ومن بينها الفيتامين E، فالزيوت النباتية تعد مصدرا غنيا بهذا الفيتامين الحيوي.

يعد الفيتامين E من الفيتامينات الذائبة في الدهون، وهو يعمل كمضاد أكسدة قوي. يعتبر هذا الفيتامين ضروريا للحفاظ على صحة الجسم ووظائفه العامة، كما يساهم في الحماية من الضرر الناتج عن الجذور الحرة وتأثيراتها الضارة على الخلايا (Schneider., 2005). يتوفر الفيتامين في مجموعة متنوعة من المصادر بما في ذلك الزيوت النباتية التي تعد مصدرا غنيا بهذا الفيتامين.

خلاصة القول أن المملكة النباتية مصدر مهم وكثرا لا ينضب من الأنواع النباتية التي تحتوي على الفوائد، وعلى ضوء ذلك جاءت هذه الدراسة بهدف تقييم أهمية الزيوت النباتية والبذرية خاصة كمصدر للفيتامين E في أنواع مختلفة من زيوت النباتات، كما ستبحث أيضا في تأثير العوامل المختلفة على محتوى الفيتامين E في الزيوت النباتية. شملت هذه المذكرة فصلين نظريين ودراسات سابقة وهي كالتالي:

الفصل الأول: يتناول الزيوت النباتية، مكوناتها، خصائصها، طرق استخلاصها، وتطرقنا لأهمية ومخاطر الزيوت النباتية.

الفصل الثاني: يتناول الفيتامين E، مصادره، خصائصه، دوره في الأنسجة النباتية وكمضاد للأكسدة البيولوجية.

أما جزء الدراسات السابقة فهو الفصل الثالث يدرس النتائج والمناقشة لأهم العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين E في الزيوت البذرية، ونهني عملنا بخلاصة عامة، وبهذا نكون قد أجبنا على الأسئلة البحثية التالية:

- ما هي أنواع الزيوت النباتية التي تحتوي على أعلى محتوى من الفيتامين E؟
- ما هي العوامل التي تؤثر على محتوى الفيتامين E في الزيوت النباتية؟
- ما هي الفوائد الصحية لتناول الزيوت النباتية الغنية بالفيتامين E؟

الفصل الأول

عموميات حول الزيوت النباتية

مدخل

تمثل المملكة النباتية ثروة طبيعية هائلة من حيث تنوع المنتوجات التي تقدمها، ومن بين هذه المنتجات تأتي الزيوت النباتية كمكون أساسي ومهم، وتشمل هذه الزيوت مجموعة متنوعة من الأنواع مثل: زيت الزيتون، زيت عباد الشمس، زيت اللوز، والعديد من الزيوت الأخرى المستخرجة من بذور النباتات أو ثمارها أو أجزاء أخرى.

تستخدم هذه الزيوت في مجموعة متنوعة من الصناعات بما في ذلك صناعة الطعام، صناعة العناية بالبشرة والشعر، صناعة الصابون، والصناعات الطبية والكيميائية مما يجعلها جزءا أساسيا في حياة البشر واحتياجاتهم اليومية لما تحتويه من أحماض دهنية أساسية مثل الأوميغا 3 والأوميغا 6 وفيتامينات ومضادات الأكسدة لاسيما الفيتامين E التي تعتبر مفيدة للغاية للصحة العامة.

1. تعريف البذور الزيتية

تعد البذور الزيتية أحد أهم أنواع البذور النباتية (Chourgui., 2021) وتعرف بأنها ناتج عملية تطور المبيض بعد مرحلة الإخصاب، حيث يتكون الجنين من اللاقحة (الزيجوت) والذي يكون داخل الأنسجة الغذائية التي تكون في شكل فلقة أو فلقات. وهي عبارة عن نبات جنيني في حالة سكون (Nivot., 2005)، وتمتاز البذور الزيتية باحتوائها على نسبة عالية من الدهون والزيوت النباتية بين أنسجتها (Chergui., 2021) والتي يمكن أن تصل إلى حوالي 70 إلى 80% من كتلة البذرة. وتختلف جودة ونوعية هذا الأخير باختلاف النوع والصنف النباتي للبذور، بالإضافة إلى اختلاف الظروف البيئية في الوسط ويمثل الجدول -01- أهم البذور الزيتية التي تمثل المصدر الرئيسي للزيوت النباتية في العالم والتي تحتكر السوق العالمية بأكثر من 90% من الإنتاج العالمي.

أنواع البذور الزيتية	نسبة الزيوت النباتية
بذور النخيل	45%
بذور عباد الشمس	41%
بذور الفول السوداني	40%
بذور اللفت	39%
الزيتون	28%
فول الصويا	19%
بذور القطن	15%
جنين القمح	11-9.5%

الجدول 01: متوسط محتوى الدهون في بعض الأنواع النباتية (Gagnon., 2021)

ولقد شهد سوق البذور الزيتية تطورا مذهلا حيث أثبتت الدراسات زيادة في كمية الإنتاج بمقدار عشرات الأضعاف خلال الخمسين عاما الماضية، ومن المتوقع أن ترتفع هذه الأخيرة بنسبة 4 % خلال السنوات القادمة أي ما يعادل حوالي 4 ملايين طن ويرجع ذلك أساسا إلى تطبيقاتها المتعددة في مختلف مجالات الحياة (Gagnon., 2021).

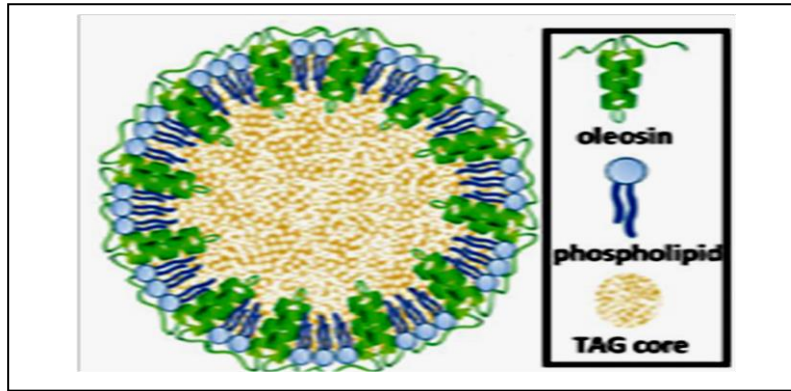
2. هيكل وبنية البذور الزيتية

تمتاز البذور الزيتية ببنية معقدة التركيب نوعا ما وتتشترك مع غيرها من أنواع البذور النباتية الأخرى في ثلاث مكونات رئيسية: جنين البذرة والذي يمثل العنصر الأساسي للبذرة ويتشكل من اتحاد خلايا جنسية مؤنثة ومذكرة (Nouar., 2007) محاط بنسيج مغذي غني بالمغذيات والطاقة يدعى السويداء (Anazala., 2006). وتغلف هذه الأعضاء بغلاف بذري والذي بدوره يتكون من أغلفة البويضة المستمدة من أنسجة المبيض المحيطة و الكيس الجنيني (Nivot., 2005)، وغلاف داخلي شفاف ورقيق وآخر خارجي ذو لون داكن وكلاهما يوفر الحماية للأعضاء الجنينية (معمري و بالي، 2015).

من الناحية النسيجية تحتوي البذور الزيتية أيضا على عضيات تحت خلوية متخصصة في تخزين الزيوت والدهون النباتية تسمى الجسيمات الزيتية (Nikiforidis., 2014). تنشأ هذه الأخيرة من الشبكة

الأندوبلازمية للخلايا الجنينية للبذرة بواسطة إنزيمات تصنيع حيوي متخصصة وتتموضع على مستوى النسيج المغذي إذا كانت البذور الزيتية ثنائية الفلقة مثل الجسيمات الزيتية لبذور اللفت وعباد الشمس، أو تبقى متموضعة على مستوى الطبقات الجنينية في حالة أن البذور الزيتية أحادية الفلقة. ويختلف حجم وشكل الجسيمات الزيتية باختلاف النوع النباتي بالإضافة إلى تأثير العوامل الخارجية والمناخية، فقد أثبتت الدراسات أن البذور الزيتية التي تحتوي على مستوى عال من الرطوبة تتميز بجسيمات زيتية كروية الشكل يتراوح قطرها من 0.2 إلى 10 ميكرو متر عكس تلك المنخفضة المحتوى الرطوبي تتميز بجسيمات زيتية غير منتظمة الشكل (Purkrtova *et al.*, 2008)

ويتكون هيكل الجسيمات الزيتية من طبقة وحيدة من الفوسفوليبيدات يتخللها بروتينات (Oleosin)، تتوضع الفوسفوليبيدات (Phospholipid) بالجزء الكاره للماء نحو الداخل أما الجزء الكاره للماء فيكون نحو الخارج (المحتوى السيتوبلازمي)، تحيط الطبقة بزيوت مدخرة على شكل ثلاثي الجلسيريد (TAGcore) (Gagnon., 2021) كما هو موضح في الشكل -01-

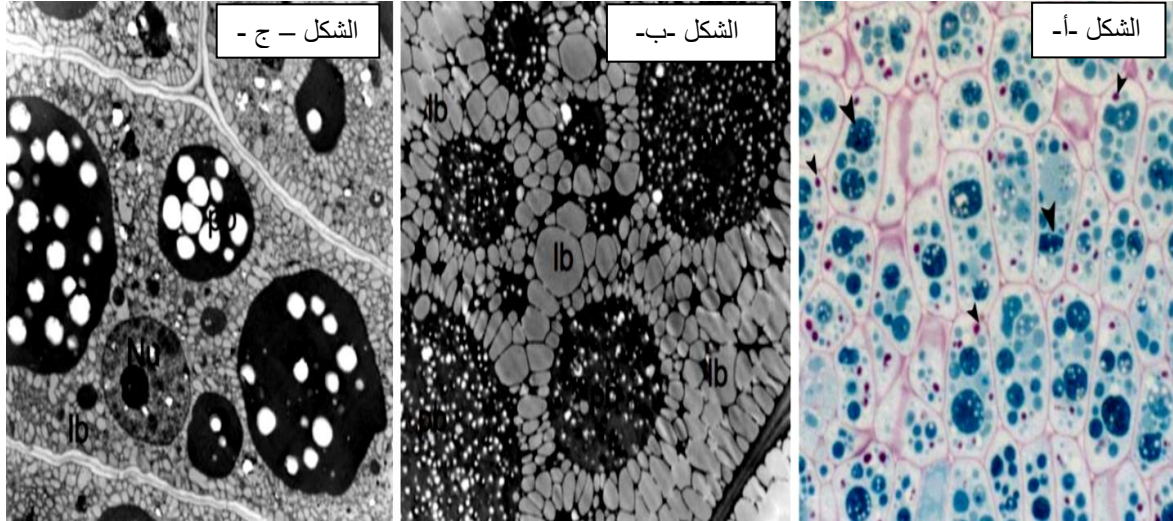


الشكل 01: رسم تخطيطي للزيت داخل الجسيمات الزيتية (karefyllakisel *et al.*, 2019)

وتتصل بهذه الطبقة مجموعة من البروتينات الغشائية الهيكلية على غرار الأوليوسينات أهمها الكالسيومينات والستيروليزينات التي تمنح الاستقرار الفيزيائي والكيميائي للأجسام الزيتية وتمنع اندماجها مع بعضها البعض.

بالإضافة إلى البروتينات الهيكلية تتراكم بروتينات أخرى على الجسيمات الزيتية تسمى حبيبات الأوليرون أو حبيبات البروتين، هذه العضيات تكون أكثر كروية من الأجسام الزيتية ويبلغ الحد الأقصى لحجمها 90 ميكرو متر (Kuanget *et al.*, 2000)، وبالتالي فإن الأجسام البروتينية أكبر بـ 10 إلى 100 مرة من الأجسام الزيتية، وتتمثل هذه البروتينات في الألبومين والجلوبيولين، ويمكن أن تمثل أكثر من 85% من إجمالي بروتينات البذور. وتجدر الإشارة إلى أن الألبومين قابل للذوبان تماما في الماء عكس الجلوبيولين القابل للذوبان في المحاليل القلوية وتوجد بروتينات أخرى ولكنها قليلة مثل الغلوتين والبرولامين (Branlard and Bancel., 2007).

ويوضح الشكل -02- التنظيم الخلوي لبذور اللفت حيث تم تلوين حبيبات الأليرون باللون الأحمر مع كاشف أزرق الأنيلين Pb أما الأجسام الزيتية فتكون عديمة اللون.



الشكل 02: (أ) صورة مجهرية لقسم من بذور اللفت الناضجة سمكها 1 مم تكبير $\times 580$ ، (ب) و (ج) صور المجهر الإلكتروني النافذ توضح بنية خلايا الفلقة لبذور اللفت الناضجة بتكبير $\times 3700$ (Kuang et al., 2000)

3. تعريف الزيوت النباتية

تعد الزيوت النباتية والمواد الدسمة والدهون من المكونات الأساسية التي تدخل في تركيب جميع الكائنات الحية، وتعرف الزيوت النباتية على أنها مواد دهنية تستخرج من البذور والثمار أو أجزاء أخرى للنباتات (الفواز، 2008)، لكن تعتبر البذور والثمار الزيتية المصدر الرئيسي لاستخلاص الزيوت النباتية (لبوز و آخرون، 2018)، والتي عادة ما تكون في حالة سائلة عند درجة حرارة الغرفة، ومع ذلك يمكن أن تصبح صلبة عند درجات حرارة منخفضة وهذا يعتمد على نوعية الزيت وتركيبه الكيميائي، كما تختلف الزيوت النباتية في مستويات لزوجتها أو كثافتها وهذا يعتمد أيضا على تركيبها الكيميائي، على سبيل المثال يميل جوز الهند أن يكون أكثر لزوجة من زيت الزيتون، بالإضافة إلى ذلك فلكل زيت نقطة معينة يتجمد فيها ونقطة ينصهر فيها، هذه النقطتان تختلف بناءً على تركيب الزيت.

تصنف الزيوت النباتية حسب مصدرها إلى عدة أنواع منها :

➤ **زيوت ثابتة:** وهي عبارة عن مركبات ذات تركيب كيميائي ثابت أي أنها لا تتطاير في درجة حرارة الغرفة وكذلك مع بخار الماء وتتكون من مجموعة من الأحماض الدهنية الغير مشبعة وتكون عملية

استخلاصها بكميات كبيرة من بذور النباتات وهي أيضا تحتوي على نسبة من الفيتامينات (فيتامين A وفيتامين E) وأملاح معدنية مثل اليود والمغنيزيوم ومواد كربوهيدراتية حيث تستعمل غالبا في التغذية. **➤ زيوت طيارة:** وهي عبارة عن مركبات عضوية تتطاير في درجة حرارة الغرفة وكذلك مع بخار الماء و تكون عملية استخلاصها بنسبة قليلة جدا وخفيفة في قوامها ومتطايرة وتستعمل لصناعة العطور والأدوية مثل بذور الكتان وزيت النعناع وتستعمل أيضا كمنكهات للأغذية (سلامة وآخرون، 2016).

4. طرق استخلاص الزيوت النباتية

لم تكن طرق استخلاص الزيوت قديما متطورة جدا ففي الواقع كانت تعتمد على مبدأ سحق البذور الزيتية باستخدام أدوات تقليدية تعتمد على الهاون والمدقة (Juba., 2022)، ومع تطور التكنولوجيا تم اختراع أدوات أكثر تطورا وتقدما، ففي سنة 1795 تم اختراع المكبس الهيدروليكي الذي تم تطويره إلى المكبس اللولبي سنة 1906. وفي سنة 1855 تمت أول عملية استخلاص بالمذيبات وذلك عن طريق استعمال ثاني كبريتيد الكربون كمنظف لاستخراج الزيت المتبقي في ثفل الزيتون والتي تم تطويرها سنة 1864 عن طريق استبدال كبريتيد الكربون بالمذيبات الهيدروكربونية الحالي (Hoffman., 2013).

وقبل البدء في عملية الاستخلاص تخضع البذور الزيتية لمجموعة من المعاملات التقنية التي تهدف إلى تحسين جودة الزيت وزيادة المرودية والتي تتمثل في:

تنظيف البذور: وتهدف إلى إزالة البذور المكسورة والغير ناضجة بالإضافة إلى المواد الغريبة المصاحبة لها مثل الرمل والأحجار وقطع المعادن وذلك بواسطة مناخل وهزازات التيار الهوائي، وتكمن أهمية هذه العملية في تحسين نوعية الزيت المنتج وحماية الأجهزة المستعملة من العطب (الفواز، 2008).

إزالة القشور: وتحدث هذه المعاملة في حالة البذور ذات القشرة السميكة مثل بذور الفول السوداني أو تلك ذات القشرة الملصقة مثل بذور دوار الشمس أو الصويا، أما البذور التي لا تحتوي على أغلفة مثل بذور اللفت والكتان فلا تحتاج إلى تقشير (الفواز، 2008).

وتختلف طريقة إزالة القشرة باختلاف نوع البذرة، فبذور الفول السوداني تتم عن طريق أجهزة سحق البذور، أما بذور دوار الشمس فيتم تقشيرها بواسطة الطواحن القرصية أو قذف البذور بسرعة عالية جدا ما يؤدي إلى انفلاقها، بينما يتم تقشير بذور الصويا عن طريق التكسير (الفواز، 2008).

الطحن: وتعمل على تحرير الزيت من داخل أغلفة الجسيمات الزيتية في البذور، أما الثمار الزيتية مثل ثمار النخيل فتحتاج إلى تكسيرها وسحقها لتحرير اللب (الفواز، 2008).

المعاملة الحرارية: وتتم لبعض أنواع البذور الزيتية التي تحتاج إليها قبل الاستخلاص، وتهدف إلى زيادة كمية الزيت المستخلص من خلال تمزيق أغلفة الجسيمات الزيتية وتخثر البروتينات المحيطة بها هذا من

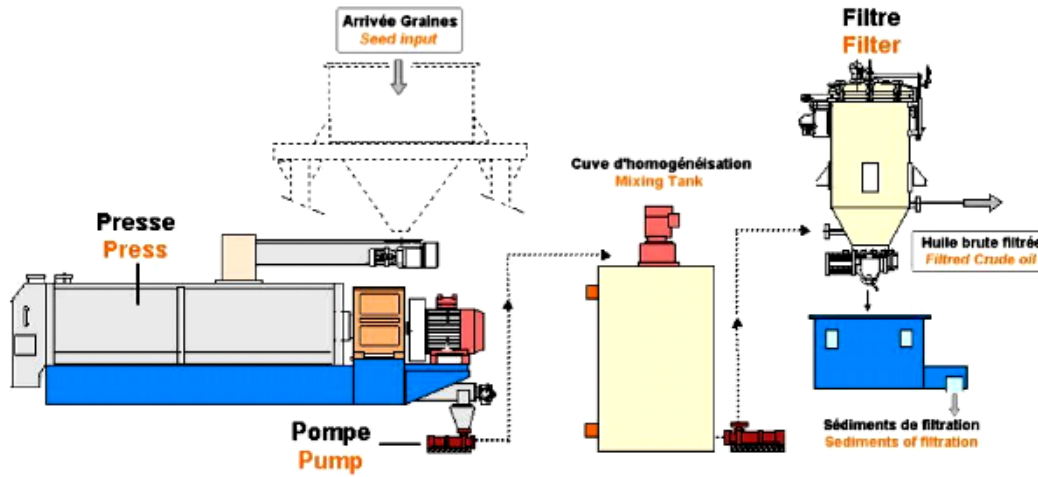
جهة، ومن جهة أخرى تسمح المعاملة الحرارية بخفض لزوجة الزيت وتثبيط عمل الإنزيمات المؤكسدة له، كما تقضي على بعض المواد السامة مثل الجوسيبول التي قد توجد في بذور القطن أو فول الصويا (الفواز)، (2008).

4. طرق ووسائل استخلاص الزيوت النباتية

1.4 الطرق الميكانيكية

1.1.4 الاستخلاص بالضغط الميكانيكي البارد

تعتبر الطريقة الأقل تكلفة حيث يتم عصر البذور بطريقة بسيطة ومتتالية في درجة حرارة أقل من 60 درجة مئوية وذلك باستخدام أنواع مختلفة من مكابس العصر، ويستند مبدأ عمل هذه الطريقة على تطبيق ضغط ميكانيكي كبير على البذور الزيتية هذا ما يؤدي بدوره إلى توليد ضغط و تحفيز مجموعة من الآليات الطبيعية داخل الجسيمات الزيتية وبالتالي تتعرض لانفجار خلوي مسببة تحرير الزيت النباتي من داخلها ويمثل الشكل -03- مثالا عن تركيب الضغط الميكانيكي البارد (Pigeon et al., 2012).

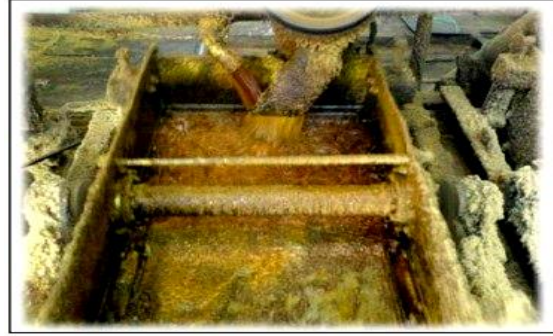


الشكل 03: رسم تخطيطي لنظام الضغط البارد (Pigeon et al., 2012)

وبشكل عام يسمح الضغط الميكانيكي البارد باستخلاص حوالي 70 إلى 80% من الزيت الموجود في البذور، ويكون على شكل عصارة سوداء ويسمى بالزيت الخام -الشكل-04- بالإضافة الى عجينة الزيت "ثفل الزيت" التي تحتوي على 20% من الزيت الشكل -05-، وتختلف هذه النسب باختلاف هندسة مكابس العصر وظروف التشغيل (سرعة الدوران) بالإضافة الى خصائص البذور (الرطوبة وحجم الجسيمات الزيتية) يتم فيما بعد عملية تصفية الزيت الخام لاستخلاص الزيت النهائي (Gagnon., 2021).



الشكل 05: عجينة الزيت (الفواز، 2008)



الشكل 04: الزيت الخام (الفواز، 2008)

2.1.4. الاستخلاص بالضغط الميكانيكي الساخن

يتطلب هذا النوع من الاستخلاص الميكانيكي تسخين البذور الزيتية بواسطة المسخنات الحرارية الشكل -06- وذلك في درجة حرارة من 75 إلى 100 درجة مئوية، ما يسمح بتخثر البروتينات الهيكلية المكونة لجدران الجسيمات الزيتية هذا ما يزيد من نفاذيتها للزيت، ثم تعرض للضغط الميكانيكي باستخدام المكابس (Gagnon., 2021).



الشكل 06: المسخنات الحرارية (الفواز، 2008)

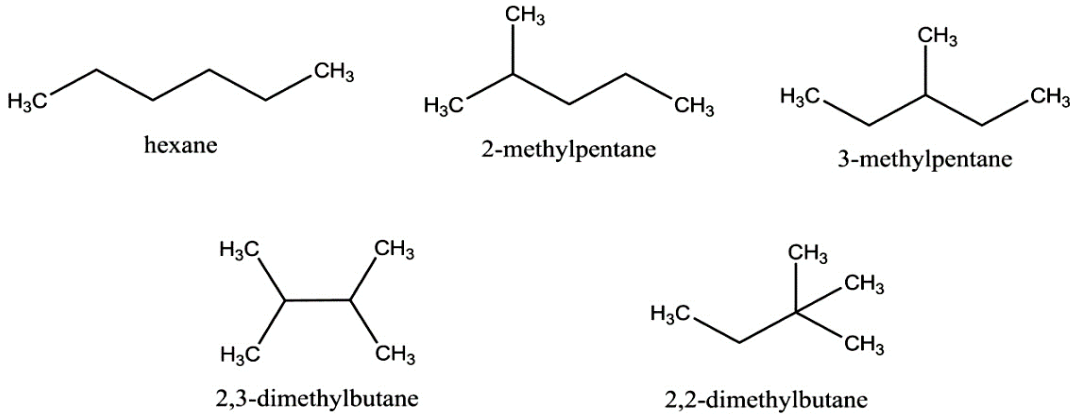
أو يمكن أن تتم هذه التقنية بطريقة أخرى حيث يتم تسخين عجينة الزيت الناتجة من الاستخلاص الميكانيكي البارد في درجة حرارة تصل إلى 120 درجة مئوية ما يؤدي إلى سيولة الزيت منها. لكن ما يعاب على هذه الطريقة أنها تؤدي إلى تغيير بعض خصائص الزيت و خاصة الأحماض الدهنية المكونة له والبوليفينول (Ould Ahmed., 2022).

2.4. الطرق الكيميائية

1.2.4. الاستخلاص باستخدام المذيبات الكيميائية

يتم تطبيق تقنية الاستخلاص بالمذيبات لاستخراج الزيت الموجود في البذور الزيتية المنخفضة المحتوى الزيتي أو من أجل استعادة الزيت المتبقي الذي يصعب الوصول إليه في عجينة الزيت بعد عملية الاستخلاص الميكانيكي، وتعتبر التقنية الأكثر كفاءة لأنها تسمح بالاستخلاص الشبه كامل للزيت من البذور الزيتية بنسبة تقدر بـ 97% أما عجينة الزيت فتحتوي على 02% فقط من الزيوت النباتية المتبقية (Gagnon., 2021).

ويستعمل في هذه الطريقة الهكسان التجاري وهو ألكان ذو الصيغة الكيميائية (C₆H₁₄)، سائل عديم اللون متطاير غير قابل للذوبان في الماء، يتكون من مركبات هيدروكربونية غير مشبعة بالإضافة إلى إيزوميرات الهكسان الشكل-07-، كما يتميز الهكسان بمعدل تبخر مرتفع ودرجة غليان منخفضة تتراوح ما بين 68 إلى 69 درجة مئوية ما يجعله مثاليا للاستخدام كمذيب خامل غير قطبي في التفاعلات العضوية كاستخلاص الزيوت من البذور.



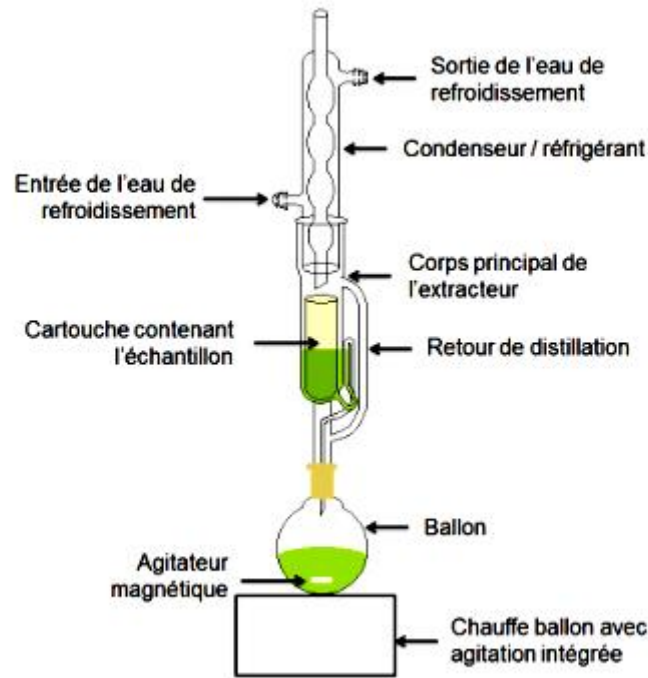
الشكل 07: هياكل الهكسان وإيزوميراته المختلفة (Ould Ahmed., 2022)

وتتطلب هذه التقنية وجود جهاز السوكسيليت الشكل-08- وتتم عملية الاستخلاص وفق مجموعة من المراحل المتتالية، حيث يتم أولاً وضع البذور الزيتية المجهزة داخل أنبوبة مصنوعة من ورق ترشيح سميك والتي بدورها توضع في الغرفة الرئيسية لجهاز السوكسيليت المركب على دورق متصل بجهاز التسخين. ويحتوي الدورق على الهكسان بحيث يجب أن لا تتجاوز حجمه 3 إلى 4 أضعاف حجم الحجرة الرئيسية للسوكسيليت (الفكيكي وعلي، 2017).

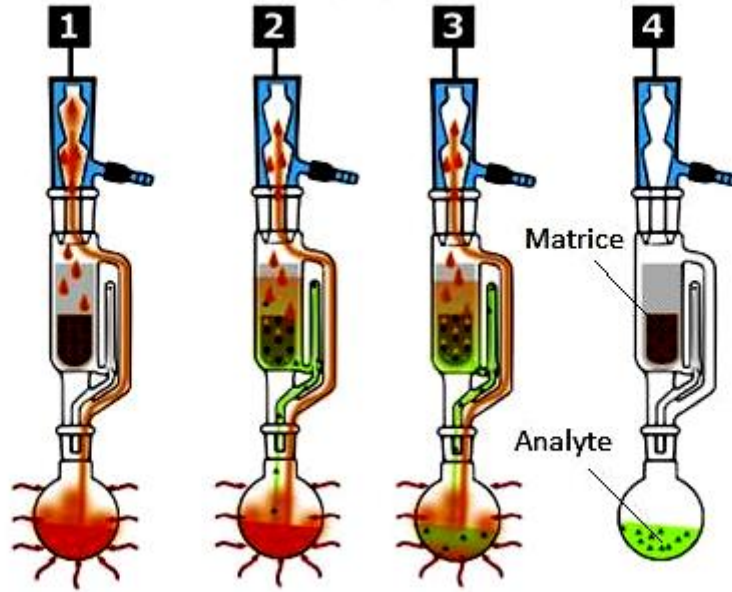
كخطوة ثانية يتم البدء في عملية تسخين المذيب وفي نفس الوقت يتم وصل الماء بالمكثف، تبدأ أبخرة المذيب في التصاعد عبر ذراع التقطير إلى أن تصل إلى الغرفة المحتوية على البذور الزيتية أين يعمل

المكثف على تبريدها ما يؤدي إلى تكاثفها و تساقطها على هيئة قطرات على البذور الزيتية (الفكيكي وعلي، 2017).

تتراكم قطرات المذيب في الغرفة الرئيسية والذي يتفاعل مع الخلايا الزيتية فتتحلل كل من البروتينات الهيكلية وطبقة الفوسفوليبيد ما يؤدي إلى تحرير الزيت، وعندما تكاد أن تملأ تفرغ بواسطة السيفون إلى الدورق، وتكرر هذه الدورة عدة مرات حتى يزداد تركيز الزيت في المذيب والذي يتم عادة التخلص منه بواسطة الطرد المركزي، أما الجزء الغير ذائب من المادة الصلبة المتبقي في الأنبوبة فيتم التخلص منه نهائياً (الفكيكي وعلي، 2017).



الشكل 08: تركيب جهاز السوكسيليت (Ould Ahmed., 2022)



الشكل 09: رسم توضيحي لنظام تشغيل السوكسيليت (Ould Ahmed., 2022)

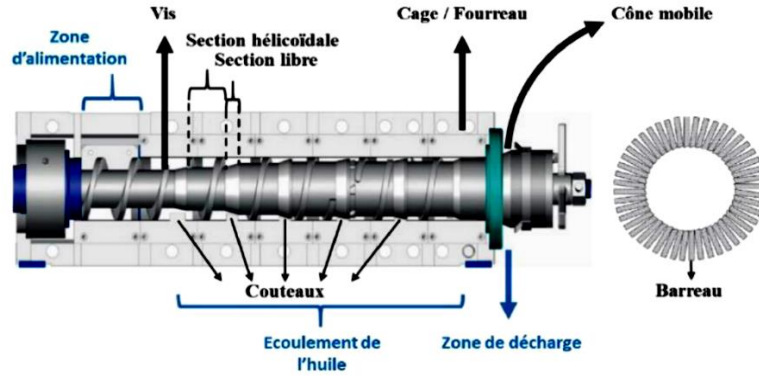
تسمح عمليات الاستخلاص الميكانيكية والكيميائية بمرور الشوائب الدقيقة إلى الزيت بنسبة 10 إلى 15% هذا من جهة، ومن جهة أخرى يؤدي تدمير الخلايا الزيتية إلى إطلاق مكونات خلوية أخرى قابلة للذوبان في الدهون مثل الأحماض الدهنية الحرة والدهون الفوسفاتية والمركبات الغير قابل للتصين، وبالتالي يجب إجراء عملية تكرير وتنقية الزيوت والتي تتم إما بطرق كيميائية أو فزيائية، ويكمن الفرق بينهما في خطوة التخلص من الأحماض الدهنية حيث أن التكرير الكيميائي يزيلها من خلال خطوات معادلة التصبن أما فزيائيا فيتم إزالتها عن طريق التقطير (Gagnon., 2021).

3.4 العمليات البديلة

بشكل عام يمكن التأكيد على نجاعة العمليات السابقة في استخلاص الزيت لأنها تتيح أقصى قدرة من استخراج الزيت بتكلفة منخفضة، ومع ذلك لم يعد من الممكن تحديد جودة العملية من خلال ربحها فقط. فقد أدى الاهتمام المتزايد بالصحة والبيئة إلى ظهور عدة مبادئ أهمها المبادئ الستة للاستخراج البيئي (Anastas and Warner., 2000). والمبادئ الاثنا عشر للكيمياء الخضراء (Gagnon., 2021). والتي تنص على تكييف عمليات الاستخلاص السابقة أو تطوير عمليات جديدة لإنتاج واستخلاص زيوت ذات جودة رفيعة أقل ضرارا بالبيئة، ومن بين الطرق نجد: الاستخلاص الخالي من المذيبات، عمليات استخدام المذيبات البديلة، الاستخلاص باستخدام السوائل فوق حرجة مثل $SCCO_2$ (Gagnon., 2021).

1.3.4. الاستخلاص الخالي من المذيبات

اليوم غالبا ما يكون الاستخلاص بالمذيبات مكملا للاستخلاص الميكانيكي، وبالتالي فإن الاستخلاص الخالي من المذيبات يعني استخدام عمليات استخلاص ميكانيكية بحتة، وذلك من خلال تحسين آلات الكبس والعصر الميكانيكي حيث تبين أن كفاءة الضغط تعتمد بشكل رئيسي على هندسة المكبس هذا ما أدى إلى استخدام المكابس المخروطية الشكل -10- (Bogaert., 2017).



الشكل 10: رسم تخطيطي للمكبس المخروطي (Marrone et al., 1998)

أما فيما يتعلق بظروف التشغيل فهي تؤثر على كمية الزيت الناتجة، فقد تبين أن سرعة الدورات القوية للمكابس المخروطية تزيد من كمية الزيت المتبقية في عجينة الزيت، وبالتالي كان من الأفضل خفض سرعة الدوران، وقد أثبتت الدراسات أن خفض سرعة الدوران بمقدار 17 ضعفا أدى إلى زيادة إنتاجية بذور الزيت بنسبة 07% (Bogaert., 2017).

2.3.4. عمليات استخدام المذيبات البديلة

إن استبدال الهكسان بالمذيبات البيئية أو ما يسمى بالمذيبات الخضراء وسيلة بديلة تم استخدامها من قبل العلماء والباحثين في مجال استخلاص الزيوت خلال السنوات الماضية، ويشترط أن يكون المذيب ذو فعالية تعادل الهكسان في استخراج الزيت النباتي، أي أن يكون غير قطبي وذو قوة مذيية جيدة لإزالة الدهون الثلاثية، ومن بين هذه البدائل الجديدة نجد العديد من مذيبات مثل المذيبات الزراعية والمذيبات الاصطناعية والكحوليات (Gagnon., 2021) تجميع عدد منها في الجدول-02-

المحتوى الحراري للتبخر (Kj/Kg)	نقطة الغليان (C°)	نوع المذيب
337	69	الهكسان
366	78	إيثيل الأسيتات
855	78	الإيثانول
375	80	2-ميثيل تيترا هيدروفوران
666	82	إيزوبروبيل
289	106	ميثوكسي سيكلوبنتين
501	131	كحول الأيزواميل
663	290	الجليسيرين
1104	338	الميثانول

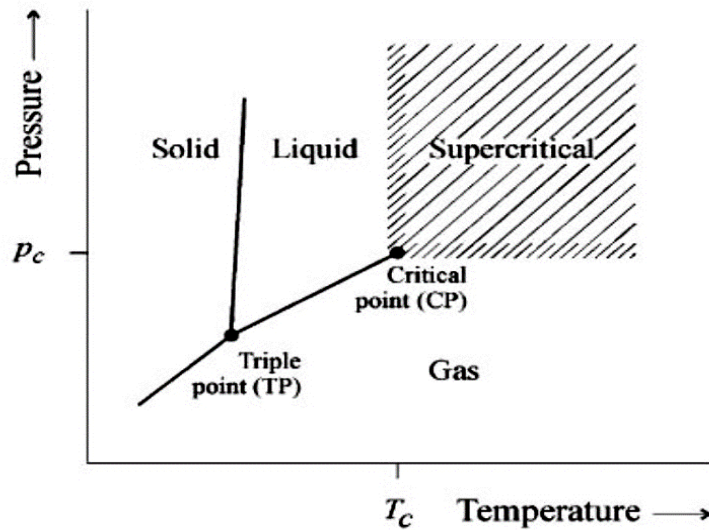
الجدول 02: مقارنة بين مجموعة من المذيبات البديلة (Gagnon., 2021)

3.3.4. الاستخلاص باستخدام السوائل فوق خرجة SC_{CO_2}

يعرف السائل فوق حرج على أنه كل سائل تعرض لضغط ودرجة حرارة تتجاوز النقطة الحرجة أي

يتعرض لضغط يتجاوز ضغطه الحرج P_c ودرجة حرارة تتجاوز درجة حرارته الحرجة T_c (Sapkale et al., 2010)

الشكل-11-



الشكل 11: مخطط حالات المادة (Brunner., 2005)

تم اكتشاف هذه الظاهرة من قبل العالم " كانيارد دي لاتور" سنة 1822، ويعتبر سلوك السائل فوق حرج وسيطا من بين الحالة السائلة والغازية أي له لزوجة منخفضة وكثافة قريبة من كثافة السوائل ما يمنحه قوة مذيبيية (Rombaut., 2013). ولقد زاد الاهتمام بالسوائل فوق حرجة منذ بداية التسعينات، والآن يتم استخدام العديد من هذه السوائل لأغراض استخلاص الزيوت. ويمثل الجدول-03- أهم السوائل فوق حرجة المستخدمة في عملية الاستخلاص.

نوع المذيب	Tc	Pc	الجزينات المستخلصة
ثاني أكسيد الكربون	31.1	7.38	زيت بذور الكتان
الإيثان	32.3	4.87	زبدة الكاكو، الكافيين
البروبان	98.6	4.25	مستخلصات الزنجبيل
الإيثانول	240.9	8.09	السيليلوز
الأسيتون	235.1	4.70	الأحماض الدهنية لخشب الزان
الهكسان	234.5	3.01	السلاسل الأليفاتية
الماء	374.1	22.06	الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

الجدول 03: درجات الحرارة والضغوط الحرجة لبعض المذيبات المستخدمة في الاستخلاص (Rombaut., 2013)

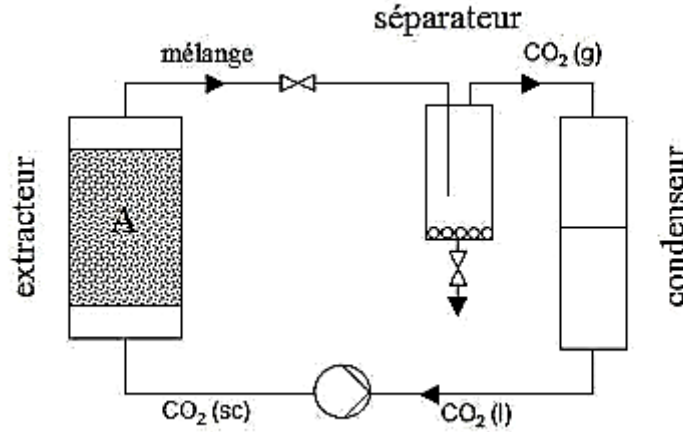
حيث: Tc: درجة الحرارة الحرجة

Pc: الضغط الحرج

ويعتبر ثاني أكسيد الكربون حاليا من السوائل فوق حرجة الأكثر استعمالا على نطاق واسع وذلك لكونه غير سام غير قابل للاحتراق، غير قابل للتآكل متوفر بكميات كبيرة وبمستويات عالية من النقاوة، تم الاعتراف به على أنه غير خطير من قبل إدارة الغذاء والدواء FDA وهو أمر مطمئن للصناعات التي تبحث عن بديل للمذيبات العضوية مثل الهكسان وللمستخدمين الذين يزداد طلبهم بشكل سريع (Gagnon., 2021).

ويقوم مبدأ عمل هذه الطريقة على فصل المكونات عن بعضها البعض باستخدام $SCCO_2$ الشكل-12-، حيث تقوم المضخة بضخ كميات من $SCCO_2$ الذي ينتقل إلى غرفة الاستخلاص أين تتواجد البذور الزيتية

ويعمل على تحليلها بنفس آلية عمل الهكسان ليكون ناتج هذه المرحلة خليط من $SCCO_2$ والزيوت النباتي، ينتقل هذا الخليط باتجاه غرفة الفصل مروراً بصمام خفض الضغط ما يؤدي إلى انفصال CO_2 عن الزيت النباتي والذي يتم شطفه وامتصاصه لإعادة استخدامه مرة أخرى (Rombaut., 2013)، أما الزيت النباتي فيتم نقله إلى مكان التخزين ويكون خالٍ من بقايا شوائب أكسيد الكربون (Herzi., 2013).



الشكل 12: رسم تخطيطي لتكوين الاستخلاص بواسطة $SCCO_2$ (Ould Ahmed., 2022)

5. معايير جودة ونوعية الزيوت

يُعتبر تقييم جودة ونوعية الزيوت أمراً مهماً في صناعة الغذاء والتغذية، حيث تمثل الزيوت جزءاً أساسياً من العديد من المنتجات الغذائية والمأكولات. ولضمان سلامة وجودة هذه المنتجات يتم استخدام عدة معايير ومؤشرات لتقييم الزيوت، من بينها مؤشرات الحموضة، البيروكسيد، البارانيبيدين، والتوكس.

تهدف هذه المعايير إلى قياس وتحليل محتوى الأحماض الدهنية والمركبات الكيميائية الأخرى في الزيت، وتحديد مدى تأثيرها على جودة وصلاحيته للاستخدام في صناعة الأغذية. بفضل هذه المعايير يمكن للشركات المنتجة والمستهلكين الاطمئنان على جودة الزيوت وسلامتها للاستخدام البشري.

1.5 مؤشر الحمض: هو مؤشر يشير إلى الأحماض الدهنية الحرة الناتجة عن التحلل المائي. يمكن أن يؤدي وجود الماء (في البنور أو في البيئة) إلى ظواهر التحلل المائي للزيت، إما عن طريق العمل الكيميائي أو الإنزيمي، مما يؤدي إلى التحلل الجزئي للدهون الثلاثية إلى أحماض دهنية حرة (Belmiloud., 2018).

يحدد الدستور الغذائي (1999) قيمة الرقم الحمضي بـ 4mg KOH/g من الزيت عند الزيوت البكر والزيوت المضغوطة على البارد (Belmiloud., 2018).

4.5. مؤشر التوكس: هناك طريقة أكثر تقدماً لتقييم أكسدة الزيت وهي حساب مؤشر التوكس (Indice Totox) الخاص به، هذا المصطلح هو اختصار يأتي من الكلمة الإنجليزية "Total oxidation":

يتم حساب قيمة التوكس بواسطة الصيغة التالية:

$$\text{Totox} = 2(\text{PV}) + \text{AnV}$$

حيث: PV: مؤشر البيروكسيد

AnV: مؤشر الأنيسيدين

وفق منظمة الصحة العالمية، لا ينبغي تجاوز عتبة 26 بالنسبة لزيت الطعام:

Totox > 10: زيت ذو نوعية جيدة و قليل الاكسدة

Totox > 26: الزيت مقبول للصحة

Totox < 26: الزيت مؤكسد للغاية، في حالة الاستهلاك قد يسبب خطراً على الصحة (Belmiloud., 2013)

6. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيوت النباتية

تعتبر الخواص الفيزيوكيميائية للزيوت النباتية موضوعاً مهماً في مجال البحث العلمي، حيث يساهم فهم هذه الخصائص في تطوير التطبيقات الصناعية والزراعية. يتميز الزيت النباتي بتركيبه الكيميائي المعقد التي يحتوي على مجموعة متنوعة من المركبات العضوية والغير عضوية، ترتبط هذه الخصائص بنوع الزيوت وخصائص تركيبها الكيميائي بالإضافة إلى الظروف البيئية والمعالجة الزراعية.

1.6. الخصائص الفيزيائية

اللون: تحتوي الزيوت والدهون الطبيعية على صبغات لها صفات خاصة في امتصاص الضوء، وأبسط أجهزة قياس اللون هو مقياس اللون البصري الذي يعتمد على العين المجردة، ومن أمثلة أجهزة قياس اللون جهاز (Lovibond) الذي يستعمل بكثرة في مصانع الزيت حيث يُحدد لون الزيت بمقارنته بشرائح من الزجاج الملون (رغوية وآخرون، 2023).

الرائحة والطعم: يعتبر الطعم والرائحة مؤشر على نقاوة الزيت وصلاحيته للاستخدام.

نقطة الانصهار: عُرفت درجة الانصهار بأنها الدرجة التي تصبح عندها العينة المفحوصة رائقة وشفافة بشكل كامل وذلك في حمام مائي مجهز بخلاط وبمعدل تسخين مقداره نصف دقيقة، ويتم تعيين درجة الانصهار بطريقة الأنبوب الشعري المغلق للزيوت.



الشكل 15: تعيين درجة الانصهار بطريقة الأنبوب الشعري المغلق (رغوية وآخرون، 2023)

الكثافة النسبية (الوزن النوعي): تُعرف على أنها النسبة بين وزن حجم معين من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى وزن نفس الحجم من الماء المقطر عند نفس الدرجة من الحرارة (خدايش وجيدل، 2019). ويتم تعيين الكثافة النسبية علمياً باستخدام جهاز (Densimètre). وتتراوح قيمتها بين (0,913-0,917) (رغوية وآخرون، 2023).

قرينة الانكسار: تسمى أيضاً معامل الانكسار وهي النسبة بين جيب زاوية السقوط وجيب زاوية الانكسار، حيث تعد قرينة الانكسار من الخواص الفيزيائية الهامة ومن الاختبارات السريعة في تصنيف الزيوت غير معروفة المصدر. وتتأثر قرينة الانكسار بنسبة الأحماض الدهنية الحرة ونسبة الأكسدة والمعاملات الحرارية للزيت، وعلى تركيبه الكيميائي فتزداد قرينة الانكسار بازدياد عدد الروابط المضاعفة في سلاسل الأحماض الدهنية وكذا بازدياد طول السلاسل الحمضية المكونة في ثلاثي الجليسريد (خدايش وجيدل، 2019).

تتعلق قرينة الانكسار بدرجة الحرارة التي يتم القياس عندها فتزداد بانخفاض درجة الحرارة. تقاس قرينة الانكسار عند 20 درجة مئوية في حالة الزيوت، وعند 40 درجة مئوية في حالة الدهون الصلبة، ويتم تعيين معامل الانكسار علمياً باستخدام جهاز قرينة الانكسار (Refractomètre) حيث يمكن قراءتها مباشرة عند وضع عينة من السوائل بين صفيحتين مصنوعتين من الزجاج، وتتراوح قيمتها بين (1,4670-1,4700) (رغوية وآخرون، 2023).

2.6. الخصائص الكيميائية

قرينة الحموضة: يُعرف رقم الحامض بأنه عدد مليغرامات البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الموجودة في واحد غرام من الزيت أو الدهن، حيث يعطي فكرة عن نسبة الأحماض الدهنية الحرة ومعرفة مدى تحلل الجليسيريدات الموجودة في الزيت ويعطي هذا التقدير بصفة عامة على صلاحية الزيوت للأكل (خدايش وجيدل، 2019).

قرينة التصبن: رقم التصبن هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاس اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت أو الدهن (خدايش وجيدل، 2019). ويمكن التنبؤ من خلاله على الكتلة الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية التي تحتويها الزيوت، وقد وجد أنه كلما كانت نسبة الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة مرتفعة في الزيت كلما زاد رقم التصبن له، وذلك نتيجة لزيادة عدد جزيئات الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة المرتبطة بالجليسرول لتكوين الجليسيريدات الثلاثية لهذا الزيت، أما في حالة الأحماض الدهنية طويلة السلسلة الكربونية فإن رقم التصبن ينخفض وتتراوح قيمتها بين (188-195) (رغوية وآخرون، 2023).

رقم الأستر: هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت المتعادل (أي ثلاثي الجليسيريد) الخالي من الأحماض الدهنية، حيث يعرف برقم التصبن منقوص منه رقم الحامض ويحسب بالعلاقة التالية (خدايش وجيدل، 2019):

$$EV = SV - AV$$

حيث: EV: رقم الأستر

AV: رقم الحامض

SV: رقم التصبن

رقم اليود: يُعرف رقم اليود على أنه عدد غرامات اليود الممتصة بواسطة 100 غ من الزيت تحت ظروف محددة، يدل الرقم اليودي على عدد الروابط غير المشبعة في الزيت أي يعبر عن درجة تشبع الزيت حيث ينخفض الرقم اليودي في الزيوت التي تزيد فيها نسبة الأحماض الدهنية المشبعة، وينخفض في الزيوت التي تنخفض فيها نسبة الأحماض الدهنية المشبعة (رغوية وآخرون، 2023). وتنقسم الزيوت حسب الرقم اليودي إلى زيوت جافة، زيوت نصف جافة، وزيوت غير جافة (خدايش وجيدل، 2019).

7. فوائد ومخاطر الزيوت النباتية

تعتبر الزيوت النباتية جزءاً أساسياً من التغذية اليومية للكثيرين، فهي توفر فوائد صحية متعددة من خلال توفير الدهون الضرورية لجسم الانسان. ومع ذلك يجب أن ندرك أيضاً استخدام بعض الزيوت النباتية يحمل أضراراً سلبية على الصحة. سنعرض فيما يلي بعض فوائد وأضرار الزيوت النباتية الشائعة، مما يمكن أن يساعد في اتخاذ قرارات أكثر وعياً بخصوص اختيار الزيوت المناسبة للتغذية والطهي.

1.7. فوائد الزيوت النباتية

يمكن تقسيم فوائد الزيوت النباتية إلى فئتين رئيسيتين :

➤ فوائد طاقوية:

زيادة الطاقة والحيوية: تحتوي الزيوت النباتية على الدهون التي تعتبر مصدرا طبيعيا للطاقة، وتوفر الزيوت النباتية الطاقة اللازمة للجسم لأداء الأنشطة اليومية والتمتع بالحيوية عند استهلاكها كجزء من النظام الغذائي بشكل متوازن.

إن أكسدة 1mg من الدهون يولد طاقة قدرها 9Kcal في حين أكسدة 1mg من السكريات يولد طاقة قدرها 4Kcal وأكسدة نفس الكمية من البروتينات يولد طاقة قدرها 5.5Kcal. وتخزن الدهون في الأنسجة الدهنية كخزين للطاقة عند الحاجة وبصورة مركزة (رياض، 2018).

تحسين التركيز والانتباه: بعض المركبات الطبيعية الموجودة في الزيوت النباتية مثل الأحماض الدهنية الأساسية والفيتامينات في زيت بذور القرع يعتقد أنها تساهم في تحسين الانتباه والتركيز مما يساعد على زيادة الإنتاجية العقلية.

➤ فوائد صحية:

حماية الجسم وضمان نمو الخلايا: مثل زيت عباد الشمس وبذور القطن واللوز والقمح جميعها غنية بالفيتامينات E المهمة لحماية الخلايا وتنميتها، هذا الفيتامين مهم لتحسين الجهاز المناعي وتحفيز الجهاز الهضمي وحماية أنسجة كل من العين والكبد والجلد (دراجي وكرامة، 2022).

منع أمراض القلب والأوعية الدموية: الدهون غير المشبعة والدهون الأحادية هي أكثر أشكال الدهون المتواجدة في الزيوت النباتية، هذه الدهون المشبعة تساعد على تخفيض نسبة الكوليسترول الضار بالدم وتقلل من مخاطر الإصابة بأمراض القلب والشرايين والأوعية الدموية. الفيتامين E من الفيتامينات الرئيسية التي تقضي على جلطات القلب التي هي السبب الرئيسي لأمراض القلب (دراجي وكرامة، 2022).

مضادات الأكسدة وتأخير الشيخوخة: تحتوي العديد من الزيوت النباتية على مركبات مضادة للأكسدة التي تقي الجسم من الضرر الناتج عن الجذور الحرة، وبالتالي تعزز تأخير علامات الشيخوخة.

النمو والتنمية: يحتاج الجسم إلى الأحماض الدهنية من أجل تنفيذ نمو الخلايا بالجسم والدماغ. يتوفر بالزيوت النباتية نوعان من أنواع الأحماض حمض الأوميغا 7 الدهني وحمض الأوميغا 6 الدهني، من المعروف أن الأحماض الأوميغا 7 الدهنية مضادة للالتهابات ومناسبة لمن يعانون من أمراض القلب المزمنة وشحوب الجلد وجفافه واضطرابات الجهاز الهضمي المزمنة. أما الأوميغا 6 يعالج الالتهابات ومع الاستخدام الطويل يمنع من ظهورها من الأساس وهو مثالي لتجنب مضاعفات الالتهابات خاصة التهاب المعدة والأمعاء. يرتبط وجود الأحماض الدهنية في الغذاء بالحماية من أمراض المناعة الذاتية ومرض القلب الزمنة والسرطان (دراجي وكرامة، 2022).

تغذية الجلد والشعر: تحتوي بعض الزيوت النباتية على مركبات تساعد على ترطيب وتغذية البشرة وفروة الشعر، مما يساهم في صحة الجلد والشعر.

تقوية جهاز المناعة: توفر الفيتامينات والمعادن الموجودة في الزيوت البذرية دعماً لجهاز المناعة، مما يعزز الاستجابة الدفاعية للجسم.

2.7. مخاطر الزيوت النباتية

كما ذكرنا فوائد الزيوت فإننا نذكر هنا مخاطرها، وبالذات الزيوت المشبعة والتي تنتج نتيجة لغلي الزيوت في درجة حرارة عالية للغاية ومن ثم إضافة غاز الهيدروجين تحت الضغط ليتم تشبع الدهون غير المشبعة لينتج عنها السم النباتي، مما يتسبب عند تناولها ارتفاع ضغط الدم المفاجئ وارتفاع الكوليسترول في الجسم.

وكغيرها من المواد الأخرى فإن الزيوت تفسد بعد فترة نتيجة لعوامل كثيرة مثل التخزين وتعرضها للضوء والحرارة والهواء، وعند استخدام هذه الزيوت للأكل والطهي يجب مراعات عدم استعمالها مرة أخرى لأنها تفسد ويمكن أن يسبب إعادة استعمال الزيت أكثر من مرض السرطان (دراجي وكرامة، 2022).

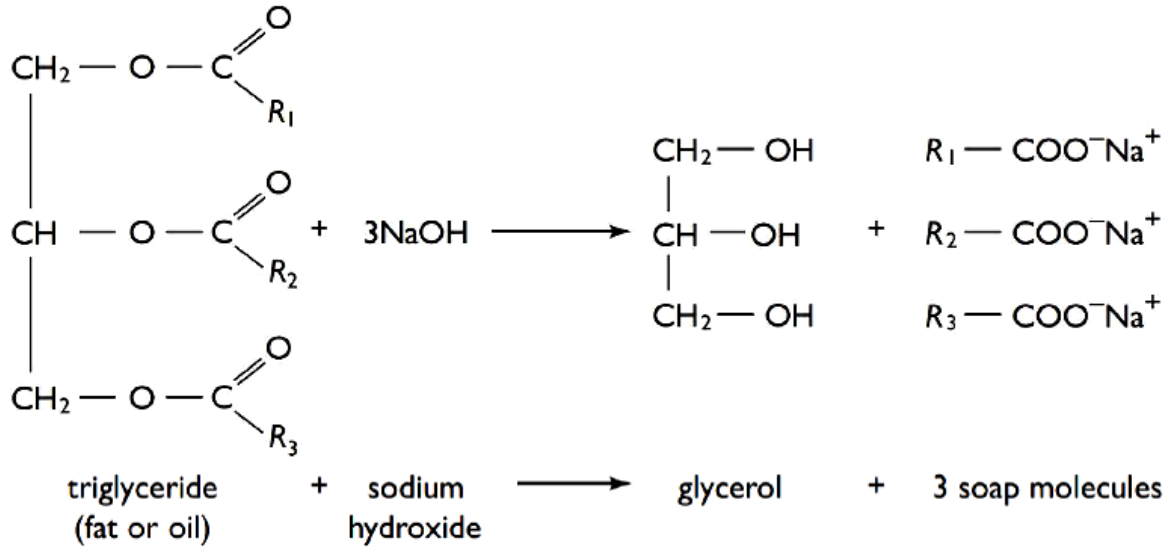
8. التركيب الكيميائي للزيوت النباتية

التركيب الكيميائي للزيوت النباتية يعتمد على مجموعة متنوعة من المركبات العضوية التي تشكل الجزء الأساسي لهذه الزيوت، وتتكون الزيوت بشكل عام من مزيج من الأحماض الدهنية، الجليسيريدات، الفيتامينات، الفيتوستيرولات، والفينولات، بالإضافة إلى مجموعة متنوعة من المركبات الأخرى التي تعطي لكل زيت نكهة وخواص مميزة. ويمكن حصر المركبات الكيميائية للزيوت في جزئين هما: الجزء القابل للتصبن والجزء الغير قابل للتصبن.

1.8. الجزء القابل للتصبن : يمثل الجزء القابل للتصبن من الزيوت النباتية نسبة كبيرة من 98 إلى 99%:

1.1.8. مفهوم التصبن

يمكن الحصول على الصابون كيميائياً من التحلل المائي للأسترات (الحوامض الدهنية) في وسط قاعدي مثل هيدروكسيد الصوديوم كما يبينه الشكل-16- وينتج عن ذلك جليسرول وأملاح الأحماض الدهنية (صابون) وذلك عند درجة حرارة 80 إلى 90 درجة مئوية (Yakoubi and Younsaoui., 2020).



الشكل 16: معادلة التصبن (Azag and Akhlouf., 2014)

2.1.8. الأحماض الدهنية

1.2.1.8. تعريف الأحماض الدهنية

وهي عبارة عن مركبات عضوية تكون في شكل سلاسل كربونية غير متفرعة تنتهي بمجموعة كربوكسيلية (-COOH). يبلغ عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية فيها من 2 إلى 30 ذرة كربون، وتحتوي الأحماض الدهنية في الطبيعة غالبا على 4-20 ذرة كربون. وتتكون من عدد زوجي من ذرات الكربون، وتتواجد في صورة أسترات مع الجليسيرول أو الكحولات الأخرى (بووادة، 2008).

2.2.1.8. تصنيف الأحماض الدهنية

تكون الأحماض الدهنية أحادية الكربوكسيل غير متفرعة وتختلف في الطول ودرجة التشعب أو عدم التشعب. هناك عدد محدود من الأحماض الدهنية المحتوية على مجاميع حلقيّة ومجاميع هيدروكسيل وسلاسل متفرعة، وبناءً على ذلك يمكن تقسيم الأحماض الدهنية إلى أقسام تبعاً لتركيبها إلى مشبعة وغير مشبعة ومحتوية على الهيدروكسيد وأحماض حلقيّة (بووادة، 2008).

أ. أحماض دهنية مشبعة: الأحماض الدهنية المشبعة هي أحماض دهنية تكون فيها جميع ذرات الكربون مشبعة بالهيدروجين، صيغتها العامة: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ، حيث:

$2 < n < 10$: يكون الحمض الدهني من الأحماض الدهنية ذات السلسلة القصيرة.

$n > 11$: يكون الحمض الدهني من الأحماض الدهنية ذات السلسلة الطويلة.

تتميز الأحماض الدهنية المشبعة بكونها صلبة وخاملة كيميائياً، وتحتوي على روابط فردية فقط بين ذرات الكربون. ترتفع درجة انصهار الأحماض الدهنية المشبعة بزيادة طول السلسلة، ابتداءً من حمض اللوريك C12 إلى ما هو أطول من ذلك في سلسلة الكربون تكون صلبة في درجة حرارة الغرفة أهمها:

الصيغة النصف مفصلة	الرمز	الحمض الدهني
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	C10 :0	كابريك
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	C12 :0	لوريك
CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	C14 :0	ميرستيك
CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	C16 :0	بالميتيك
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	C18 :0	ستياريك
CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	C20 :0	أراشيديك
CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	C22 :0	بيهنيك

الجدول 04: أهم الأحماض الدهنية المشبعة (بوقودة، 2008)

ب. أحماض دهنية غير مشبعة: هي أحماض تكون بعض ذرات الكربون فيها غير مشبعة أي تحتوي على روابط ثنائية أو ثلاثية على الأقل بين ذرات الكربون المكونة للحمض الدهني، تكون الأحماض الدهنية الغير مشبعة سائلة و تقبل تفاعلات الأكسدة، وتمتاز بعدم تجمدها في درجات الحرارة المنخفضة مقارنة بالأحماض الدهنية المشبعة، وتنقسم إلى:

➤ أحادية عدم التشبع: رمزها العام C_nH_{2n-2}O₂

وهي الأحماض التي تحتوي على رابطة ثنائية واحدة.

الصيغة النصف مفصلة	الرمز	الحمض الدهني
C ₁₁ H ₂₁ COOH	C12 :1	لورولييك
C ₁₃ H ₂₅ COOH	C14 :1	ميرستولييك
C ₁₅ H ₂₉ COOH	C16 :1	بالميتولييك
C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18 :1	أولييك

الجدول 05: الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع (بوقودة، 2008)

➤ ثنائية عدم التشبع: رمزها العام C_nH_{2n-4}O₂

وهي الأحماض التي تحتوي على رابطتين ثنائيتين، مثل: حمض اللينولييك.

➤ عديدة عدم التشبع:

وهي الأحماض التي تحتوي على أكثر من رابطتين ثنائيتين، مثل: حمض اللينوليك وحمض الأراشيدونيك.

- من الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة (إثنين أو ثلاثة أو أكثر من الروابط المزدوجة)، نذكر منها إثنين لا يستطيع جسمنا تصنيعه ويجب توفيرهما من خلال الغذاء وهي الأحماض الدهنية الأساسية:

➤ حمض اللينوليك (أوميغا 3)

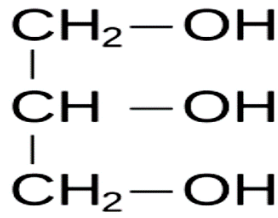
➤ حمض ألفا لينوليك (أوميغا 6)

عدم التوازن بين أوميغا 3 وأوميغا 6 يرفع معدلات الإصابة بالأمراض ويظهر ذلك في استهلاكنا من الزيوت المضافة لمنتجات المستحلبات الغذائية والتي لا تخلو مائدة من هذه المنتجات الغذائية بكافة أنواعها (شوكولاته، مخبوزات، بعض المعلبات والأجبان واللحوم المصنعة). وتحتوي هذه الزيوت على أوميغا 6، حيث تزداد نسبة استهلاك أوميغا 6 عن أوميغا 3 إلى (1 مقابل 25) لصالح أوميغا 6 والذي يؤدي لزيادة مقاومة الأنسولين و ظهور أمراض عصبية، ولكن التوازن بين نسبة أوميغا 3 وأوميغا 6 بحيث لا تتعدى (1 مقابل 15) لصالح أوميغا 6 يساعد أغشية الخلايا على تطوير المرونة لحمل الرسائل بين الخلايا العصبية لتحسين الحالة العصبية و منع الالتهابات والأمراض، وذلك لأن أوميغا 3 تعمل على منع أعراض الالتهابات في حين أوميغا 6 تساعد على زيادة الاستجابات الالتهابية والحساسية والذي يحفز دور جهاز المناعة على حدوث الأمراض المناعية. لهذا لا بد من توازن كمية الأوميغا 6 التي نتناولها يوميا للمحافظة على وظائف أجهزة الجسم (محمود و عبد الغني، 2022).

التوازن المثالي للأحماض الدهنية: 5 أوميغا 6 مقابل 1 أوميغا 3، حاليا تميل هذه النسبة إلى أن تكون متباعدة أكثر (10 مقابل 1)، لذا من الضروري زيادة نسبة الأوميغا 3 في غذائنا (Bouzaid and Bouhamri., 2019).

3.1.8. الجليسرول

الجليسرول هو مركب عضوي طبيعي يتكون من ثلاثة ذرات كربون كل واحدة منها ترتبط مع ثلاثة مجموعات هيدروكسيل (-OH)، مما يجعله كحول ثلاثي الهيدروكسيل ($C_3H_8O_3$) كما هو مبين في الشكل-17. يتميز الجليسرول بأنه عديم اللون والرائحة ذو طعم حلو وغير سمي قابل للذوبان تماما في الماء والإيثانول وغير قابل للذوبان في المذيبات الشائعة (Karam., 2010).

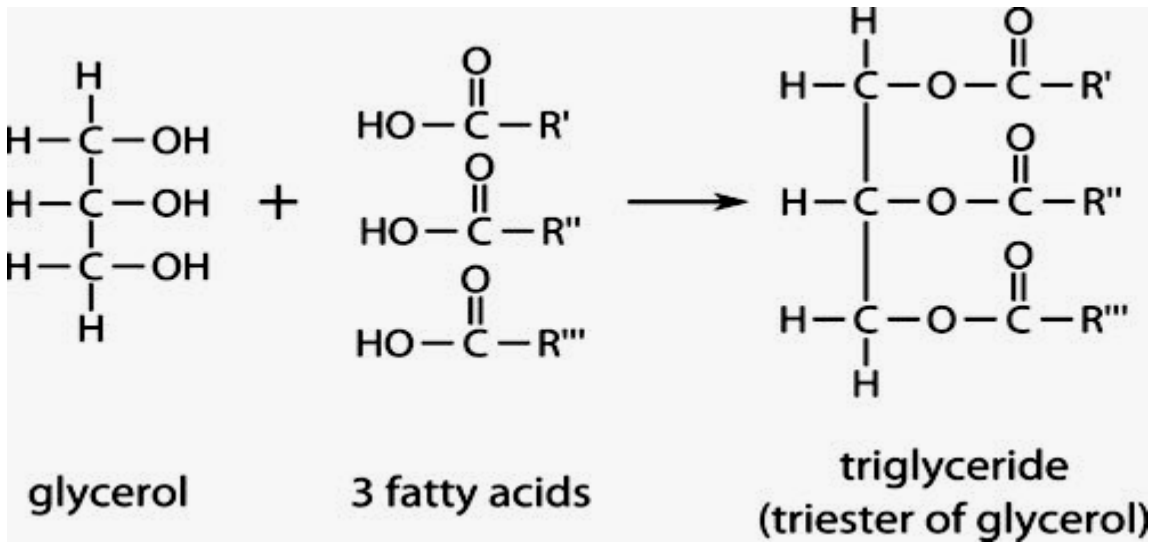


الشكل 17: الصيغة الكيميائية النصف مفصلة للجليسرول (Karam., 2010).

4.1.7. الدهون الثلاثية

هي أسترات الجليسرول مع ثلاثة أحماض دهنية من نوع واحد أو أنواع مختلفة. تعتبر سلاسل الأحماض الدهنية كارهة للماء للغاية (Hydrophobic) وهو ما يعني أنها تتنافر مع الماء، أما الجليسرول فهو محب للماء (Hhdrophile) أي أنها تتجذب إلى الماء.

الجليسيريدات الثلاثية التي تحتوي على نوع واحد من الأحماض الدهنية تسمى جليسيريدات بسيطة (Simple glycerides)، أما المحتوية على أنواع مختلفة من الأحماض الدهنية تسمى جليسيريدات مختلطة (Mixed glycerides).



الشكل 18: رسم تخطيطي للدهون الثلاثية (Azag and Akhlouf., 2014)

2.8. الجزء الغير قابل للتصبن: يمثل من 1 إلى 2% من الدهون ويتألف من المكونات التي يتم استردادها بعد تصبن المادة الدهنية بواسطة هيدروكسيد قلوي (التحلل المائي الأساسي) واستخراجها باستخدام مذيب محدد، ويحتوي هذا الجزء على: الهيدروكربونات، الستيروول، أصباغ ملونة (الكلوروفيل والكاروتينات)، التوكوفيرول، المركبات الفينولية، الشموع (لبوز وآخرون، 2018).

1.2.8. المركبات الفينولية

1.1.2.7. تعريف المركبات الفينولية

هي مستقلبات ثانوية نباتية، تنتشر بشكل واسع في النباتات وتتواجد في أجزاء مختلفة منها (ثمار، أوراق ...). وتتميز بخواصها الفعالة حيويًا والمضادة للأكسدة (Houka and Mimeur., 2019).

تتميز بنيتها الأساسية بوجود حلقة عطرية أو أكثر مرتبطة بعدة مجاميع هيدروكسيلية حرة، أو مرتبطة بمجاميع أخرى مثل: الأستر، الإيثير والميثيل

يكن الاختلاف في عدة حلقات وعدد نوع المجاميع المرتبطة بها يجعلها تنقسم إلى مجاميع أهمها الأحماض الفينولية، الفلافونيدات والذباغ، حيث تمثل الفلافونيدات القسم الأكبر منها (جرموني، 2018).

2.1.2.7. الخواص الفيزيائية للفينولات

- تذوب مباشرة في الإيثر والإيثانول وتتطاير ببخار الماء.
- لها درجة غليان عالية لوجود الروابط الهيدروجينية.
- مواد عديمة اللون.
- تعتبر الفينولات مركبات حامضية.
- ذات درجة انصهار منخفضة وروائح مميزة (عجولي، 2019).

3.1.2.8. أقسام المركبات الفينولية

عديدات الفينول هي جزيئات تتكون من حلقة بنزين على الأقل، تحتوي على مجموعة هيدروكسيل حرة أو مستبدلة يشترط فيها أن تكون مشتقة غير آزوتية، وتصنع الحلقة أو الحلقات من حمض الشيكيميك أو عديد الأسيتات (بن خنائة، 2014).

تصنف الفينولات وفقا لعدد ذرات الكربون في الهيكل الأساسي إلى عدة أقسام كما هو مبين في الجدول التالي:

Nombre de carbones	Squelette	Classification	Exemple	Structure de base
7	C ₆ -C ₁	Acides phénols	Acide gallique	
8	C ₆ -C ₂	acétophénonnes	Gallacetophénone	
8	C ₆ -C ₂	Acide phénylacétique	Acide p-hydroxyphénylacétique	
9	C ₆ -C ₃	Acides hydroxycinamiques	Acide p-coumarique	
9	C ₆ -C ₃	Coumarines	Esculetine	
10	C ₆ -C ₄	Naphthoquinones	Juglone	
13	C ₆ -C ₁ -C ₆	Xanthones	Mangiferine	
14	C ₆ -C ₂ -C ₆	Stilbènes	Resveratrol	
15	C ₆ -C ₃ -C ₆	Flavonoïdes	Naringénine	

الجدول 06: أقسام عديدة الفينول (Ben Hammou., 2012)

4.1.2.8. وظيفة عديدة الفينول وأهميته في النبات

الفينولات عبارة عن أصبغة ومركبات عطرية، تمنح النباتات اللون والرائحة مما تؤدي إلى جذب الحشرات والطيور الملقحة.

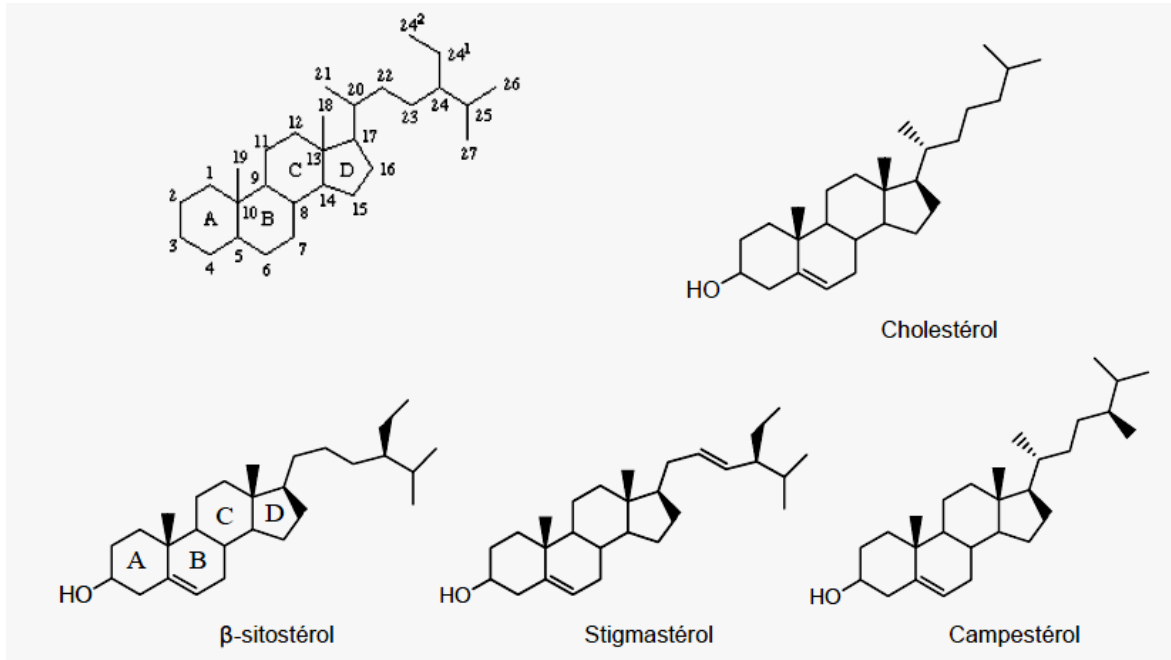
من وظائف عديدة الفينول هي الحماية والوقاية من الأشعة فوق البنفسجية UV، كما لديها خصائص مضادة للفطريات ومضادة للجراثيم، وكذلك تساهم الفينولات في مقاومة النباتات للأمراض.

كما تقوم الفينولات بحماية الأنسجة النباتية المجروحة حيث تتراكم المواد الفينولية في الأنسجة النباتية المصابة أو في المناطق القريبة منها، وكذلك في حالة نقص بعض المعادن مثل: النيتروجين والكبريت. كما أشارت الأبحاث أن الفينولات ترتبط مع العمليات الفيزيولوجية للنباتات: نمو الخلايا، تمايز الأعضاء، الإزهار والإثمار (بن ناصر و دردوري، 2021).

2.2.8. الفيتوستيرول

1.2.2.8. بنية وخصائص الفيتوستيرول

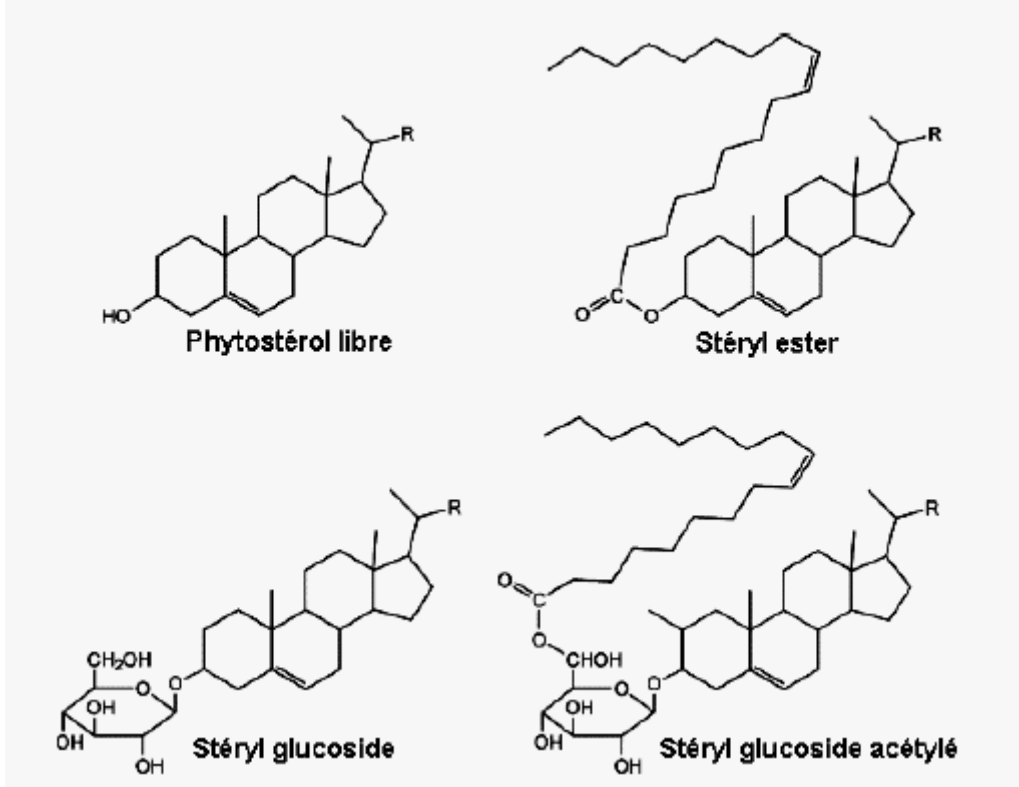
الفيتوستيروولات هي مكونات طبيعية للنباتات، توجد في أشكال حرة ومأسترة حيث تم تحديد أكثر من 100 نوع مختلف من الفيتوستيروول في الأطعمة النباتية (بولنجيب وكريوش، 2020). الستيروولات النباتية التي تسمى الفيتوستيروول، هو كحول سترويدي ينتمي الى عائلة التربين. يتكون الفيتوستيروول من مجموعة رباعية الحلقات سيكو بنتا فينا نثرينية (D,C,B,A) تشمل على مجموعة هيدروكسيل في الموضع 3 في الحلقة A وسلسلة جانبية متفرعة متكونة من ثماني ذرات كربون متصلة بالحلقة D عند الكربون 17 (Da Silva et al., 2020). تقع مجموعة الميثيل الأولى على الكربون 10 والثانية على الكربون 13، للستيروولات النباتية تركيبات كيميائية مشابهة للكوليسترول.



الشكل 19: البنية الكيميائية للكوليسترول والفيتوستيروولات الرئيسية (AyerdiGotor., 2008)

الأنواع الأكثر شيوعا من الفيتوستيروول هي: الكامبيستيروول، السيتوستيروول، الستيغماستيروول. وهي تختلف عن الكوليسترول بوجود مجموعة إيثيل للسيتوستيروول عند الكربون 24 من السلسلة الجانبية، وبوجود مجموعة ميثيل للكامبيستيروول، أما ستيغماستيروول فله نفس التركيب الكيميائي للسيتوستيروول مع رابطة مزدوجة عند 22 (Goyat., 2002).

يتم تصنيع الفيتوستيرول في العصارة الخلوية ومن ثم يتم نقلها إلى الأغشية. الستيروول موجود في أشكال مختلفة في النباتات، حيث يعتبر النموذج الحر هو الأكثر شيوعاً، مع ذلك يمكنها تكوين جليكوزيدات ستيرويل أو جليكوزيد ستيرويل أسيتيل.



الشكل 20: الهياكل المترافقة الرئيسية للفيتوستيرول (AyerdiGotor., 2008)

2.2.2.8. الدور الفيزيولوجي للفيتوستيرول في النبات

أ. موقع الفيتوستيرول في النبات

يوجد الفيتوستيرول في الأغشية الدهنية الخلوية في شكل حر. إن جليكوزيدات الستيروول وجليكوسيدات الستيروول الأسيتيل عبارة عن جزيئات مترافقة تم تصنيعها وتقع في البلازما الخلوية والتي تشكل القطب الإحتياطي للستيروول الحر. تم العثور على الستيروولات بكميات صغيرة في الشبكة الأندوبلازمية، أغشية الميتوكوندري وفي البلاستيدات الخضراء وهي غير موجودة في أغشية التيلاكويد. يتم تصنيع الفيتوستيرول الحر أو المرافق في معظم الخلايا النباتية، ويرتبط تنظيم نسبة هذين الشكلين بمحتوى الأشكال الحرة في بلازما الخلية (AyerdiGotor., 2008).

ب. دور الفيتوستيرول في البذور

يشارك الفيتوستيرول في التركيب الهيكلي للأغشية، فنظرا لموقعها داخل الغشاء فهي تشارك بشكل فعال في التحكم في العمليات الأيضية المرتبطة بالأغشية.

يعمل الفيتوستيرول الحر على تثبيت طبقات ثنائية الفوسفوليبيد في أغشية الخلايا على غرار الكولسترول في أغشية الخلايا الحيوانية، وبالتالي فهو يجعل من الممكن تقوية مستوى سيولة أغشية الخلايا والتحكم فيها من خلال امتلاك القدرة على تقييد حركة سلاسل الأستيل من الدهون.

يلعب الفيتوستيرول أيضا دورا حاسما في انقسام الخلايا وتمايزها وبشكل خاص في تنظيم التطور الجنيني، وكذلك الخصوبة عن طريق تسهيل انبات أنبوب حبوب اللقاح (AyerdiGotor., 2008).

3.2.2.8. عوامل الاختلاف في محتوى الفيتوستيرول في البذور

يختلف محتوى وتكوين الفيتوستيرول اعتمادا على أنواع النباتات، حيث تحتوي غالبية الزيوت النباتية على 1 إلى 5 جرام من الستيرول لكل كلغ من الزيت.

أ. عوامل وراثية

لا يؤثر التركيب الوراثي عند الأنواع النباتية على تكوين الفيتوستيرول، فهو أقل أهمية بالنسبة لهذه المركبات مقارنة بالتوكوفيرول (Ayerdi Gotor., 2008).

ب. عوامل زراعية - بيئية

تأثر العوامل البيئية بشكل كبير على توزيع الستيرول، إلا أن تأثير مكان الزراعة مهمل بالنسبة للفيتوستيرول.

تؤثر درجة الحرارة على تكوين الفيتوستيرول، فإجمالي محتوى تكوين الفيتوستيرول يزداد مع درجة الحرارة أثناء نضج البذور في فول الصويا، على العكس من ذلك ينخفض إجمالي محتوى الفيتوستيرول بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة الحرارة عند الذرة (AyerdiGotor., 2008).

يؤدي وجود ديدان الأرض أو الفطريات في التربة إلى زيادة كبيرة في محتوى إجمالي الفيتوستيرول.

3.2.8. الكاروتينات

الكاروتينات هي تلك الصبغات الصفراء المستخلصة من النباتات، ويعد البيتا-كاروتين من أهم وأكثر أنواع الكاروتينات الطبيعية التي تصنعها النباتات والطحالب والأحياء الدقيقة مثل الخمائر. إذ تصل نسبته إلى حوالي 70% من الكاروتين الكلي، وفي السنوات الأخيرة زاد الاهتمام به إلى حد كبير ويرجع ذلك لكثرة الأدلة التي تشير إلى فوائده وأهميته لصحة الإنسان فهو مصدر لفيتامين A في الجسم، إذ يتم تحويله في

أمعاء الإنسان إلى فيتامين A الضروري للمحافظة على الرؤية. كما أنه مادة مضادة للأكسدة تحمي الجسم من الجذور الحرة، وتعمل على تعزيز الجهاز المناعي في الجسم وتساهم في تحفيز نمو الخلايا وتمايزها (بولنجيب وكريوش، 2021).

4.2.8. التوكوفيرول

التوكوفيرول هو مركب أساسي ذو خصائص مضادة للأكسدة، وهو مسؤول عن الاستقرار التأكسدي للزيت. وتعتبر كمية التوكوفيرول في الزيت واحدة من أهم الخصائص المحددة لجودته. يختلف محتوى التوكوفيرول باختلاف التركيب الوراثي، العوامل المناخية، التربة وكذلك طريقة الاستخراج (بولنجيب وكريوش، 2021).

الفصل الثاني
الفيتامين E في الزيوت النباتية

مدخل

تم الاعتراف بفيتامين E في بداية القرن كعامل للخصوبة، وقد تم إحياء الاهتمام بهذا الفيتامين في السنوات الأخيرة خلال ظهور الأعمال التجريبية والوبائية التي تشير إلى دوره في عملية التمثيل الغذائي الطبيعي لجميع الخلايا فهو يحتوي على نشاط مضاد للأكسدة وهو ضروري من الناحية الفيزيولوجية لمنع العديد من الأمراض العصبية والقلبية وأمراض الأوعية الدموية.

1. نبذة تاريخية عن مراحل اكتشاف الفيتامين E

في بداية العشرينات من القرن الماضي اكتشف الباحثان الأمريكيان "إيفانز وبيشوب" من جامعة كاليفورنيا عنصرا غذائيا أساسيا لتكاثر الفئران يتواجد أساسا في زيت جنين القمح وقد أطلق عليه لأول مرة اسم العامل العاشر.

تتكون التجربة من تقديم نظاما غذائيا مختلف لمجموعتين من الفئران: الأولى تتبع نظاما غذائيا خالي من الدهون أما الثانية فتتبع نظاما غذائيا عاديا، وقد أظهرت النتائج التجريبية أن الفئران التي تغذت على نظام غذائي قليل الدهون تمكنت من تحقيق الحمل لكن دون نمو الجنين على العكس من ذلك انتهى الحمل عند استكمال النظام الغذائي بزيت جنين القمح، ما استوجب الإشارة إلى وجود مادة ضرورية لنمو الجنين. أطلق عليها اسم فيتامين E من طرف العالم " شور " سنة 1928 (Guiga., 2019).

سنة 1934 قام كل من العالمان " أولكوت ومالتل " بإعداد مركز عالي النشاط من فيتامين E مستخرج من زيت جنين القمح و الذي تميز بدوره بنشاطه العالي المضاد للعقم و قدرته على تدمير العوامل المؤكسدة، وقد تم إثبات هذه الخاصية سنة 1936 عن طريق قياس فترة تحريض الأكسدة لعديد من أسترات الأحماض الدهنية النقية وشحم الخنزير بواسطة اختبار امتصاص الأكسجين، وقد أظهرت النتائج التجريبية أن فترة امتصاص الأكسجين أطول بحوالي 10 مرات في وجود مركز فيتامين E وهذا ما أكد خاصيته المضادة للأكسدة (Guiga., 2019).

في عام 1937 تمكن " أولكوت وإيمرسون " من عزل الفيتامين E ومشتقاته وتمييزه بأهم الصفات الكيميائية والبيولوجية وأطلقوا عليها اسم " توكوفيرول " كما تمكن " بول كابلر " في نفس العام من تحديد صيغته الكيميائية.

وأخيرا تم الاعتراف به من طرف مجلس الغذاء والتغذية التابع لمجلس البحوث الوطني بالولايات المتحدة وذلك سنة (Guiga., 2019).

2. تعريف الفيتامين E

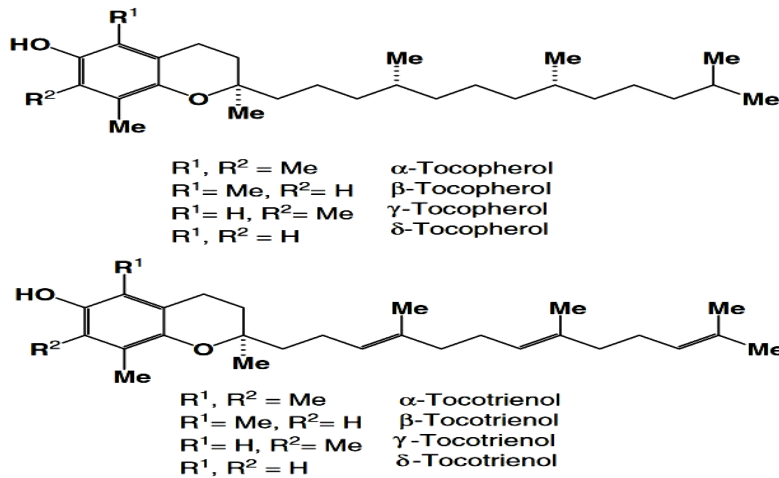
الفيتامينات هي مواد عضوية أساسية تدخل في العديد من الوظائف الفيزيولوجية ومع ذلك لا يتم تصنيعها من قبل الجسم أو تصنع بكميات غير كافية لذلك يجب توفيرها عن طريق الغذاء.

ويعتبر الفيتامين E أحد أهم أنواع الفيتامينات التي تنتمي لعائلة التوكوفيرول، وهو الاسم العلمي المشتق من الكلمة اليونانية توكوس التي تعني النسل وفيتيل التي تعني الإنجاب (Azzoug et al., 2022). وهو فيتامين غير قابل للذوبان في الماء على العكس من ذلك يتميز بقابليته للذوبان في الدهون، هذا ما يجعل مسار امتصاصه نفس مسار امتصاص الدهون، بالإضافة إلى قدرته المضادة للأكسدة في البيئات الدهنية مثل الزيوت والاعشبة الدهنية البيولوجية والبروتينات الدهنية (Tebani., 2014).

3. هيكل وتسميات الفيتامين E

يجمع مصطلح الفيتامين E بين مجموعتين كبيرتين من الجزيئات: التوكوفيرول والتوكوترينول والتي تضم كل منها 4 أشكال جزيئية بمعنى 4 توكوفيرول (α) توكوفيرول، β توكوفيرول، γ توكوفيرول، δ توكوفيرول) و 4 توكوترينول (α) توكوترينول، β توكوترينول، γ توكوترينول، δ توكوترينول (Tebani., 2014).

بالنسبة للتركيب الكيميائي يشترك كل من التوكوفيرول والتوكوترينول في حلقة كرومانول (OH- chromonome-06) والتي قد تكون أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الميثيل ما يسمح بتحديد الأشكال α ، β ، γ ، δ حسب الشكل -21، تتصل بهذه الأخيرة سلسلة كربونية جانبية والتي بواسطتها يتم التمييز والفصل بين التوكوفيرول والتوكوترينول حيث نجد أن التوكوفيرول يتميز بحلقة كرومانول متصلة بسلسلة كربونية جانبية مشبعة مكونة من 16 ذرة كربون أما التوكوترينول فتكون السلسلة الكربونية غير مشبعة مكونة من 14 ذرة كربون وتحتوي على 3 روابط غير مزدوجة في المواضع 11، 7، 3 (Tebani., 2014).



الشكل 21: الصيغ الكيميائية للتوكوفيرول والتوكوترينول (Horvath et al., 2006)

من خلال التركيب الكيميائي تظهر جزيئات الفيتامين E بأنها جزيئات ذات بنية لولبية والتي يمكن أن توجد في شكل إيزوميرات مختلفة. فمثلا عائلة التوكوفيرول تضم 32 من الإيزوميرات الفراغية 8 منها خاصة بـ α توكوفيرول أشهرها الإيزومير الفراغي الوحيد الموجود في الطبيعة الذي يرمز له بـ α -RRR توكوفيرول.

من الناحية التجارية يتم تقديم الفيتامين E بشكل عام في شكل الإيزومير الطبيعي أو في شكل اصطناعي أكثر شيوعا يسمى "all vecemic α tocopherol" وهو خليط من كميات متساوية من الإيزوميرات الثمانية لـ α توكوفيرول.

كما تجدر الإشارة إلى أن الفيتامين E يوجد في صورتين إما مؤستر أو غير مؤستر ويعتبر الفيتامين E في شكله المؤستر أكثر انتشارا، ويتم الحصول عليه عن طريق أسترة مجموعة الهيدروكسيل في الموقع 6 في حلقة الكرومانول مع السكسينات أو النيكوتينات أو الفوسفات، وتعتبر هذه الأشكال أكثر استقرار وأقل حساسية للأكسدة.

بالنسبة للتوكوترينول فتتطبق عليه نفس خصائص التوكوفيرول حيث يمتلك بدوره 3 مراكز كيرالية في C2 و C3 و C7 وبالتالي يتواجد في شكل 32 إيزومير فراغي (Cuvelier et al., 2003).

4. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفيتامين E

1.4. الذوبان

تظهر جميع أنواع الفيتامين E في درجة الحرارة العادية على شكل زيوت لزجة صفراء اللون داكنة كما تمتاز بقدرتها على الذوبان في الدهون والزيوت والمذيبات العضوية (الأسترات، الأستون، الكلوروفورم، والكحولات الإيثيلية) (Azzoug et al., 2022).

2.4. الاستقرار

تتميز كل أشكال الفيتامين E بأنها غير مستقرة خاصة في الظروف الهوائية فهي تتأكسد بسهولة ويمكن تدميرها بواسطة بيروكسيدات الأوزون في عملية يتم تحفيزها بواسطة الضوء وتسريعها بواسطة الأملاح المعدنية كذلك تمتاز بأنها مقاومة للأحماض في ظل الظروف الهوائية، ومستقرة في القواعد وخاصة أسترات التوكوفيرول وبالتالي فهي الشكل الملائم للمكملات الغذائية (Azzoug et al., 2022).

3.4. الخاصية الطيفية

الفيتامين E ومشتقاته لها درجة امتصاص في حدود (280 إلى 300 نانومتر) إذ تبلغ درجة امتصاص α توكوفيرول حوالي (292 نانومتر) أما في مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق بنفسجية فتبلغ (220 نانومتر) ويوضح الجدول أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للفيتامين E.

الفيتامين E ومشتقاته لها درجة امتصاص في حدود 280 إلى 300 نانومتر إذ تبلغ درجة امتصاص α توكوفيرول حوالي 292 نانومتر أما في مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق بنفسجية فتبلغ 220 نانومتر ويوضح الجدول أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للفيتامين E.

الفيتامين E		الخصائص الكيميائية والفيزيائية
430.71		الكتلة المولية (غرام / لتر)
+	المواد العضوية	الذوبان
-	الماء	
292		درجة الامتصاص القصوى (nm)
295	الاستثارة	الإشعاع (nm)
320	الانبعاث	
2.5		درجة الغليان
زيت مصفر داكن		الشكل / اللون

الجدول 07: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفيتامين E (Azzoug et al., 2022)

5. مصادر الفيتامين E

1.5. المصادر النباتية

تشكل المنتجات ذات الأصل النباتي المصدر الرئيسي للفيتامين E وتشمل بذلك الزيوت النباتية (Cuvelier et al., 2003) الجدول -08- وخاصة زيت عباد الشمس الغني بـ α توكوفيرول وزيت النخيل الذي يعد مصدرا جيدا للتوكوترينول وبشكل عام يميل التوكوترينول أن يكون أكثر وفرة في زيوت البذور أحادية الفلقة (Lourghi and Belatrache., 2007).

توكوترينول				توكوفيرول				الزيت النباتي
δ	γ	β	α	δ	γ	β	α	
72	323	Nd	128	Nd	18	Nd	89	النخيل
Nd	Nd	Nd	Nd	421	1021	8	100	فول الصويا
6	161	8	49	54	1034	54	282	الذرة
Nd	Nd	Nd	Nd	1	11	27	670	عباد الشمس
Nd	Nd	Nd	Nd	9	490	65	202	بذور اللفت

الجدول 08: محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول في بعض زيوت البذور (Mg/Kg) (Tebani., 2014)

كما تحتوي الحبوب على الأشكال الأربعة من التوكوفيرول وفي كثير من الأحيان تحتوي أيضا على التوكوترينول، بالنسبة للخضار والفواكه تعد أيضا من مصادر الفيتامين E ولكن بصورة أقل، حيث نجد أن الفواكه تحتوي على كميات قليلة باستثناء التوت الأسود (4.3 ملغ من الفيتامين E لكل 100 غرام من التوت)، بينما بقية الفواكه التي تنتمي إلى شعبة البذريات فنجد أن تركيز الفيتامين E في القشرة أعلى من اللب. أما الخضار فيعمد محتوى الفيتامين على جزء النبات حيث يكون مرتفع في الأوراق وخاصة الأوراق الخضراء الناضجة (Cuvelier et al., 2003).

2.5. المصادر الحيوانية

تجدر الإشارة إلى أن فيتامين E موجود بشكل أساسي على شكل α توكوفيرول ولكن بكميات محدود نوعا ما في الأنسجة الحيوانية (العضلات والأعضاء) أما حليب البقر فيكون α توكوفيرول هو السائد وتعتمد جودة ونوعية الحليب ومشتقاته على النظام الغذائي للأبقار (Cuvelier et al., 2003).

6. تقنيات فصل الفيتامين E

يتم فصل الفيتامين E من العينات المتجانسة مثل الزيوت النباتية باستخدام كروماتوغرافيا السائلة العالية الأداء HPLC والتي تسمح بتحديد مختلف الأشكال الجزيئية للفيتامين E ويشترط أن تخضع العينة في هذه الحالة لمعالجات كروماتوغرافية مسبقة مثل TLC وذلك بهدف تنقيها من مختلف العناصر الأخرى للحصول على مستخلص خام من الفيتامين E.

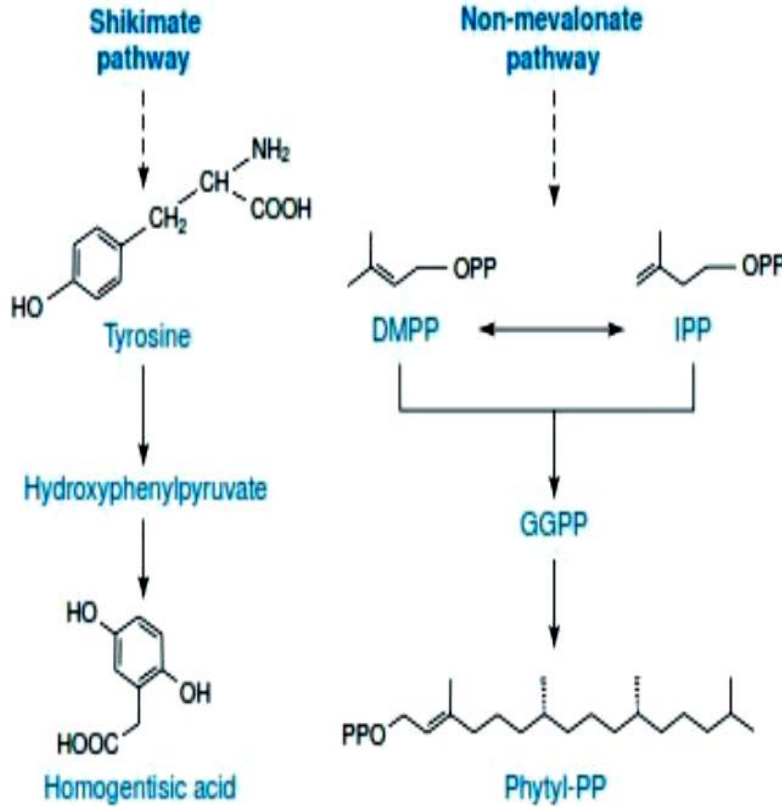
وتنقسم تقنية ال HPLC إلى نوعين: HPLC ذات الطور العادي والتي تسمح بتحديد الأشكال α ، β ، γ توكوفيرول وتوكوترينول وهذا راجع إلى عمود الفصل المكون من السيليكا والتي تتميز بقدرة انتقائية عالية، حيث يتم فصل المكونات وشطفها من الأقل قطبية (α توكوفيرول، α توكوترينول) إلى الأكثر قطبية (γ توكوفيرول، γ توكوترينول). ويكون الشطف على أساس عدد مجموعات الميثيل وموقعها على حلقة الكرومانول وهذا ما يشير إلى أن قطبية التوكوفيرول والتوكوترينول تتناقص مع الزيادة في عدد مجموعات الميثيل.

أما بالنسبة ل HPLC ذات الطور العكسي فلا تسمح بفصل الأشكال β و γ وإنما تسمح بفصل α و δ لكل من التوكوفيرول والتوكوترينول، وهذا راجع إلى خصوصية الطور الثابت الذي يتكون من ODS الذي يتميز بخاصية الاحتفاظ بالعناصر الأكثر قطبية لمدة طويلة وبالتالي فإن ترتيب الشطف يكون من الأكثر قطبية (δ توكوفيرول، δ توكوترينول) إلى الأقل قطبية (α توكوفيرول، و α توكوترينول) (Cuvelier et al., 2003).

7. التصنيع الحيوي للفيتامين E

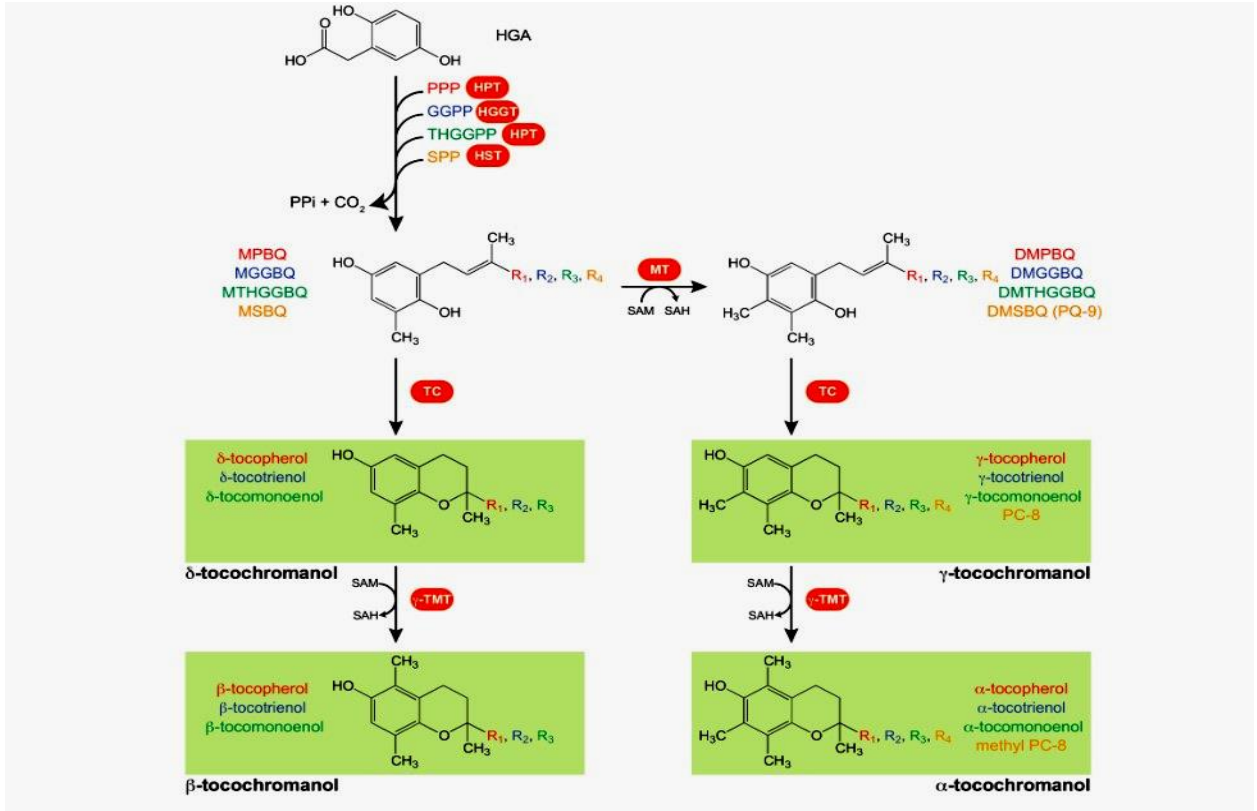
تحدث عملية التصنيع والتركيب الحيوي للفيتامين E على مستوى الغشاء الداخلي للصابغات الخضراء للنبات وذلك عبر مسارين رئيسيين: المسار الأول ويسمى مسار الشيكيمات "skhimate pattway" والذي ينتج عنه تكوين حمض الهيموجسايك HGA المسؤول عن ظهور حلقة الكرومانول لكل من التوكوفيرول والتوكوترينول، وذلك انطلاقاً من الحمض الأميني العطري تيروزين tyr والذي يتم تحويله إلى 4 هيدروكسيل فيتيل البيروفات HPP بواسطة ناقلات أمين التيروزين TATs ثم إلى HGA بواسطة 4 هيدروكسي فتيل بيروفيتيدي وكسيجيناز.

أما المسار الثاني فيسمى بمسار الفوسفات ميثيليريثرينول MEP والذي يوفر ذيل الفيتيل من مركب ثنائي فوسفات جيرانييل الجبرانييل GGDP لتخليق التوكوفيرول وفيتيل ثنائي الفوسفات PhytI-DP لتخليق التوكوفيرول كما هو موضح في الشكلين 2 و 3 (Chaalal and Ydjedd., 2021).



يتبع هاذين المسارين بعملية التركيب الحيوي للتوكوكرومانول الذي يضم 4 خطوات حيث تبدأ الخطوة الأولى بإنزيم HPTs والذي يعمل على تكثيف HGA مع PDP في حالة التوكوفيرول أو تتم عملية التكثيف مع GGDP في حالة التوكوترينول، ليكون ناتج هذه العملية MPBQ بالنسبة للتوكوفيرول و MGGBQ بالنسبة للتوكوترينول والتي تعتبر مشتقات مباشرة لكل من α و β توكوترومانول (Méne-Saffrané., 2017)

تتم الخطوة الثانية والمتمثلة في عملية الميثلة بواسطة إنزيم ميثيل ترانسفيراز الذي يستخدم المركب SAM كمانح للميثيل وينتج عن هذه المرحلة DMPBQ للتوكوفيرول و DMGGBD لتوكوترينول. تتعرض هذه المركبات ضمن الخطوة الثالثة لعملية التدوير الحلقي بواسطة إنزيم (Tc/VTE1) لتتحول إلى γ و δ توكوترومانول على التوالي كخطوة رابعة وأخيرة تتم ميثلة γ و δ توكوترومانول بواسطة إنزيم γ -TMT/VTE4 إلى α و β توكوترومانول (Méne-Saffrané., 2017).



الشكل 23: التخليق الحيوي للتوكوكرومانول (Méné-Saffrané., 2017)

8. ميثابوليزم الفيتامين E

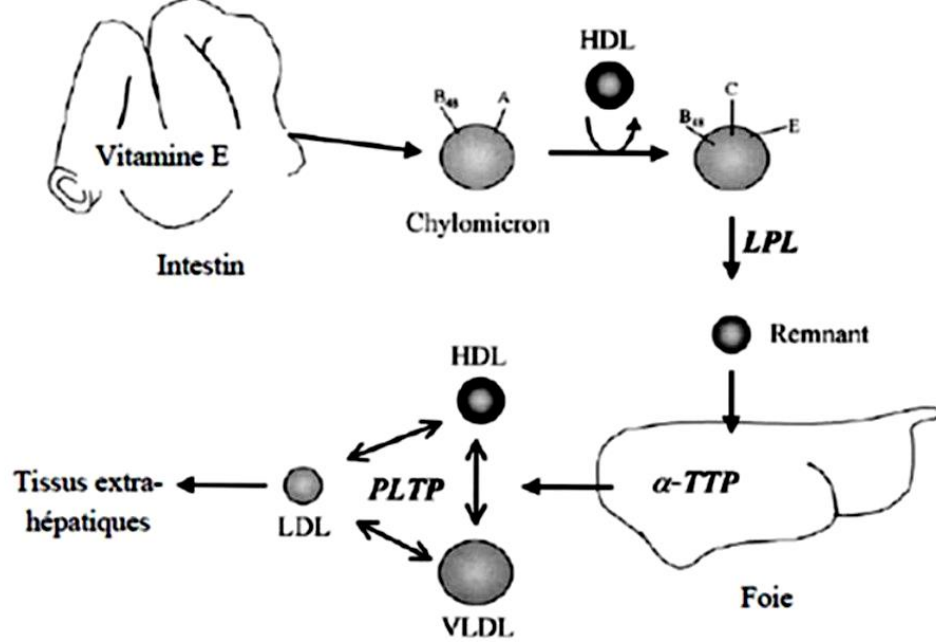
1.8. الامتصاص المعوي

يتم توفير الفيتامين E عن طريق الطعام في أشكال جزيئة مختلفة وكونه أحد الفيتامينات القابلة للذوبان في الدهون فإن امتصاصه يتبع مسار الدهون الغذائية، حيث يتعرض لعملية الإذابة على مستوى المعدة ليتم تحويله إلى قطرات دهنية تدمج مع المذيبات الدهنية المختلطة ثم يمتص عن طريق الغشاء المخاطي للإثنى عشر وذلك إما عن طريق الانتشار السلبي أو عن طريق النقل بواسطة المستقبلات مثل بروتين SR-B1 وبروتين NPC1L1 المتواجدة بالقرب القمي للخلايا المعوية ويتم بهذه الطريقة امتصاص حوالي 20 إلى 80 بالمئة من فيتامين (Azzoug et al., 2022).

2.8. النقل والتوزيع

يتم دمج الفيتامين E الممتص في الكيلومكرونات وتبادلها مع البروتينات الدهنية عالية الكثافة HDL بواسطة بروتينات الدمج MTP وأثناء عملية تحلل الدهون وانتقالها إلى الكبد عبر مستقبلات LDL يتم تحويله إلى VLDL الذي ينتقل وينتشر في الأعضاء المحيطة، أما الجزء الغير مدمج من فيتامين E

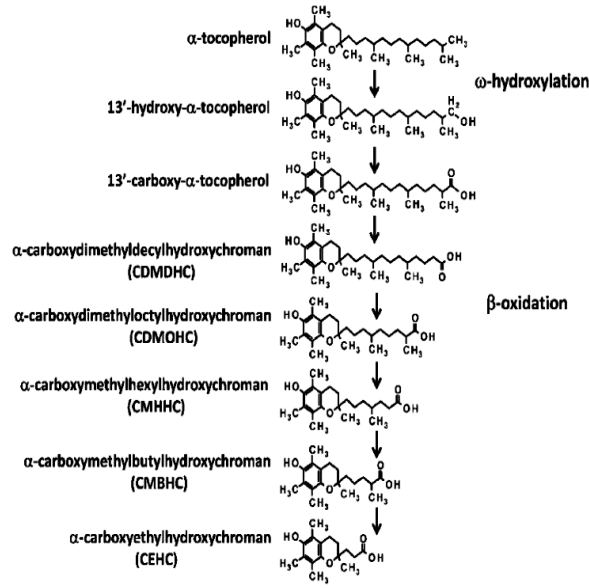
يخضع لتبادلات عديدة بين فئات مختلفة من البروتينات ويتم توزيعه على الأنسجة المختلفة خارج الكبد عن طريق تحلل الدهون بواسطة الليباز البطني.



الشكل 24: آلية امتصاص ونقل وتوزيع الفيتامين E (Azzoug et al., 2022)

3.8. الهدم

جميع أشكال الفيتامين E الموجودة في الكبد تتحلل بواسطة آلية شائعة يطلق عليها اسم هيدروكسيل والتي يتم تحفيزها بواسطة إنزيم السيتوكروم P450F2 تتبع هذه الآلية بمرحلة الأكسدة ليتم بعد ذلك الحصول على المستقلبات النهائية والمتمثلة في هيدروكسي ايثيل هيدروكسي كرومان وكربوكسيإيثيلبوتيل كرومان الذي يحتفظ بنواة الكرومانول (Azzoug et al., 2022).



الشكل 25: رسم توضيحي تخطيطي لاستقلاب الفيتامين E (Azzoug et al., 2022)

4.8. التخلص

تعتمد عملية التخلص على طول السلسلة الجانبية حيث تعتبر المستقلبات القصيرة السلسلة المترافقة محبة للماء وبالتالي توجد على شكل جليكوزوتيدات في البول البشري في المقابل يتم إفراز المستقلبات الطويلة السلسلة عن طريق عبر القناة الصفراوية إلى الأمعاء عن طريق البراز الذي يعتبر الطريق الرئيسي للفيتامين E (Azzoug et al., 2022).

9. الاحتياجات الفيزيولوجية للفيتامين E

يختلف المدخول الغذائي الموصى به من طرف من فيتامين E باختلاف الفئة العمرية والحالة الفيزيولوجية بحسب ما هو موضح في الجدول -09-

النساء	الرجال	العمر	الفئة
4-3 ملغ	4-3 ملغ	6 أشهر <	حديثي الولادة
4-3 ملغ	4-3 ملغ	12-6 شهر	الأطفال
7-5 ملغ	7-5 ملغ	3-1 سنوات	
15-10 ملغ	15-10 ملغ	9-4 سنوات	
15-10 ملغ	15-10 ملغ	12-10 سنة	
15-10 ملغ	15-10 ملغ	18-14 سنة	مرحلة المراهقة
15-12 ملغ	15-12 ملغ	19 سنة فأكثر	مرحلة البلوغ
15 ملغ	/	/	حالات الحمل

الجدول 09: الاحتياجات الفيزيولوجية للفيتامين E (Lourghi and Belatrache., 2007)

10. الفيتامين E في الأنسجة النباتية و البذور

1.10. تموضع الفيتامين E في الأنسجة النباتية والبذور

يتوضع الفيتامين E في الأنسجة الدهنية للنباتات حيث يوجد بكميات معتبرة في أميلوبلاست البذور والدرنات ويزداد تركيزه في البلاستيدات البيضاء البتلية والبلاستيدات الملونة في الفاكهة بالإضافة إلى البلاستيدات الخضراء (Munné-Bosch and Alegre., 2002a) ، حيث نجد أن α توكوفيرول ينتشر بداخلها عكس γ -توكوفيرول الذي ينتشر خارجها (Goffman and Becker., 2002) ويرجع ذلك لامتلاك α توكوفيرول خاصية التقاط الأكسجين النشط وجذور البيروكسيد مما يمنحه دور فعال أثناء عملية التركيب الضوئي (Hofius and Sonnewald., 2003).

وظيفة وموقع الفيتامين E ليست معروفة بشكل كبير، لكن نشاطه المضاد للأكسدة ودوره في حماية سلاسل الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة يدل على ارتباطه الوثيق باحتياطي الدهون في النبات (Sattler *et al.*, 2003).

2.10. عوامل اختلاف الفيتامين E في الأنسجة والبذور

يختلف محتوى وتكوين الفيتامين E في الزيوت اعتمادا على أنواع النباتات وضمن نفس الأنواع حسب الأنماط الوراثية.

1.2.10. العوامل البيئية

تتباين قيم الفيتامين E عند نفس الأنواع في أماكن متباعدة جغرافياً و هذا نتيجة تأثير الظروف البيئية (Marwede *et al.*, 2004)، فقد اقترح تأثير غير مباشر لدرجة الحرارة من خلال المحتويات النسبية للأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة (Almonor *et al.*, 1998)، إلا أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى انخفاض في التوكوفيرول الحر كما ظهر في فول الصويا، ومع ذلك فإن هذه الآلية معقدة، فقد أظهرت دراسات أخرى أجريت على فول الصويا زيادة في استقلاب γ أو δ توكوفيرول لتكوين α توكوفيرول. بالإضافة إلى ذلك فإن الزيادة الإجمالية في التوكوفيرول لا تعتمد على المستويات الفردية لكل توكوفيرول (Britz and Kremer., 2002). (Mc Cord *et al.*, 2004)

يسبب نقص الماء زيادة في إجمالي محتوى الفيتامين E في فول الصويا وخاصة التوكوفيرول (Britz and kremer., 2002). يتناقص محتوى التوكوفيرول مع تخزين البذور لفترة طويلة وفي نفس الوقت مع انخفاض صلاحية البذور، كما يتناقص محتوى التوكوفيرول بسرعة أكبر عندما يتم تقشير البذور أو تلفها (tammela *et al.*, 2000).

2.2.10. العوامل الوراثية

ويقصد بها التباين في محتوى فيتامين E بين أصناف نفس النوع، فالعوامل الوراثية تؤثر على إنتاج التوكوفيرول في النباتات من خلال التحكم في عدة عمليات، أحد هذه العمليات هو المسلسل الاستقلابي الذي يتضمن عدة خطوات لتحويل المواد الخام إلى توكوفيرول. الجينات تلعب دور في تنظيم الإنزيمات المسؤولة عن هذه العمليات، مما يؤثر على سرعة وفعالية الإنتاج.

على سبيل المثال، التغيرات في الجينات المسؤولة عن تنظيم هذه الإنزيمات يمكن أن تؤدي إلى زيادة أو نقص في إنتاج التوكوفيرول. كما يمكن أن يؤثر التباين الوراثي بين الأصناف النباتية على قدرة كل نبات على تحويل المواد الخام إلى فيتامين E بشكل فعال (RocheFord *et al.*, 2002).

3.10. دور الفيتامين E في الأنسجة النباتية والبذور

تتمثل المهمة الرئيسية للفيتامين E في تثبيت وتقوية وتنظيم نفاذية الأغشية، من خلال نشاطها المضاد للأكسدة يمكنها منع انتشار بيروكسيد الدهون داخل الغشاء خاصة أثناء الإجهاد المائي، حيث تساهم في الحماية الضوئية للبلاستيدات الخضراء (Munné-Bosch and Alegre., 2002b).

إحدى الوظائف الرئيسية لفيتامين E البذور هي ضمان قدرتها على البقاء من خلال الحفاظ على الدهون الاحتياطية من الأكسدة، وأيضاً أثناء تخزين البذور أين يتناقص محتوى التوكوفيرول المختلفة تدريجياً (Daoud *et al.*, 1996).

يحمي α توكوفيرول دهون الأنسجة من هجوم الجذور الحرة عن طريق الحد من انتشار البيروكسيد من خلال تحويل جذر البيروكسيد (Roo') والذي يمكن إلى هيدروبيروكسيد (Rooh) باستخدام متبرع إلكتروني. يتمتع التوكوفيرول بخاصية القدرة على التبرع بالهيدروجين من مجموعتها الفينولية إلى الجذور لتثبيتها وبالتالي إيقاف انتشار سلسلة الأكسدة بعد التفاعل (Bramelye et al., 2000).



حيث: Roo' : جذر حر للدهون

في الجسم الحي α توكوفيرول لديه وظيفة حماية الهياكل الحساسة للأكسدة مثل الدهون، وتصنيف التوكوفيرول الطبيعي حسب نشاطها المضاد للأكسدة هو: α < β < γ < δ توكوفيرول (Lampi and Kamal-Eldine., 1998).

1.1 الفيتامين E كمضاد للأكسدة البيولوجية

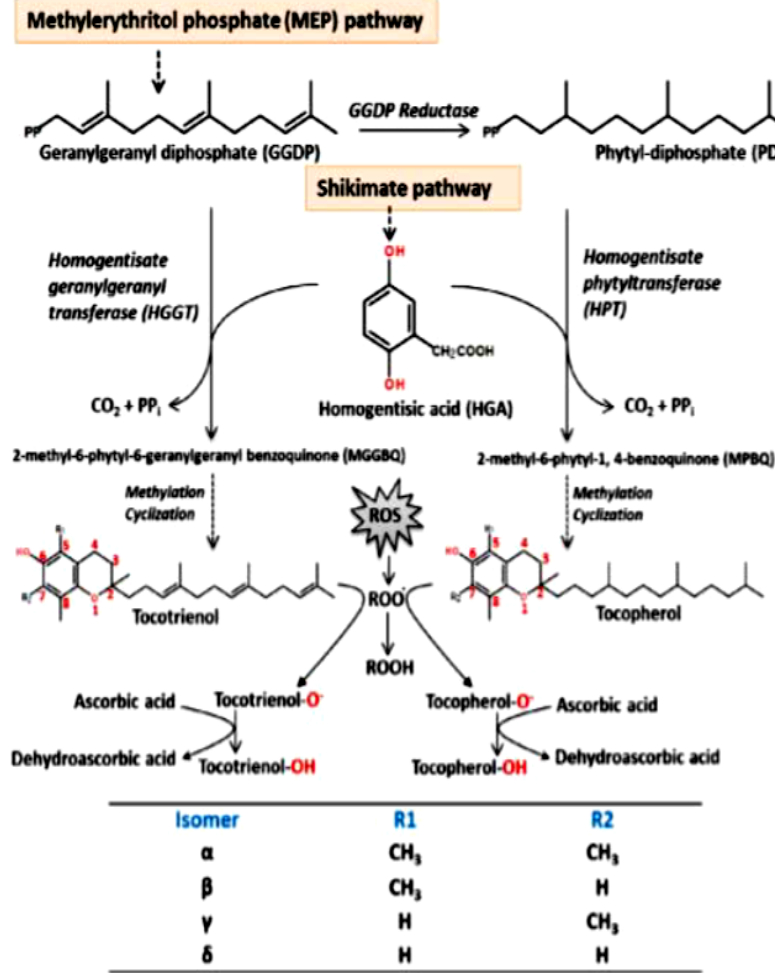
1.1.1 الإجهاد التأكسدي في الخلايا البيولوجية

هي ظاهرة غير طبيعية تحدث داخل الخلايا البيولوجية وذلك عند حدوث خلل في التوازن بين مضادات الأكسدة والجذور الحرة، ويمكن تعريف الجذور الحرة بأنها مواد يفرزها الجسم بشكل طبيعي أثناء عملية التنفس أو الهضم، أما من الناحية الفيزيائية فتعرف على أنها كل جزيئة مكونة من عدد لا زوجي من الإلكترونات وهذا ما يجعله غير مستقر كيميائيا ويسهل دخوله في سلسلة من التفاعلات الكيميائية بحثا عن الاستقرار. وأكثر هذه الجذور انتشارا نجد الجذور الحرة المؤكسدة ويرمز لها بـ ROS والتي تستهدف الأغشية الخلوية ضمن مجموعة من التفاعلات تسمى بتفاعل بيروكسيد الدهون ما يؤدي إلى تلف وتدمير الخلايا البيولوجية. من جهة أخرى نجد الجذور الحرة النيتروجينية والتي تهاجم الأحماض النووية مسببة حدوث طفرات جينية (بن قولي و آخرون، 2023).

2.1.1 آلية عمل الفيتامين E كمضاد للأكسدة

يعتبر الفيتامين E من أهم مضادات الأكسدة البيولوجية وذلك بالرغم من تراكيزه المنخفضة جدا في الخلايا حيث أنه من أهم المواد التي تحمي الخلايا وتصلحها من التلف الناتج عن الجذور الحرة (Ozsoz et al., 2019)، وخاصة α توكوفيرول الذي يعمل على تثبيط نشاط ROS وتحويلها إلى عناصر مستقرة من خلال النقاط الإلكترونية الجذري، أو عن طريق نقل ذرة الهيدروجين الفينولية المتصلة بذرة الكربون رقم 6 إلى الجذور الحرة الدهنية الناتجة عن تفاعل بيروكسيد الدهون وبالتالي تتحول إلى عناصر مسقرة وينتج عن هذه العملية تشكل جذر التوكوفيرول أو ما يسمى بالتوكوفيروكسيل الذي بإمكانه أن يرتبط مع جذر حر آخر ويمنع تفاعله مشكلا بذلك البروكسيدات التي يمكن التخلص منها عن طريق الأكسدة الذاتية (Tebani.,

(2014، أما γ توكوفيرول فنجده فعال ضد الجذور الحرة النيتروجينية حيث يمنع تفاعلها مع الأحماض النووية عن طريق احتجازها).



الشكل 26: الآلية المضادة للأكسدة (Ozsoz et al., 2019).

3.11. العلاقة بين بنية وهيكال الفيتامين E ووظيفته التأكسدية

يتم التعبير عن نشاط الفيتامين E المضاد للأكسدة بدرجات متفاوتة حيث نجد أن α توكوفيرول هو الشكل الأكثر فعالية (Ozsoz et al., 2019). وهذا راجع إلى رابطة الأستر التي تربط المجموعة HO بذرة الكربون رقم 6 على مستوى حلقة الكرومانول كما أثبتت الدراسات أن توزع واستبدال مجموعات الميثيل على مستوى حلقة الكرومانول يقلل من النشاط المضاد للأكسدة (Tebani., 2014) وبالتالي فإن الجزيئات الأخرى α، β، γ أقل فعالية من α توكوفيرول باستثناء الإيزومير الطبيعي α-RRR توكوفيرول الذي يماثله في الفعالية، وما يزيد من نشاطه داخل الجسم عدم قدرة الكبد على تمييزه ما يجعله يتراكم بكميات كبيرة في

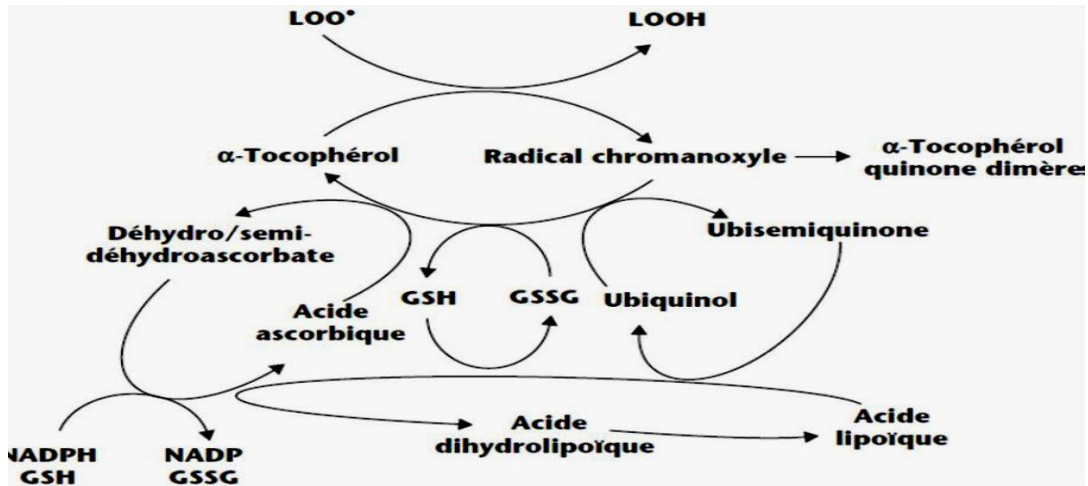
أنسجة الغشاء الخلوي. نجد أيضا أن γ توكوفيرول فعال ضد الجذور النتروجينية وهذا راجع إلى الخمس مواقع الغير موزعة على مستوى حلقة الكرومانول ويعتبر أقل فعالية من α توكوفيرول وذلك بسبب استقلابه بواسطة إنزيم الستوكروم P45004F2 ويتم الاحتفاظ ب 10 بالمئة فقط على مستوى الأنسجة الخلوية (Ozsoz *et al.*, 2019).

4.11. العلاقة بين الفيتامين E وبعض مضادات الأكسدة الأخرى

1.4.11. العلاقة بين الفيتامين E والفيتامين C

أثبتت الدراسات التي قام بها العالم نيكي سنة 1982 بأن عملية تجديد التوكوفيرول أي إرجاع جذر التوكوفيروكسيل تتم على مستوى الغشاء الخلوي تتم في وجود حمض L أسكوربيك (فيتامين C) حيث ينتبت ذيل الفيتيل للتوكوفيروكسيل على الطبقة ثنائية الفوسفوليبيد ما يجعل حلقة الكرومانوكسيل تتفاعل مع الأسكوروبات وينتج عن ذلك تجديد التوكوفيرول.

وقد أثبتت الدراسات أن تجديد الفيتامين E لا يعتمد فقط على حمض الأسكوربيك حيث يمكن لجذر التوكوفيروكسيل أن ينتزع الكترولنا من غشاء يوبيكينول (الإنزيم المساعد Q10) الموجود في الخلايا، كما أن كل من حمض ليبويك والجلوتاثيون وبيتاكاروتين يتفاعلون مع الفيتامين E من أجل الحفاظ على ثبات حالة الأكسدة.



حيث: LOO^\bullet جذر مؤكسد و $LOOH$ جذر مرجع

الشكل 27: آلية تجديد الفيتامين E من شكله الجذري (Tebani., 2014)

2.4.11. العلاقة بين الفيتامين E والفيتامين A

يعمل الفيتامين E على زيادة توفير وتخزين الفيتامين A داخل الجسم وذلك من خلال تحفيز تحويل البيتا كاروتين إلى فيتامين A والذي يعمل على زيادة امتصاصه وحمايته من الأكسدة التي يتعرض لها في تجويف الأمعاء (Tebani., 2014)

3.4.11. التفاعل بين الفيتامين E والفيتامين K

من المعروف أن الفيتامين K يساهم في تكوين وتنشيط بروتينات التخثر من بينها العامل التاسع وذلك من خلال تحفيز تفاعل كربوكسيل البروثروميين ، وفي هذه الحالة يمكن للفيتامين E أن يتدخل ويعمل على تثبيط هذا التفاعل أو تعديل وتيرته وبالتالي فإن الفيتامين E أحد مضادات التخثر (Tebani., 2014).

12. الأدوار التأكسدية والغير تأكسدية للفيتامين E

1.12. الوظائف التأكسدية للفيتامين E

1.1.12. الفيتامين E ومرض السرطان

يعمل الفيتامين E كمضاد للأكسدة وينتج عنه نشاط مضاد للسرطان حيث أنه يمنع نمو الخلايا السرطانية من خلال تدمير الجذور الحرة أو تحييدها حيث أظهرت الأبحاث أن α توكوفيرول يمنع إنتاج كولاجيناز وPKC الذي يعزز نمو الخلايا السرطانية، وقد أظهر استخدام γ توكوفيرول نتيجة هامة أي أكثر فعالية من α توكوفيرول في وقف تكاثر خلايا البروستات البشرية كما تم استخدام δ توكوفيرول في وقف نمو خلايا سرطان الثدي عند الفئران.

يستخدم كل من γ و δ توكوفيرول آليات مختلفة لمنع تكاثر الخلايا السرطانية تتمثل إحدى هاته الآليات في احتجاز الجذور الحرة ومعظمها جزيئات النتروجين التفاعلية التي تحفز الطفرات في خيوط الحمض النووي، أما الآلية الثانية فتتمثل في قمع السيكلينات في الخلايا وبالتالي تسريع الموت المبرمج للخلايا (Ozsoz et al., 2019).

2.1.12. الفيتامين E ومخاطر القلب والأوعية الدموية

للفيتامين E وظيفة مهمة في تقليل خطر الإصابة بأمراض القلب والأوعية الدموية عن طريق آليات مختلفة مثل منع تكوين الجذور الحرة عن طريق الكشف عن أنواع الأوكسجين الخارجية، كما أنه يلعب دورا مهما في تكوين خلايا الدم الحمراء وتوسيع الأوعية الدموية وتخثر الدم وبذلك يمنع تجمع الصفائح الدموية والتقليل من خطر الإصابة بالسكتة القلبية. كما أظهرت الدراسات أن تناول مكملات الفيتامين E ينشط إنزيم سينسيز أكسيد النيتريك وبالتالي يحسن من نشاط القلب كما يثبط إنزيم 3-هيدروكسي-3-ميثيل جلوتاتريل الذي يزيد من إفراز الكبد للكولسترول (Ozsoz et al., 2019).

3.1.12. وظيفة الفيتامين E في تقليل خطر إعتام عدسة العين

إعتام عدسة العين هو المرض الأكثر شيوعا الذي يسبب فقدان البصر لدى كبار السن والذي يحدث نتيجة لتراكم البروتينات التالفة بسبب الجذور الحرة، وقد أفادت أبحاث مختلفة عن وجود علاقة بين استخدام فيتامين E وخطر إعتام عدسة العين حيث أظهرت دراسة مقارنة أن الإنسان الذي يتناول مكملات الفيتامين E يتمتع بوضوح رؤية أكثر (Ozsoz et al., 2019).

4.1.12. الفيتامين E والجهاز العضلي

تعد اضطرابات العضلات الهيكلية بما في ذلك ضمور العضلات من أمراض مرحلة الشيخوخة حيث تسبب فقدان لكتلة وألياف العضلة وبالتالي ضعف التعضي العصبي العضلي وكل ذلك ناتج من الالتهاب المزمن الذي يسببه الإجهاد التأكسدي، وبالتالي يعمل الفيتامين E بفضل قدرته المضادة للأكسدة على التخفيف من حدة المرض (Azzoug et al., 2022).

5.1.12. الفيتامين E والالتهابات المناعية

يعد الفيتامين E أحد مضادات الأكسدة القوية القابلة للذوبان في الدهون والمتواجد بتركيز أعلى في الخلايا المناعية مقارنة بخلايا الدم الأخرى، كما يعتبر من أكثر العناصر فعالية في تقوية المناعة من خلال التأثير المباشر على سلامة غشاء الخلايا التائية بالإضافة إلى نقل الإشارة المناعية بين الخلايا (Azzoug et al., 2022).

2.12. الوظائف الغير مضادة للأكسدة للفيتامين E

1.2.12. التنظيم الإنزيمي

يشارك الفيتامين E في عملية تنظيم المعقدات الإنزيمية على مستوى الأغشية الخلوية وهذا ما يحسن من الوظائف البيولوجية للخلايا حيث نجد أن α توكوفيرول يعمل على تثبيط نشاط كل من PKC وNADH أكسيداز وتنشيط بروتينات فوسفاتيز A_2 وثنائي جليسيرول كيناز (Azzoug et al., 2022).

2.2.12. التنظيم الجيني

يشارك الفيتامين E في عملية الاستنساخ بفضل المستقبلات النووية الخاصة به المتواجدة على مستوى الأحماض النووية كما أنه يؤثر على عملية التعبير الجيني من خلال الحد من استنساخ الجينات الصغيرة الغير محددة (Azzoug et al., 2022).

13. سمية الفيتامين E

عادة لا يشكل الفيتامين E أي مشاكل صحية إلا أن الخطر يكمن في الأشكال الصيدلانية لهذا الفيتامين فانتهاج صلاحية هذه الأخيرة يؤدي إلى تلف العضلات بالإضافة إلى التعب والإسهال كما أن تعدي الجرعات الموصى بها 2000 ملغ يوميا يزيد من خطر الإصابة بالسكتة الدماغية (Lourghi and Belatrache., 2007).

الفصل الثالث

دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين
E عند بعض البذور الزيتية

الفصل الثالث

دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

مدخل:

يُعتبر الفيتامين E مجموعة من المركبات الدهنية الذائبة في الدهون وتشمل التوكوفيرولات والتوكوترينولات، والتي تعتبر جميعها من مضادات الأكسدة القوية. يختلف محتوى الفيتامين E في النباتات بين أنواع مختلفة ويتأثر بعوامل متعددة، فالنوع النباتي وطريقة الزراعة والظروف المناخية والتربة تلعب دورا هاما في تحديد مستوى الفيتامين E، ومع ذلك قد يختلف محتوى الفيتامين E في نفس النبات حسب الصنف والمكان والظروف المناخية وعوامل أخرى، مما يبرز أهمية فهم تلك العوامل في تحديد القيمة الغذائية للنباتات كمصدر للفيتامين E في النظام الغذائي البشري.

بغرض معرفة تأثير كل من النوع، الصنف، النسج النباتي، والعوامل البيئية على المحتوى الكمي للفيتامين E في النبات بشكل عام ومحتوى الفيتامين E عند البذور الزيتية بشكل خاص، قمنا بجمع مجموعة من النتائج التجريبية لقيم ايزوميرات الفيتامين E عند البذور الزيتية لعدة باحثين ضمن جداول وذلك حسب العامل المراد معرفة تأثيره.

1. تحليل محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول عند بعض الأنواع النباتية

تعتبر البذور الزيتية مصدرا رئيسيا للمواد الخام مثل الدهون والبروتين والكربوهيدرات مع امكانية استخدامها كمواد مغذية وأغذية وظيفية. كما أنها قد توفر مواد متجددة منخفضة التكلفة للمركبات ذات القيمة المضافة العالية مثل التوكوفيرول والمواد الكيميائية النباتية(Obranović *et al.*, 2015).

تعد زيوت البذور المصدر الرئيسي للمكونات الغذائية المتعلقة بتكوين الأحماض الدهنية ومحتوى التوكوفيرول، وبالاعتماد على الدراسات المنجزة من طرف مجموعة من الباحثين والمدونة في الجدول - 10- تم التطرق إلى تحليل محتوى الفيتامين E من توكوفيرول وتوكوترينول في مختلف الزيوت النباتية أو البذور الشائعة الاستخدام في الأغذية أو المستحضرات الصيدلانية أو مستحضرات التجميل، وذلك بعد القيام بعملية استخلاص الزيت البذري بواسطة الضغط البارد مرفوقة بعملية فصل الفيتامين E بالكروماتوغرافيا السائلة عالية الدقة (Hplc).

إجمالي فيتامين E	التوكوترينول				التوكوفيرول				النوع النباتي	المراجع
	δ	γ	β	α	δ	γ	β	α		
863.21 ±1.16	Nd	Nd	Nd	Nd	53.92 ±0.46	797.80 ±0.79		11.49 ±0.29	التين الشوكي	(Khémiri <i>et al.</i> , 2019)
3257.2 ±52.03	Nd	Nd	Nd	Nd	74 ±0.26	3146.1 ±51.53	Nd	37.10 ±0.62	التين	(Baygeldi <i>et al.</i> , 2021)
27.10 ±1.80	7.7 ±0.6	Nd	Nd	6.6 ±0.5	Nd	Nd	Nd	12.80 ±0.70	بذور العنب	(Durante <i>et al.</i> , 2017)
159.6 ±6.3	Nd	Nd	Nd	Nd	145.30 ±5.80	Nd	Nd	14.30 ±0.50	طماطم	(Durante <i>et al.</i> , 2017)
3218.80 ±1.90	533 ±1.22	34.90 ±0.16	Nd	Nd	Nd	1904.70 ±3.52	Nd	746.20 ±1.77	رمان	(Hajib <i>et al.</i> , 2021)
1031 ±40	Nd	Nd	Nd	Nd	549 ±33	93 ±7	334 ±21	55 ±3	جنين القمح	(Caligiani <i>et al.</i> , 2010)
222.50-497.10	Nd	Nd	Nd	Nd	65.70- 235.10	60.20- 279.40	Nd	1-69.20	فول الصويا	(Sui <i>et al.</i> , 2020)
782	Nd	Nd	Nd	Nd	18	602	50	112	ذرة	(Tarlaci., 2021)
555.30-914.60	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd-22	Nd-67.4	Nd	542.10- 870.50	عباد الشمس	(Wen <i>et al.</i> , 2020)
1608	Nd	Nd	Nd	Nd	450	595	Nd	563	جوز	(Tarlaci., 2020)
3-6	Nd	Nd	Nd	Nd	0.10-0.40	0.70-1.70	0.20-0.30	8.30-9.60	قرطم	(Merrien <i>et al.</i> , 1992)
2-5	Nd	Nd	Nd	Nd	1.10	8.30	0.20	0.40	سمسم	(Merrien <i>et al.</i> , 1992)
2.50-5.60	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	0.1-0.7	<0.1	9.2-9.9	لوز	(Merrien <i>et al.</i> , 1992)
3-5.50	Nd	Nd	Nd	Nd	0.1-0.6	0.2-1.9	0.2-0.4	7.9-9.8	بندق	(Merrien <i>et al.</i> , 1992)
6-8.70	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd-0.6	6.2-7	Nd-0.5	2.5-3.8	بذور اللفت	(Merrien <i>et al.</i> , 1992)

Nd: Non détecte

الجدول 10: قيم التوكوفيرول والتوكوترينول عند بعض الأنواع النباتية مقدره بـ (mg/kg)

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

تحليل ومناقشة النتائج:

بصورة عامة لوحظ تواجد التوكوفيرول عند جميع الأنواع النباتية على غرار التوكوترينول الذي انعدم في أغلب الأنواع ما عدا: بذور العنب والرمان. سجلت أعلى قيمة للتوكوفيرول بـ (1904.70 ملغ/كغ) عند التين، وأدناها بـ (0.1 ملغ/كغ) عند كل من: القرطم، السمسم، اللوز والبندق.

تحتوي زيوت بذور الرمان، التين، التين الشوكي، عباد الشمس على نسبة أعلى بكثير من التوكوفيرول. بالنسبة لأشكال التوكوفيرول فقد احتلت قيم γ توكوفيرول النسبة الأعلى بين الأشكال الأخرى للتوكوفيرول في كل من الأنواع النباتية التالية: التين الشوكي، التين، الرمان، فول الصويا، الذرة، الجوز، السمسم وبذور اللفت.

وجاء α توكوفيرول في المرتبة الثانية عند كل من: بذور العنب، عباد الشمس، قرطم، لوز، البندق. الجرعة اليومية الموصى بها من α توكوفيرول لكل من الرجال والنساء هي 15 ملغ (Barrangou et al., 2014). قد يسبب نقص الفيتامين E فقر الدم، و ضعف الاستجابة المناعية، واعتلال الشبكية ومشاكل عضلية وعصبية.

بشكل عام، يتم ادخال كميات كافية من فيتامين E إلى الجسم من الطعام، ويكون النقص نادرا. مع ذلك تظهر الدراسات الغذائية أن سكان البلدان المتقدمة لا يستهلكون ما يكفي من فيتامين E وأن نسبة كبيرة من الأفراد يعانون من نقص α توكوفيرول في البلازما (Mène-Saffrané et al., 2017).

يختلف إجمالي قيم الفيتامين E في مختلف الأنواع النباتية المدرجة في الجدول، حيث سجلنا أعلى القيم عند كل من: التين، الرمان، الجوز وجنين القمح فقد احتل والمراكز الأربعة الأولى على التوالي (3257.2 ، 3218.8 ، 1608 ، 1031 ملغ/كغ)، أما أدناها فكان في كل من: القرطم، السمسم، اللوز والبندق وهي على التوالي (6 ، 5.6 ، 5.5 ، 5 ملغ/كغ). يعود السبب في ذلك إلى اختلاف النوع النباتي، فنلاحظ أن كميات الفيتامين E تختلف بين الأنواع النباتية المختلفة والقيم المذكورة قد تختلف بناءً على الظروف الزراعية وطرق المعالجة والتخزين.

حسب الجدول فإن زيت التين *Ficus carica* احتل المرتبة الأولى في إجمالي محتوى فيتامين E (3257.2 ملغ/كغ) وهو التين القادم من تركيا، أما أعلى شكل للتوكوفيرول فقد كان γ توكوفيرول (3146.1 ملغ/كغ) (Baygeldi et al., 2021). ولكن في دراسة أخرى لـ (Aksos et al., 2020) لزيت التين القادم أيضا من تركيا احتل α توكوفيرول أعلى قيمة بنسبة 58% ثم $(\beta+\gamma)$ توكوفيرول بنسبة 42% في حين δ توكوفيرول كان أقل من إمكانية القياس. أما التوكوفيرول السائد في زيت التين التونسي فهو γ توكوفيرول (2.23 ميكروغرام/غرام) (Soltan et al., 2016). وقد وجد أن ثمار التين المزروعة في ولاية

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

جورجيا الأمريكية تحتوى على اثنين من أشكال التوكوفيرول (0.3 ملغ/100غرام) من γ توكوفيرول و(0.2 ملغ/100غرام) من α توكوفيرول (Pand and Akoh., 2010).

قد تحتوي الزيوت المستخرجة من نفس النوع في جميع أنحاء العالم على محتوى متغير وتركيبية مختلفة بسبب الظروف المناخية والزراعية، وأصل البذور أو جودة الثمار، والاختلافات في طرق استخلاص الزيت ومعالجته. لكن تحديد مستوى فيتامين E في الزيوت النباتية هو الخطوة الأولى للتأكد من المدخول اليومي للاستفادة من فوائده (Aksoz et al., 2020).

في الختام وجدنا أن بذور التين، الرمان، الجوز وجنين القمح هي مصادر غنية بالفيتامين E. تحتوي زيوت عباد الشمس والجوز على مصادر عالية من α توكوفيرول، بينما يحتوي زيوت بذور التين، التين الشوكي، الرمان والذرة على نسبة عالية من γ توكوفيرول. تتمتع زيوت البذور النباتية بقابلية استخدامها في الصناعات الغذائية والصيدلانية ومستحضرات التجميل بسبب محتواها العالي من التوكوفيرول.

2. مقارنة محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول لزيوت بذرية مستخلصة من أصناف نباتية مختلفة تابعة لنفس النوع النباتي

لقد أثبتت الدراسات بأن الفيتامين E (التوكوفيرول) هو أحد مضادات الأكسدة البيولوجية التي تقي الجسم من تأثير الجذور الحرة والأضرار الناتجة عنها هذا ما دفع بالصيادلة والعاملين في مجال التغذية للاهتمام به وبمصادره المختلفة (AyerdiGotor., 2008).

وتعتبر البذور الزيتية والزيوت المستخلصة منها من أكثر المنتجات النباتية احتواء على الفيتامين E والذي تختلف كميته باختلاف نوع النسيج النباتي بالإضافة إلى مجموعة من العوامل والتي نذكر منها:

العوامل البيئية و الزراعية: إن عملية إنتاج وتركيب التوكوفيرول تتطلب درجة حرارة ورطوبة مثلى بالإضافة على توفر التغذية المعدنية من فوسفور وبه الكالسيوم والمغنسيوم التي من شأنها أن تحفز إنتاج التوكوفيرول.

العوامل الوراثية: فاختلاف الجينات الوراثية بين الأصناف والأنواع النباتية يؤثر على إنتاج التوكوفيرول حيث تظهر نباتات قدرة على إنتاجه بينما توجد أخرى عكس ذلك تماما والتي يمكن تحفيزها عن طريق الهندسة الوراثية

معالجات ما بعد الحصاد: إن الحفاظ على تخزين النباتات في ظروف ملائمة ومعالجتها بعد الحصاد بشكل صحيح تحافظ على مستوى التوكوفيرول وتمنع فقدانه (AyerdiGotor., 2008).

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

لفهم كيفية تأثير العوامل الوراثية على المحتوى الكمي وتراكيز كل من التوكوفيرول والتوكوترينول عند مجموعة من الزيوت البذرية أجريت الدراسات الموضحة نتائجها في الجدول -11- و -12- و -13- و ذلك بعد التمكن من إجراء عملية الاستخلاص باستخدام الهكسان متبوعة بالكروماتوغرافيا الورقية العالية الأداء (HPLC) بهدف التمكن من فصل الفيتامين E ثم الكروماتوغرافيا السائلة (TLC) لتحديد مختلف الأشكال الجزئية $\delta, \gamma, \beta, \alpha$.

الدراسة 01: مقارنة محتوى التوكوفيرول لزيوت بذرية مستخلصة من أصناف نباتية مختلفة للعنب *vitis vinifera*

الصنف النباتي	α توكوفيرول	β توكوفيرول	γ توكوفيرول	δ توكوفيرول	إجمالي فيتامين E
Red globe	142.2 ± 1.74	1.29 ± 0.022	25.5 ± 0.66	0.87 ± 0.013	169.86 ± 2.435
Muskule	159.1 ± 1.61	0.94 ± 0.031	21.6 ± 0.47	0.65 ± 0.024	182.29 ± 2.138
Antep Karası	260.5 ± 1.47	0.87 ± 0.027	14.1 ± 0.26	0.98 ± 0.006	276.45 ± 1.763
Eksi Kara	154.4 ± 1.45	0.73 ± 0.019	26.6 ± 0.71	0.65 ± 0.042	182.38 ± 1.275
Narince	170.2 ± 1.09	1.10 ± 0.008	29.1 ± 0.15	0.89 ± 0.016	201.29 ± 1.275
Cardinal	188.6 ± 1.47	0.72 ± 0.053	17.3 ± 0.53	0.72 ± 0.010	207.33 ± 0.943
Razakı	192.1 ± 1.49	0.95 ± 0.036	23.8 ± 0.36	1.08 ± 0.031	217.93 ± 1.93
Honusu	200.8 ± 0.70	0.96 ± 0.019	30.2 ± 0.55	0.80 ± 0.005	232.76 ± 1.291
Kyoho	167.4 ± 1.79	0.85 ± 0.029	21.6 ± 0.36	0.96 ± 0.008	190.81 ± 2.177
Royal	161.0 ± 1.84	0.79 ± 0.014	18.0 ± 0.18	0.84 ± 0.010	180.63 ± 2.044
Isabella	214.4 ± 1.15	1.26 ± 0.013	20.9 ± 1.00	0.71 ± 0.007	236.87 ± 2.17

الجدول 11: محتوى التوكوفيرول عند 11 صنف من العنب بوحدة (mg/kg) (sabir et al., 2012)

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

تحليل ومناقشة النتائج:

لقد أظهرت النتائج والمعطيات التجريبية الموضحة في الجدول والمتحصل عليها باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا السائلة العالية الأداء أنه تم رصد وتسجيل الأشكال الجزيئية الأربعة من التوكوفيرول α ، β ، γ ، δ مع وجود تباين واختلاف واضح في المحتوى الكمي.

حيث نجد ومن خلال الملاحظة الأولى أن α توكوفيرول يحتل المرتبة الأولى من حيث القيم المسجلة بكميات كبيرة نسبياً تتراوح ما بين (142.2 ملغ/كغ) كأدنى كمية مسجلة عند صنف Red globe و(260 ملغ/كغ) ككمية أعظمية سجلت عند Antep Karası، بينما بقية الأصناف فقد سجلت بدورها كميات معتبرة محصورة ما بين (154.4 ملغ/كغ) و(214.4 ملغ/كغ) عند كل من Eksi Kara و Isabela على التوالي.

يأتي في المرتبة الثانية γ توكوفيرول بكميات متوسطة و قريبة من بعضها البعض فهي محصورة في المجال (14,1 ملغ/كغ) و(17,3 ملغ/كغ) عند Antep Karası و cardinal، ومن (26.6 ملغ/كغ) و(20.2 ملغ/كغ) عند Eksi Kara و Honusu.

أما كل من β و δ توكوفيرول فقد سجلت بكميات ضئيلة جداً حيث احتل صنف Red globe أعلاها بـ (1.29 ملغ/كغ) بالنسبة لـ β توكوفيرول و (1.08 ملغ/كغ) عند Razaki.

من جهة أخرى وبالنظر إلى المحتوى الإجمالي للتوكوفيرول نجده مختلف بين أصناف العنب الموضحة حيث احتلت الأصناف Antep Karası و Honusu المراكز الأولى بكمية (276.45 ملغ/كغ) و (232.76 ملغ/كغ) على التوالي بينما المرتبتين كانت من صنف Red globe و Razaki.

بمقارنة هذه النتائج مع النتائج التي تحصل عليها (Tangolar *et al.*, 2011) نلاحظ عدم توافق بين النتائج، فعلى سبيل المثال بلغت كمية α توكوفيرول في صنف Razaki (23.19 ملغ/كغ) بينما في الدراسة المقارن بينها ارتفعت إلى (192 ملغ/كغ).

الدراسة 02: مقارنة محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول لزيت بذرية مستخلصة من أصناف نباتية مختلفة للقمح *Triticum aestivum*

إجمالي فيتامين E	التوكوترينول					التوكوفيرول					الصنف النباتي	النوع النباتي
	$\alpha + \beta$	δ	γ	β	α	$\beta + \alpha$	δ	γ	β	α		
22.7 ±1.23	11.8 ±0.56	Nd	Nd	9.12 ±0.56	1.92 ±0.11	11.0 ±0.67	Nd	Nd	3.99 ±0.33	7.62 ±0.68	Rudico	<i>Triticum</i>
19.7 ±1.25	9.39 ±0.37	Nd	Nd	7.81 ±0.31	1.58 ±0.06	11.0 ±0.89	Nd	Nd	3.19 ±0.20	7.79 ±0.69	Kahler Emmer	<i>Dicoccum Schueb</i>
23.1 ±1.30	10.5 ±0.57	Nd	Nd	8.80 ±0.45	1.69 ±0.12	12.8 ±0.59	Nd	Nd	4.32 ±0.19	8.49 ±0.40	Granny	<i>Triticum Aestivum L</i>
19.6 ±0.48	13 ±0.38	Nd	Nd	10.8 ±0.29	2.23 ±0.09	15.6 ±1.52	Nd	Nd	4.54 ±0.46	11.1 ±1.06	SW Kadrijl	
23.3 ±1.16	12.5 ±0.24	Nd	Nd	10.4 ±0.18	2.05 ±0.03	18.9 ±1.27	Nd	Nd	5.23 ±0.31	13.7 ±0.96	Kärtner Frühe	
28.7 ±1.90	12.7 ±0.84	Nd	Nd	9.71 ±0.52	2.94 ±0.32	10.4 ±0.46	Nd	Nd	1.83 ±0.07	8.57 ±0.39	Escana	<i>Triticum</i>
31.4 ±1.49	12.8 ±0.17	Nd	Nd	9.30 ±0.10	3.45 ±0.07	6.85 ±0.32	Nd	Nd	1.16 ±0.06	5.69 ±0.26	Schwedisches Einkorn	<i>monococcumL</i>

الجدول 12: محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول لبعض أنواع الزيوت البذرية للقمح بوحدة (mg/kg) (Hejtmánková et al., 2010)

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

تحليل ومناقشة النتائج:

يمثل الجدول -12- محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول لبعض أنواع الزيوت المستخلصة من أصناف نباتية تنتمي لأنواع مختلفة من القمح اللين والصلب، حيث يتضح وجود α و β توكوفيرول وتوكوترينول بكميات معتبرة، أما بقية الأنواع فقد تم تسجيلها بقية ضئيلة جدا تكاد تكون منعدمة.

بالنسبة للتوكوفيرول

كميات α توكوفيرول تكون مرتفعة عن كميات β توكوفيرول بحوالي الضعف عند جميع أصناف القمح، وتقدر أعلى الكميات بـ (13.7 ملغ/كغ) و (8.49 ملغ/كغ) عند Kärtner Frühe و SW Kadriļj من نوع *Triticum aestivum*، بينما أصغرها قدرت بـ (5.59 ملغ/كغ) عند النوع *Triticum dicoccum Schueb*.

أما بالنسبة لـ β توكوفيرول فقد كانت كمياته منخفضة إلا أننا نجد نفس الأصناف السابقة الذكر هيمنت على الكميات المرتفعة والمنخفضة منه والتي قدرت بـ (5.23 ملغ/كغ)، (4.54 ملغ/كغ)، (1.16 ملغ/كغ) على التوالي.

بالنسبة للتوكوترينول

كمية β توكوترينول أكثر من كمية α توكوترينول بـ 3 أضعاف ويتضح ذلك من خلال صنف SW Kärtner Frühe و Kadriļj الذي بلغت كميته (10.8 ملغ/كغ) و (10.4 ملغ/كغ) على عكس Kahler Emmer الذي سجل (7.81 ملغ/كغ).

في حين α توكوترينول عرف كميات ضئيلة جدا تتراوح ما بين (1.58 ملغ/كغ) و (3.45 ملغ/كغ) عند صنف Kahler Emmer و Schwedisches Einkorn.

من جهة أخرى وبالاعتماد على إجمالي التوكوفيرول نستنتج أن أغنى أصناف القمح به هي Schwedisches Einkorn و Escana بينما أفقر الأصناف SW Kadriļj.

بالإطلاع على الدراسة التي قام بها (Iachman et al., 2013) نلاحظ تطابق طفيف لبعض قيم التوكوفيرول ويعتبر صنف SW Kadriļj هو الصنف الوحيد الذي سجل التطابق بين الدراستين والتي قدرت بـ (11.1 ملغ/كغ)، أما بقية الأصناف فلا تشهد أي تطابق مثل صنف Rudico الذي ارتفع من (7.62 ملغ/كغ) إلى (11 ملغ/كغ) وهذا فيما يخص α توكوفيرول.

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

الدراسة 03: مقارنة محتوى التوكوفيرول لزيوت بذرية مستخلصة من أصناف نباتية مختلفة لنواة التمر
السعودي *phoenixdacty Lifera*

الصنف النباتي	α توكوفيرول	β توكوفيرول	γ توكوفيرول	δ توكوفيرول	إجمالي فيتامين E
Nabot Saif	0.086 ± 0.009	0.023 ± 0.002	0.016 ± 0.001	Nd	0.125 ± 0.012
Rashodia	0.124 ± 0.013	0.013 ± 0.002	0.021 ± 0.002	Nd	0.347 ± 0.017
Ajwa Al Madinah	0.212 ± 0.022	0.022 ± 0.002	0.022 ± 0.003	0.003 ± 0.00	0.259 ± 0.027
Khodry	0.197 ± 0.02	0.033 ± 0.002	0.044 ± 0.004	0.002 ± 0.00	0.276 ± 0.026
Khlas Al Ahsa	0.14 ± 0.014	0.026 ± 0.002	0.044 ± 0.004	0.010 ± 0.001	0.22 ± 0.027
Sokary	0.218 ± 0.022	0.019 ± 0.0021	0.016 ± 0.001	0.011 ± 0.001	0.264 ± 0.0261
Saffawy	0.179 ± 0.0188	0.023 ± 0.0024	0.043 ± 0.005	0.04 ± 0.002	4.245 ± 0.0274
Khlas Al Kharj	0.113 ± 0.0177	0.027 ± 0.0024	0.038 ± 0.00	0.003 ± 0.00	0.181 ± 0.0201
Mabroom	0.197 ± 0.02	0.014 ± 0.0018	0.018 ± 0.001	0.008 ± 0.00	0.237 ± 0.0228
Khla Al Qassim	0.072 ± 0.007	0.025 ± 0.001	0.023 ± 0.002	0.001 ± 0.00	0.121 ± 0.01
Khals El Shiokh	0.163 ± 0.017	0.019 ± 0.0021	0.038 ± 0.004	0.005 ± 0.00	0.225 ± 0.0231

الجدول 13: محتوى التوكوفيرول في الزيوت البذرية المستخلصة من 11 صنف من أنوية التمر السعودي

بوحدة (ng/100 g) (Hamad et al., 2015)

تحليل ومناقشة النتائج:

يعتبر التمر السعودي ومشتقاته بما في ذلك دبس التمر والزيوت المستخلصة منه من أجود أنواع الزيوت المرتفعة القيمة الغذائية والطاوية، والغنية بالعديد من المعادن والفيتامينات بما في ذلك التوكوفيرول وهذا ما تؤكد نتائجه و معطيات الجدول -11- حيث تضح من خلاله أن معظم أصناف التمر السعودي تحتوي على الأشكال الأربعة من التوكوفيرول α ، β ، γ ، δ و لكن بكميات متباينة في بعض الأصناف ومتقاربة في البعض الآخر، إلا أنه يمكن معرفة أن α توكوفيرول يحتل الصدارة عند 11 صنف من التمر إذ

الفصل الثالث

دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

سجلت كميات مرتفعة نسبيا مقارنة بالأشكال الجزيئية β ، γ ، δ فعلى سبيل المثال نجد أن كميته بلغت (0.212 نانوغرام لكل 100 غرام) عند صنف AjwaAl Madinah والتي تعتبر أكبر كمية مسجلة، بينما قدرت بـ (0.072 نانوغرام لكل 100 غرام) وهي قيمة دنيا وذلك عند صنف Khlas Al Kharj.

يأتي في المرتبة الثانية بعد α توكوفيرول كل من β و γ توكوفيرول بكميات متوسطة ومتقاربة جدا أكبرها سجلت عند كل من Khlas Al Ahsa و Khodry و Nabot Saif أما δ توكوفيرول فيحتل المركز الأخير بكميات تكاد تكون منعدمة عند Nabot Saif و Rashodia.

الاستنتاج

من خلال الدراسات (01) و(02) و(03) نستنتج أن كمية التوكوفيرول تختلف بين الأنواع النباتية وحتى بين أصناف النوع الواحد ويرجع سبب ذلك في هذه الحالة إلى تأثير العامل الوراثي وخاصة الجينات Tph1 و Tph2 التي تتحكم في تكوين التوكوفيرول من خلال تنشيط وتثبيط عمل إنزيمات الميثلة في المرحلة الثانية من عملية التركيب الحيوي والمتمثلة في MPBQ metyltransferase و Gama tocopheroltransferase التي تدخل في سلسلة تفاعلات تؤدي في الأخير إلى تكوين مختلف أنواع التوكوفيرول والتوكوترينول.

3. دراسة اختلاف محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول بين الأنسجة النباتية

لدراسة ومعرفة تغيرات تراكيز كل من التوكوفيرول والتوكوترينول بين الأنسجة عند بعض الانواع النباتية نقدم الدراسة الموضحة في الجدول -14-

تلقى زراعة العنب رواجاً واسعاً في الأونة الأخيرة حيث تحتل تركيا المرتبة الرابعة من حيث المساحة الزراعية المخصصة له والمرتبة السادسة من حيث كمية الإنتاج التي تقدر بـ 220 ألف طنا سنويا والتي تستغل 40 بالمئة منها في صناعة العصير ودبس العنب لذلك أجريت هذه الدراسة لفحص محتويات وأجزاء التوكوفيرول في البذور والنفل وسيقان العنب لـ 4 أصناف من العنب المزروع في تركيا من أجل تحديد مصادر طبيعية جديدة له (Tangolar et al., 2011).

الفصل الثالث
دراسة تحليلية للمحتوى الكمي
والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

الصنف النباتي	α توكوفيرول	β توكوفيرول	γ توكوفيرول	δ توكوفيرول	إجمالي التوكوفيرول
Eaely Cardinal	22.12 ± 4.489	Nd	1.510 ± 0.270	0.045 ± 0.013	4.735 ± 23.68
Razaki	23.19 ± 1.555	Nd	1.468 ± 0.075	0.072 ± 0.004	1.602 ± 25.50
Isabella	8.903 ± 0.178	Nd	1.785 ± 0.207	0.043 ± 0.002	0.293 ± 10.74
Kalecik Karasi	16.69 ± 1.914	Nd	1.042 ± 0.090	0.028 ± 0.002	2.004 ± 17.76

الجدول 14: محتوى التوكوفيرول على مستوى بذور العنب بوحدة (Mg/Kg) (Tangolar *et al.*, 2011)

الصنف النباتي	α توكوفيرول	β توكوفيرول	γ توكوفيرول	δ توكوفيرول	إجمالي التوكوفيرول
Eaely Cardinal	33.95 ± 5.184	Nd	16.20 ± 2.40	2.673 ± 2.673	52.82 ± 2.111
Razaki	28.39 ± 1.199	Nd	4.478 ± 0.154	0.38 ± 0.383	33.25 ± 1.514
Isabella	39.90 ± 4.994	Nd	47.54 ± 4.358	1.583 ± 0.099	89.02 ± 9.445
Kalecik Karasi	43.44 ± 6.58	Nd	1.303 ± 0.136	0.143 ± 0.012	45.47 ± 6.792

الجدول 15: محتوى التوكوفيرول على مستوى ثفل العنب بوحدة (Mg/Kg) (Tangolar *et al.*, 2011)

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

الصنف النباتي	α توكوفيرول	β توكوفيرول	γ توكوفيرول	δ توكوفيرول	إجمالي التوكوفيرول
Eaely Cardinal	67.55 ±3.381	0.805 ±0.019	2.258 ±0.14	0.108 ±0.007	70.72 ±3.519
Razaki	69.93 ±0.93	0.310 ±0.01	1.090 ±0.041	0.033 ±0.002	71.36 ±0.9154
Isabella	76.52 ±5.867	0.698 ±0.072	1.980 ±0.203	0.153 ±0.017	79.35 6.154
Kalecik Karasi	56.940 ±2.203	0.870 ±0.062	0.775 ±0.051	0.080 ±0.008	58.665 ±2.206

الجدول 16: محتوى التوكوفيرول على مستوى سيقان العنب بوحدة (Mg/Kg) (Tangolar et al., 2011)

التحليل ومناقشة النتائج:

تبين من خلال الجداول أعلاه اختلاف في كميات أنواع التوكوفيرول بين الأنسجة الثلاثة المدروسة: بذور العنب، ثفل العنب وسيقان العنب، أن كمية α توكوفيرول هي السائدة حيث سجلت أكبر كمياته عند صنف Early Cardinal و Kalecikkarasi ذلك على مستوى السيقان والتي قدرت بـ (76.52 ملغ/كغ) و (69.93 ملغ/كغ) على التوالي، بينما بلغت كميته الأعظمية (8.09 ملغ/كغ) عند صنف Esabela وذلك على مستوى البذور، في حين سجل على مستوى الثفل قيمة دنيا والتي قدرت بـ (28.39 ملغ/كغ).

أما γ و δ توكوفيرول فعرفت كميات صغيرة جدا عند جميع الأصناف باختلاف نسيج العنب المدروس وقد بلغت أكبر كمية بالنسبة لـ δ توكوفيرول (16.20 ملغ/كغ) على مستوى الثفل عند صنف Early Cardinal، ومن جهة أخرى كانت كمية β توكوفيرول منعدمة تماما على غرار السيقان التي سجلت كميات ضئيلة جدا.

وبالنظر إلى إجمالي التوكوفيرول يمكن إجراء ترتيب تنازليا لأنسجة العنب من حيث كميات التوكوفيرول حيث تعتبر السيقان أغنى الأنسجة يليها ثفل العنب وأخيرا بذور العنب. يمكن أن نستخلص بأن كمية التوكوفيرول بمختلف أنواعه تختلف باختلاف الصنف والنوع والنسيج النباتي المدروس.

4. مقارنة محتوى التوكوفيرول والتوكوترينول عند نفس الأنواع النباتية في ظروف بيئية مختلفة

لمعرفة تأثير العامل البيئي على المحتوى الكمي للفيتامين E، أجرينا مقارنة لنفس النوع النباتي في مناطق جغرافية وظروف مناخية مختلفة وذلك بالاعتماد على نتائج عمل (Hajib et al., 2021) و (Britz and Kremer., 2002) والمتمثلة في الدراستين (01) و (02) على التوالي:

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

الدراسة 01: مقارنة بين المحتوى الكمي للفيتامين E عند بذور الرمان في كل من المغرب، إسبانيا

وجورجيا.

(Pande and Akoh., 2009)	(Fernandes <i>et al.</i> , 2015)	(Hajib <i>et al.</i> , 2021)	
جورجيا	إسبانيا	المغرب	توكوفيرول
161.2-173.7	7.3-16.6	74.62 ±1.77	α
Nd	Nd	Nd	β
81.1-92.8	123.0-449.7	190.47 ±3.52	γ
Nd	Nd	Nd	δ
			توكوترينول
Nd	Nd	Nd	α
Nd	Nd	Nd	β
Nd	Nd	3.49 ±0.16	γ
20.6-23.8	4.9-15.2	53.30 ±1.22	δ
262.7-290.3	135.2-482.8	332.44 ±66.7	إجمالي الفيتامين E

الجدول 17: محتوى التوكوفيرول و التوكوترينول في زيت بذور الرمان مقدر بـ (mg/100g)

(Hajib *et al.*, 2021)

تحليل ومناقشة النتائج:

الرمان *Punica granatum* L هو نبات قديم وفاكهة تستهلك في جميع أنحاء العالم. تزرع على نطاق واسع في مناطق البحر الأبيض المتوسط والهند، ولكنها تزرع بشكل ضئيل في الولايات المتحدة الأمريكية والصين واليابان وروسيا (Fadavi *et al.*, 2005). تحتوي الثمار على كميات كبيرة من البذور (40-100 غرام/كلغ) من وزن الفاكهة (Syed *et al.*, 2007)، والتي عادة ما تكون نفايات ناتجة عن معالجة الفاكهة،

الفصل الثالث

دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

ولكن أظهرت العديد من الدراسات أن زيوت بذور الرمان هي مصادر جيدة للأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة ، وخاصة حمض اللينوليك والبونيك و التوكوفيرول (Jing et al., 2012).

يمكن أن يختلف تكوين التوكوفيرول والتوكوترينول بشكل كبير بين الدراسات، كما هو موضح في الجدول -17- في أول دراستين على الزيوت المستخرجة من بذور الرمان المزروعة في المغرب وإسبانيا على التوالي كانت γ توكوفيرول هي الأغلبية تليها α توكوفيرول. في حين الدراسة التالية التي يأتي فيها الرمان من جورجيا فإن α توكوفيرول هو الأغلبية يليه γ توكوترينول.

لو قارنا إجمالي الفيتامين E عند كل من المغرب، إسبانيا وجورجيا سنجد أن زيت بذور الرمان المزروعة في إسبانيا لها أكبر قيمة للفيتامين E بـ (482.8 ملغ/100غرام)، بعدها تأتي المغرب بـ (332.44 ملغ/100غرام) وأخيرا جورجيا بـ (290.3 ملغ/100غرام). عادة ما يكون إنتاج الفيتامين E في النباتات متأثر بعوامل بيئية مثل درجات الحرارة، الإضاءة، التساقط وغيرها.

وبمقارنة المناخ في المغرب وإسبانيا و جورجيا، سنجد أن جورجيا هي الدولة التي يمكن أن تكون أكثر برودة، ذات الرطوبة المرتفعة والتساقط الأكبر، وفي الحقيقة قد يكون البرد الشديد والظروف البيئية القاسية عاملا محفزا لإنتاج الفيتامين E (Dold et al., 1999) وخاصة التوكوفيرول كاستجابة للبرودة لحماية الأنسجة من التأثيرات الضارة للتجمد والجفاف، ومع ذلك قد يكون هناك تباينات بين أنواع النباتات وأصنافها فيما يتعلق بتأثير البرودة على إنتاج الفيتامين E. فعند بعض النباتات تزداد إنتاجية الفيتامين E في ظروف البرد الشديد، بينما قد يكون التأثير محدودا على أنواع أخرى من النباتات، كما هو الحال عند نباتات الرمان التي تفضل درجات الحرارة الدافئة والرطوبة المنخفضة وتنمو بشكل مثالي في المناخات المعتدلة إلى شبه القاحلة.

تتمتع إسبانيا بكمية أكبر من أشعة الشمس خلال العام مقارنة بالمغرب وجورجيا، وتساعد درجات الحرارة المرتفعة في إسبانيا على تسريع عملية النضج مما يعزز ذلك عملية التمثيل الضوئي في نباتات الرمان فيؤدي إلى إنتاج كميات أكبر من مضادات الأكسدة بما في ذلك فيتامين E.

الدراسة 02: لتقييم الآثار المحتملة للإجهاد البيئي أثناء نمو بذور الكتان على التوكوفيرول، تم تربية فول الصويا في البيوت المحمية عند متوسط درجات الحرارة تبلغ 23 درجة مئوية أو 28 درجة مئوية أثناء ملء البذور مع أو بدون جفاف (رطوبة التربة عند 10%- 25% من سعتها الكلية)، تحصلنا على الجدول -18-

الفصل الثالث دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

إجمالي فيتامين E	التوكوفيرول				رطوبة التربة	درجة الحرارة C°
	δ	γ	β	α		
323.4 ±4.0	64.0 ±2.2	201.7 ±3.5	Nd	57.7 ±3.1	رطب	23
312.3 ±12.8	47.2 ±3.3	176.9 ±8.3	Nd	88.2 ±2.3	جاف	
333.1 ±6.1	34.4 ±1.5	183.0 ±0.8	Nd	155.5 ±5.1	رطب	28
335.6 ±8.0	22.7 ±0.6	140.6 ±3.3	Nd	172.2 ±5.8	جاف	

الجدول 18: قيم التوكوفيرول عند بذور الكتان مقدرة بـ ($\mu\text{g/g}$) (Britz and Cremer., 2002)

تحليل ومناقشة النتائج:

يحتوي فول الصويا على العديد من المركبات المفيدة للصحة بما في ذلك التوكوفيرول الذي تستخدمه الصناعات الغذائية والوظيفية، ومع ذلك فإن كميات التوكوفيرول متغيرة للغاية.

تتأثر تركيزات التوكوفيرول تأثر شديد بالعوامل البيئية والإدارة الميدانية، ويبدو أن درجة الحرارة أثناء ملء البذور ورطوبة التربة هي العوامل الرئيسية التي تؤثر على كميات التوكوفيرول، عوامل أخرى مثل خصوبة التربة والإشعاع الشمسي تؤثر أيضا على قيم و تكوين التوكوفيرول (Carrera and Seguin., 2016).

تعتبر بذور فول الصويا مصدرا مهما للتوكوفيرول الغذائي، ولكن مثل بذور النباتات ثنائية الفلقة الأخرى فإنها تحتوي على القليل نسبيا من α توكوفيرول (Britz and Kremer., 2002) وهو الشكل الذي يحتوي على أكبر نشاط للفيتامين E.

تسببت الزيادات المعتدلة في درجة الحرارة جنبا إلى جنب مع الجفاف الشديد في زيادة كبيرة في α توكوفيرول في المقابل كان هناك انخفاض في محتوى γ توكوفيرول و δ توكوفيرول رغم تشابه إجمالي الفيتامين E فإننا نعتبر أنه من غير المرجح أن تكون هذه النتائج مستمدة استقرار نوعين أو أكثر من أنواع التوكوفيرول الفردية ولكن من المعقول أكثر أن ارتفاع درجة الحرارة والجفاف زاد من استقلاب γ توكوفيرول و δ توكوفيرول إلى α توكوفيرول، حتى الزيادات الكبيرة في إجمالي التوكوفيرول لم تكن مرتبطة ارتباطا وثيقا بتوزيع أنواع التوكوفيرول، في دراسة لبذور نبات *Araidopsis* وجد أن له إنزيم بحلول γ -توكوفيرول إلى α -توكوفيرول (Britz and Kremer., 2002).

الفصل الثالث

دراسة تحليلية للمحتوى الكمي والنوعي للفيتامين E عند بعض البذور الزيتية

في دراسة (Dold *et al.*, 1999) كان تأثير درجة الحرارة معاكس حيث أن زيادتها أدت إلى انخفاض محتوى التوكوفيرول الحر عند فول الصويا، أما في دراسة أجريت على عباد الشمس أظهرت أن زيادة درجة الحرارة بـ (3-5°C) خلال مرحلة ملء البذور تقلل من محتوى إجمالي التوكوفيرول.

ساعدت هذه الدراسة على فهم أهمية الزيوت النباتية كمصدر للفيتامين E، حيث أن أهم الاستراتيجيات للحصول على هذا الفيتامين هو استهلاك الزيوت النباتية وخاصة الزيوت البذرية منها، والتي تحتوي على مستويات عالية من الفيتامين E.

مصطلح الفيتامين E يشمل مجموعة مكونة من أربعة توكوفيرول و أربعة توكوترينول. التوكوفيرول وهو الشكل الأكثر شيوعا، والتوكوترينول وهو شكل أقل شيوعا ولكن له خصائص مضادة للأكسدة أقوى من التوكوفيرول. تساعد خصائص الفيتامين E المضادة للأكسدة في حماية الخلايا من التلف الناتج عن الجذور الحرة في الأنسجة النباتية، وكذا حماية صبغة الكلوروفيل المسؤولة عن عملية التركيب الضوئي على مستوى الأوراق وهذا من يفسر تواجد الفيتامين E بكميات كبيرة في الأوراق.

بعد معرفة أن تركيز الفيتامين E يختلف باختلاف العضو النباتي المأخوذ منه، وجدنا أن هناك اختلاف في المحتوى الكمي للفيتامين E في الزيوت المستخرجة من أنواع مختلفة من البذور حيث تم العثور على أعلى محتوى من الفيتامين E في زيت بذور التين (3257,20mg/kg) وزيت بذور الرمان (3218,80 mg/kg) وزيت جنين القمح (1031 mg/kg)، وكان محتوى الفيتامين E في زيت عباد الشمس (914,60 mg/kg) وزيت بذور التين الشوكي (863,21 mg/kg) أقل نسبيا.

يتأثر محتوى الفيتامين E في الزيوت البذرية بعدة عوامل تشمل: نوع النبات حيث تحتوي بعض أنواع العنب مثل صنف "AntepKarasi" على محتوى أعلى من فيتامين E من غيرها، الظروف البيئية فتؤثر درجات الحرارة والهطول والتعرض للضوء على محتوى فيتامين E في الزيوت النباتية، الممارسات الزراعية مثل استخدام الأسمدة والمبيدات الحشرية، مدة تخزين الزيت فالفيتامين E يتحلل بمرور الوقت خاصة عند تعرضه للضوء و الهواء.

وفي الأخير لا بد أن نشير للفوائد الصحية الناتجة عن تناول الزيوت النباتية الغنية بالفيتامين E:

- تقليل خطر الإصابة بأمراض القلب
- تقليل خطر الإصابة ببعض أنواع السرطان
- تقليل خطر الإصابة بأمراض الزهايمر
- تحسين وظائف الجهاز المناعي
- تحسين صحة البشرة

- بن خنائة مباركة. (2014). *المساهمة في دراسة مستخلصات نبتة الكلخة (Doctoral dissertation, جامعة قاصدي مرباح ورقلة)*.
- بن قولي ذكرى، بوقرة رحمة، وهرنون شروق. (2023). *دراسة التأثير المضاد للأكسدة لعسل اللبينة أحادي الأزهار (رسالة ماجستير -جامعة قسنطينة)*
- بن ناصر فاطمة الزهراء، ودردوري حنان. (2021). *المساهمة في الدراسة الأثنية والسمية لنبتتين طبيبتين من العائلة النجمية على يرقات البعوض بمنطقة واد سوف (مذكرة ماجستير، جامعة حمة لخضر-الوادي)*.
- بوقوادة مصطفى. (2008). *دراسة فيتوكيميائية للبييدات والفينولات في بعض أنواع نوى التمر المحلي (Doctoral dissertation, Université de Ouargla-KasdiMerbah)*.
- بولنجيب سلمى، وكريوش ريان هبة الرحمان. (2021). *الخصائص النباتية والطبية لنبات القرطم Carthamus SP. (مذكرة ماجستير، جامعة الإخوة منتوري قسنطينة)*.
- جرموني مريم. (2018). *النشاطات المضادة للأكسدة لمستخلصات نبتة الخياطة Teucrium polium (جامعة فرحات عباس سطيف, Doctoral dissertation)*.
- خدايش حياة، وجيدل مليكة. (2019). *تحضير صابون الجزر (الكروتين) بطريقتين على الساخن والبارد (مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة)*.
- دراجي فتيحة، وكرامة رجا. (2022). *دراسة نظرية حول تأثير طرق استخلاص الزيوت النباتية على تركيبها وفعاليتها (جامعة قاصدي مرباح ورقلة, Doctoral dissertation)*.
- رغبوة فاطمة الزهراء، حوامد عزيزة، و باحدي ناجية. (2023). *دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لزيت لبان البخور ودراسة الخواص الفيزيوكيميائية لزيت الفول السوداني حسب طريقة التجفيف (مذكرة ماجستير، جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي)*
- رياض عبد الكريم حمد. (2018). *كتاب الكيمياء الحياتية الدهون (جامعة الأنبار)*
- سلامة أريج عبد الله أحمد، أمل عبد الوهاب علي أحمد، و ياسمين محمود أحمد حسن. (2016). *استخلاص زيت لبان البخور و دراسة الخواص الفيزيوكيميائية للزيت (باكالوريوس، جامعة السودان)*.
- عيجولي أسامة. (2019). *دراسة النشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات نبات القرطوفة: Cotulacineræ (مذكرة ماجستير، جامعة حمة لخضر الوادي)*.
- الفكيكي فالح ضياء، و علي أحمد ساهي. (2019). *طرق استخلاص انزيم الليياز من إنبات بعض أصناف البنور الزيتية و دراسة تركيبها الكيميائي. مجلة جامعة دي قار للبحوث الزراعية، 6(10)*

- الفواز محمد. (2008). صناعة الزيوت النباتية. مجلة العلوم و التقنية. العدد 87. ص. 25-29
- ليوز فاطمة الزهراء، بن قسوم الخنساء، وبن علي مصطفى. (2018). الدراسة الكهروفيزيوكيميائية لمقارنة زيوت ودهون طبيعية وأخرى مصنعة المستعملة أساسا في التغذية البشرية (مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة).
- محمود عبدالغني خليفة، ع. & عبدالغني. (2022). تأثير عدم توازن بعض العناصر الغذائية المتناولة علي اختلال وظائف اجهزة الجسم. مجلة بحوث التربية النوعية. 983-992. 2022(67)
- معمري ريمة، وبالي نوال. (2015). تأثير نقع العائلة البقولية *Lens cicer, Cicer* *arictinum, Vicea faba, Pisum sativum* في هرمون indole-3 aceti q acid على القدرة الإنباتية تحت الظروف المحلية (مذكرة ماجستير، جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1).

ثانيا: المراجع الأجنبية

- Aksoz, E., Korkut, O., Aksit, D., & Gokbulut, C. (2020). Vitamin E (α -, β + γ -and δ -tocopherol) levels in plant oils. *Flavour and fragrance journal*, 35(5), 504-510.
- Almonor, G. O., Fenner, G. P., & Wilson, R. F. (1998). Temperature effects on tocopherol composition in soybeans with genetically improved oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 591-596.
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). *Green chemistry: theory and practice*. Oxford universitypress
- Anzala, F. J. (2006). *Contrôle de la vitesse de germination chez le maïs (Zeamays): étude de la voie de biosynthèse des acides aminés issus de l'aspartate et recherche de QTLs* (Doctoral dissertation, Université d'Angers).
- AyerdiGotor, A. (2008). *Etude des variations des teneurs et de la variabilité des compositions en tocophérols et en phytostérols dans les akènes et l'huile de tournesol (Helianthusannuus L.)* (Doctoral dissertation).
- AZAG Radia & AKHLOUF Lynda.(2014). Essai de fabrication d'un savon a base de l'huile d'olive et de nigelle (Mémoire de master, Université de Bejaia).
- AZZOUG, R., OUAAZ, M. A., MEZIANE, Y., & SAADA, F. (2022). Mise au point et validation d'une nouvelle méthode de dosage de la vitamine E dans le sérum humain par HPLC-UV.
- Barrangou, R., Horvath, P., ... & Jink, M. (2014). Dietary reference intakes for vitamin c, vitamin e, selenium, and carotenoids. *Cell*, 151(4), 1-46.

-
- Baygeldi, N., Küçükerdönmez, Ö., Akder, R. N., & Çağındı, Ö. (2021). Medicinal and nutritional analysis of fig (*Ficus carica*) seed oil; a new gamma tocopherol and omega-3 source. *Progress in Nutrition*, 23(2), 1-6.
 - Belmiloud Malik. (2013). *Extraction et caractérisation physico-chimique des huiles des graines Figue de Barbarie* (Thèse de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou).
 - Belmiloud Souria. (2018). *Effet antimicrobien de l'huile de pépins de raisin sur certaines bactéries pathogènes* (Thèse de Master en Agronomie, Université Abdelmamid Ibn Badis-Mostaganem).
 - Belyagoubi Née Benhammou, N. (2012). *Activité antioxydant des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'ouest et du Sud-Ouest Algérien* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat en substances naturelles, Université Abou Bakr Belkaïd-Tlemcen, Algérie).
 - Bogaert, L. (2017). *Étude et modélisation du pressage continu des graines oléagineuses* (Doctoral dissertation, Compiègne).
 - Bouzid Amina., & Bouhamri Ouassila. (2020). *Extraction des huiles des gaines *Prunus amygdalus* et *Carthames thinatorius* et mise en évidence du pouvoir antibactériens* (Université Abd el hamid Ibn Badis-Mostaganem).
 - Bramley, P. M., Elmadfa, I., Kafatos, A., Kelly, F. J., Manios, Y., Roxborough, H., ... & Wagner, K. H. (2000). Vitamin E: A critical review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 913-938.
 - Branlard, G., & Bancel, E. (2007). Protein extraction from cereal seeds. *Plant proteomics: methods and protocols*, 15-25
 - Britz, S. J., & Kremer, D. F. (2002). Warm temperatures or drought during seed maturation increase free α -tocopherol in seeds of soybean (*Glycine max* [L.] Merr.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21), 6058-6063.
 - Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of food engineering*, 67(1-2), 21-33
 - Buss, A. W. (2008). *Diastereoselective synthesis of [α]-tocopherol* (Doctoral dissertation, University_of_Basel).

- Caligiani, A., Bonzanini, F., Palla, G., Cirlini, M., & Bruni, R. (2010). Characterization of a potential nutraceutical ingredient: pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil unsaponifiable fraction. *Plant foods for human nutrition*, 65, 277-283.
- Carrera, C. S., & Seguin, P. (2016). Factors affecting tocopherol concentrations in soybean seeds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 64(50), 9465-9474.
- Chaalal, M., & Ydjedd, S. (2021). *Biosynthesis Pathways of Vitamin E and Its Derivatives in Plants* (pp. 1-13). IntechOpen.
- Chandrasekaran, M., & Shine, K. (2012). Oil seeds. Valorization of Food Processing By-Products. CRC Press Taylor and Francis Group (USA), 331-367.
- Chouguisaida .(2021).*les cour de physiologie végétale*, (université des freresMentouri-Constantine).
- Cuvelier, C., Dotreppe, O., & Istasse, L. (2003). Chimie, sources alimentaires et dosage de la vitamine E. *Ann. Méd. Vét*, 147, 315-324.
- Daood, H. G., Vinkler, M., Markus, F., Hebshi, E. A., & Biacs, P. A. (1996). Antioxidant vitamin content of spice red pepper (paprika) as affected by technological and varietal factors. *Food Chemistry*, 55(4), 365-372.
- Dolde, D., Vlahakis, C., & Hazebroek, J. (1999). Tocopherols in breeding lines and effects of planting location, fatty acid composition, and temperature during development. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(3), 349-355.
- Durante, M., Montefusco, A., Marrese, P. P., Soccio, M., Pastore, D., Piro, G., ... & Lenucci, M. S. (2017). Seeds of pomegranate, tomato and grapes: An underestimated source of natural bioactive molecules and antioxidants from agri-food by-products. *Journal of Food Composition and Analysis*, 63, 65-72.
- Fadavi, A., Barzegar, M., & Azizi, M. H. (2006). Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(6-7), 676-680.
- Fernandes, L., Pereira, J. A., López-Cortés, I., Salazar, D. M., Ramalhosa, E., & Casal, S. (2015). Fatty acid, vitamin E and sterols composition of seed oils from nine different pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in Spain. *Journal of Food Composition and Analysis*, 39, 13-22.
- Frankel, E. N. (1984). Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(12), 1908-1917.

-
- Gagnon, Y. (2021). *Étude de l'extraction des huiles végétales en milieu aqueux assistée par des tensioactifs* (Doctoral dissertation, Université de Technologie de Compiègne).
 - Goffman, F. D., & Becker, H. C. (2002). Genetic variation of tocopherol content in a germplasm collection of *Brassica napus* L. *Euphytica*, 125, 189-196.
 - Goyat, R. (2002). *Les stanols végétaux et leurs esters: intérêt en thérapeutique* (Doctoral dissertation, UHP-Université Henri Poincaré).
 - Guiga, M. S. (2019). *Vitamine E: métabolisme, rôle physiologique: intérêt et risques d'une supplémentation* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
 - Hajib, A., Nounah, I., Harhar, H., Gharby, S., Kartah, B., Matthäus, B., ... & Charrouf, Z. (2021). Oil content, lipid profiling and oxidative stability of "Sefri" Moroccan pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. *OCL*, 28, 5.
 - Hamad, I., Abdelgawad, H., Al Jaouni, S., Zinta, G., Asard, H., Hassan, S., ... & Selim, S. (2015). Metabolic analysis of various date palm fruit (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars from Saudi Arabia to assess their nutritional quality. *Molecules*, 20(8), 13620-13641
 - Hejtmánková, K., Lachman, J., Hejtmánková, A., Pivec, V., & Janovská, D. (2010). Tocols of selected spring wheat (*Triticum aestivum* L.), einkorn wheat (*Triticum monococcum* L.) and wild emmer (*Triticum dicoccum* Schuebl [Schränk]) varieties. *Food chemistry*,
 - Herzi, N. (2013). *Extraction et purification de substances naturelles: comparaison de l'extraction au CO₂-supercritique et des techniques conventionnelles* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse).
 - Hoffmann, G. (2013). *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. Academicpress.
 - Hofius, D., & Sonnewald, U. (2003). Vitamin E biosynthesis: biochemistry meets cell biology. *Trends in Plant Science*, 8(1), 6-8.
 - Horvath, G., Wessjohann, L., Bigirimana, J., Jansen, M., Guisez, Y., Caubergs, R., & Horemans, N. (2006). Differential distribution of tocopherols and tocotrienols in photosynthetic and non-photosynthetic tissues. *Phytochemistry*, 67(12), 1185-1195.

-
- HoubaZiubéida., & MimeurHadjer. (2019). *Cantribution à la phytochnie du cœur des enfant Ephédra alata* (Thèse de Master, Université EchahidHamma Lakhdar-Eloued).
 - Jing, P. U., Ye, T., Shi, H., Sheng, Y., Slavin, M., Gao, B., ... & Yu, L. L. (2012). Antioxidant properties and phytochemical composition of China-grown pomegranate seeds. *Food Chemistry*, 132(3), 1457-1464.
 - Karam, A. (2010). *Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits* (Doctoral dissertation, Thesis de l'Université de Poitiers).
 - Karefyllakis, D., Van Der Goot, A. J., & Nikiforidis, C. V. (2019). The behaviour of sunflower oleosomes at the interfaces. *Soft Matter*, 15(23), 4639-4646.
 - Khémiri, I., & Bitri, L. (2019). Effectiveness of *Opuntia ficus indica* L. inermis seed oil in the protection and the healing of experimentally induced gastric mucosa ulcer. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2019.
 - Kuang, A., Xiao, Y., McClure, G., & Musgrave, M. E. (2000). Influence of microgravity on ultrastructure and storage reserves in seeds of *Brassica rapa* L. *Annals of Botany*, 85(6), 851-859.
 - Lachman, J., Hejtmánková, K., & Kotíková, Z. (2013). Tocols and carotenoids of einkorn, emmer and spring wheat varieties: Selection for breeding and production. *Journal of Cereal Science*, 57(2), 207-214.
 - Lampi, A. M., & Kamal-Eldin, A. (1998). Effect of α - and γ -tocopherols on thermal polymerization of purified high-oleic sunflower triacylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(12), 1699-1703.
 - Lourghi, M., Belatreche, H., & Derai, H. E. (2007). *Le rôle protecteur de la vitamine E dans le diabète sucré* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
 - Marrone, C., Poletto, M., Reverchon, E., & Stassi, A. (1998). Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*, 53(21), 3711-3718.

-
- Marwede, V., Schierholt, A., Möllers, C., & Becker, H. C. (2004). Genotype× environment interactions and heritability of tocopherol contents in canola. *Crop Science*, 44(3), 728-731.
 - McCord, K. L., Fehr, W. R., Wang, T., Welke, G. A., Cianzio, S. R., & Schnebly, S. R. (2004). Tocopherol content of soybean lines with reduced linolenate in the seed oil. *Crop science*, 44(3), 772-776.
 - Mène-Saffrané, L. (2017). Vitamin E biosynthesis and its regulation in plants. *Antioxidants*, 7(1), 2.
 - Mène-Saffrané, L. (2017). Vitamin E biosynthesis and its regulation in plants. *Antioxidants*, 7(1), 2.
 - MERIEM, T. *L'apport du sélénium et de la vitamine E dans la toxicité du nickel chez le rat Wistar Albinos* (Doctoral dissertation, Badji Mokhtar University
 - MERIEM, T. *L'apport du sélénium et de la vitamine E dans la toxicité du nickel chez le rat Wistar Albinos* (Doctoral dissertation, Badji Mokhtar University).
 - Merrien, A., Morice, J., Pouzet, A., Morin, O., & Sultana, C. (1992). Graines oléagineuses des climats tempérés et leurs huiles. *Manuel des Corps Gras. Paris: Tec&Doc*, 116-64.
 - Munné-Bosch, S., & Alegre, L. (2002a). The function of tocopherols and tocotrienols in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 21(1), 31.
 - Munné-Bosch, S., & Alegre, L. (2002b). Plant aging increases oxidative stress in chloroplasts. *Planta*, 214, 608-615.
 - Nikiforidis, C. V., Matsakidou, A., & Kiosseoglou, V. (2014). Composition, properties and potential food applications of natural emulsions and cream materials based on oil bodies. *RSC Advances*, 4(48), 25067-25078.
 - Nivot, N. (2005). *Essais de germination et de bouturage de six espèces indigenessciaphytes du Canada*. Université Laval.
 - NOUAR, S. (2007). *Réponse physiologique de la fêverole (Vicia faba minor L.) au stress thermique* (Doctoral dissertation, INA).
 - Obranović, M., Škevin, D., Kraljić, K., Pospíšil, M., Neđeral, S., Blekić, M., & Putnik, P. (2015). Influence of climate, variety and production process on

- tocopherols, plastochromanol-8 and pigments in flaxseed oil. *Food Technology and Biotechnology*, 53(4), 496.
- OULD AHMED, Juba. *Revue bibliographique sur les effets biologiques de 3 huiles végétales: huile de pépins de raisin, de grenade et de figue de barbarie*. 2022. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.
 - Ozsoz, M., Ibrahim, A. U., & Said, Z. (2019). Analysis of tocopherol using chromatographic and electrochemical techniques. *Vitam Miner*, 8(4), 186-195.
 - Pande, G., & Akoh, C. C. (2009). Antioxidant capacity and lipid characterization of six Georgia-grown pomegranate cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(20), 9427-9436.
 - Pande, G., & Akoh, C. C. (2010). Organic acids, antioxidant capacity, phenolic content and lipid characterisation of Georgia-grown underutilized fruit crops. *Food Chemistry*, 120(4), 1067-1075.
 - Pigeon, S., Fortier, C., Coderre, F., & Jean-Yves, D. (2012). PRODUCTION D'HUILE VÉGÉTALE PURE. *BEIE*. Disponible sur https://transitionenergetique.gouv.qc.ca/fileadmin/medias/pdf/agroalimentaire_agricole/2-Production_d_huile_v%c3%a9g%c3%a9tale_pure.pdf.
 - Purkrtova, Z., Jolivet, P., Miquel, M., & Chardot, T. (2008). Structure and function of seed lipid body-associated proteins. *Comptes rendus biologies*, 331(10), 746-754.
 - Rocheford, T. R., Wong, J. C., Egesel, C. O., & Lambert, R. J. (2002). Enhancement of vitamin E levels in corn. *Journal of the American College of Nutrition*, 21(sup3), 191S-198S.
 - Rombaut, N. (2013). *Etude comparative de trois procédés d'extraction d'huile: aspects qualitatifs et quantitatifs: application aux graines de lin et aux pépins de raisin* (Doctoral dissertation, Compiègne).
 - Sabir, A., Unver, A., & Kara, Z. (2012). The fatty acid and tocopherol constituents of the seed oil extracted from 21 grape varieties (*Vitis* spp.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(9)
 - Sapkale, G. N., Patil, S. M., Surwase, U. S., & Bhatbhage, P. K. (2010). Supercritical fluid extraction. *Int. J. Chem. Sci*, 8(2), 729-743.

-
- Sattler, S. E., Gilliland, L. U., Magallanes-Lundback, M., Pollard, M., & DellaPenna, D. (2004). Vitamin E is essential for seed longevity and for preventing lipid peroxidation during germination. *The plant cell*, 16(6), 1419-1432.
 - Schneider, C. (2005). Chemistry and biology of vitamin E. *Molecular nutrition & food research*, 49(1), 7-30.
 - Silva, S. A. D., Sampaio, G. R., & Torres, E. A. F. D. S. (2020). Phytosterols content in vegetable oils of Brazil: Coconut, safflower, linseed and evening primrose. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63.
 - Soltana, H., Tekaya, M., Amri, Z., El-Gharbi, S., Nakbi, A., Harzallah, A., ... & Hammami, M. (2016). Characterization of fig achenes' oil of *Ficus carica* grown in Tunisia. *Food Chemistry*, 196, 1125-1130.
 - Sui, M., Jing, Y., Li, H., Zhan, Y., Luo, J., Teng, W., ... & Han, Y. (2020). Identification of loci and candidate genes analyses for tocopherol concentration of soybean seed. *Frontiers in Plant Science*, 11, 539460.
 - Syed, D. N., Afaq, F., & Mukhtar, H. (2007, October). Pomegranate derived products for cancer chemoprevention. In *Seminars in cancer biology* (Vol. 17, No. 5, pp. 377-385). Academic Press.
 - Tammela, P., Hopia, A., Hiltunen, R., Vuorela, H., & Nygren, M. (2000). Aging in *Pinus sylvestris* L. seeds: changes in viability and lipids.
 - Tangolar, S. G., Özogul, F., Tangolar, S., & Yağmur, C. (2011). Tocopherol content in fifteen grape varieties obtained using a rapid HPLC method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(4-5), 481-486.
 - Tarlaci, S. (2021). A new source of omega-3 and gamma tocopherol: Fig (*Ficus carica* L.) seed oil. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25(4), 556-560.
 - Van der Vossen, H. A. M., & Mkamilo, G. S. (2007). Vegetable oils (Vol. 14). Prota.
 - Wen, Y., Xu, L., Xue, C., Jiang, X., & Wei, Z. (2020). Assessing the impact of oil types and grades on tocopherol and tocotrienol contents in vegetable oils with chemometric methods. *Molecules*, 25(21), 507
 - YAKOUBI Tinhinane & YOUNSAOUI Sabrina. (2020) ; L'impact de l'ajout de l'huile des noyaux de datte dans la fabrication d'un savon. (Mémoire de master, Université de Bijaia).