إزالة السمية من فلق بذور المشمش (*Prunus armeniaca*) بالتحلل المائي للاميجدالين وتأثير ذلك على التركيب الكيميائي

فراس هاشم قمر الحمداني
قسم الصناعات الكيمياوية ، معهد تكنولوجيا ، بغداد.

الخلاصة

أزيلت السمية من فلق بذور المشمش وذلك بنقع الفلق في الماء قبل وبعد استخلاص الزيت، ودراسة تاثير ذلك على الخواص الفيزيائية والتركيب الكيميائي لفلق بذور المشمش والزيت المستخلص. أوضحت النتائج أن بذور المشمش تمثل حوالي (15)% من وزن الثمار وتصل نسبةالقشور و الفلق إلى (62.19)% و (37.81)% على التوالي من البذرة الناضجة. أحتوى الفلق على نسبة مرتفعة من الزيت الخام (50.93)% ومتوسطة من البروتين الخام (30.03)% ومنخفضة من الكاربوهيدرات (12.70)% بالاضافة الى نسب قليلة جدا من الرماد والالياف، ومن ناحية أخرى أحتوى الفلق مزال الزيت على حامض الهيدروسيانيك بنسبة عالية بلغت (0.27)% وقد تساوت قيمتي الوزن النوعي ومعامل الانكسار للزيت الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية وكانت نسبة الأحماض الدهنية الحرة في الزيت الخام (0.81 و 1.69)% قبل وبعد الإزالة على التوالي، ولم يلاحظ وجود فرق معنوي لكل من رقم البيروكسيد والرقم اليودي ورقم التصبن للزيت المستخلص قبل وبعد الإزالة، وكانت الأحماض الدهنية الشائعة في الزيت هي الأوليك و اللينوليك و البالمتيك كما وصلت نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى حوالي (94)% من مجموع الاحماض الدهنية الكلية، وتم فصل الزيت إلى ثمانية مكونات باستخدام كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة وكان ثلاثي أسيل الكيلسيرول هو المكون الرئيسي. محتوى البروتين الخام والالياف في الدقيق اختزلت بازالة السمية بعد عملية النقع بالماء. نسبة حامض الهيدروسيانيك قبل وبعد استخلاص الزيت شكلت ما بين (2.30 – 3.37)%من محتواه الكلي في الدقيق. وكان تأثير إزالة السمية على محتوى الدقيق من العناصر المعدنية والأحماض الامينية قليل نسبيا خاصة عند الإزالة قبل استخلاص الزيت، وقد احتوى الدقيق على اغلب الأحماض الامينية الأساسية.

المقدمة

تعتبر فلق بذور المشمش من المصادر غير التقليدية لإنتاج زيت يدخل في الصناعات الغذائية كما ان دقيقه الناتج بعد استخلاص الزيت يعد بمثابة مركزات بروتينية يمكن استخدامه في تدعيم الأغذية الفقيرة في محتواها من البروتين [1]. يتميز زيت فلق بذور المشمش بلونه الذهبي الفاتح ومحتواه العالي من الأحماض الدهنية غير المشبعة ويتشابه مع بعض الزيوت الغذائية الأخرى في خواصه الفيزيائية والكيميائية الأخرى [2]، حيث يحتوي الزيت على أحماض دهنية رئيسية هي الأوليك، اللينوليك والبالميتيك، ويعتبر ثلاثي أسيل الكيلسيرول هو المكون الرئيسي في أقسام الليبيدات [4,3]. كما ان له بعض الاستخدامات الأخرى غير الغذائية مثل صناعة مستحضرات التجميل [5]. كما يتميز دقيق فلق بذور المشمش باحتوائه على نسبة عالية من البروتين تتراوح ما بين (48–56)% ويعتبر غني في محتواه من بعض العناصر المعدنية الهامة وان البروتين متوازن في محتواه من اغلب الأحماض الامينية الضرورية [6،1]، وأشارت دراسة اخرى الى محتوى فلق البذور من السكريات والمتمثل بثلاث سكريات رئيسية وهي المونوز (50)%، الكلوكوز (37.5)% وحامض الكلايكورونك (12.5)% [7]، وتدخل هذه السكريات في تركيب الكلايكوسيدات السابونجينية ومن أهمها الاميجدالين الذي يحد من استخدام فلق هذه البذور في التغذية، كونه ينتج عن تحلله حامض الهيدروسيانيك الذي يعتبر سام لكل من الإنسان والحيوان عند تركيز (2–4) ملغرام سيانيد لكل كيلوغرام من وزن الجسم [9،8]. تصل نسبة الاميجدالين في فلق بذور المشمش إلى (5.16)% بينما حامض الهيدروسيانيك يصل إلى (0.32)% [11،10،6]، ويمكن إزالة السمية من فلق بذور المشمش

وذلك بالتحلل المائي الانزيمي للاميجدالين عن طريق نقع فلق البذور في الماء لمدة (24) ساعة وفي درجة حرارة الغرفة أو لمدة (12) ساعة عند درجة حرارة (40م)° حيث يحدث للاميجدالين تحلل بواسطة إنزيم الاميلسين الموجود بفلق البذور [1،12]، كما ان هناك طرق أخرى لإزالة السمية تمثلت بتحليل الاميجدالين باستخدام الفطريات الخيطية والخمائر [13].

ان هدف هذه الدراسة هو تحديد أفضل الطرق لإزالة السمية من فلق بذور المشمش قبل او بعد استخلاص الزيت وذلك بالتحلل المائي الانزيمي للاميجدالين الذي يحتوي على حامض الهيدروسيانيك المسبب للسمية مع المحافظة على الخواص الفيزيائية والتركيب الكيميائي والمكونات الاخرى من العناصر المعدنية والأحماض الامينية لدقيق فلق البذور مزال السمية وكذلك المحافظة على خواص الزيت المستخلص.

المواد وطرق العمل

المواد الخام

تم الحصول على ثمار المشمش والمعروفة باللاتينية (***Prunus armeniaca***) هي وتنتمي الى صف الماغنوليات (***Magnoliopsida***) أو ثنائيات الفلقة (***Dicotyledons***) من الأسواق العراقية المحلية. تم فصل البذور من الثمار المستحصل عليها ثم غسلت البذور وجففت في الهواء لمدة أسبوعين،تم كسرت يدويا وجمع الفلق الذي تميز بطعمه المر، وطحن جزء منه بواسطة طاحونة معملية وعبئ في أكياس البولي ايثيلين وتم حفظه على درجة حرارة (– 18م)° لحين أجراء التحليل واستخلاص الزيت.

الطرق التكنولوجية والتحليلية

1. إزالة السمية

تمت عملية ازالة السمية من فلق بذور المشمش وذلك بعد أجراء تحلل مائي أنزيمي ذاتي للأميجدالين بواسطة إنزيم الاميلسين الموجود بفلق البذور لينتج حامض الهيدروسيانيك والذي تتمثل فية السمية، وقد تمت عملية ازالة السمية بطريقتين وكما يلي:-

- **إزالة السمية من فلق البذور الكاملة قبل استخلاص الزيت**

نقعت فلق بذور المشمش الكاملة (بدون طحن) في كمية من الماء بنسبة (1 : 12 وزن/حجم) في درجة حرارة (47م)° ولمدة (30) ساعة مع تغيير الماء كل ساعتين، وبعد إزالة السمية تم تصفية فلق البذور من الماء والتجفيف في الفرن عند درجة حرارة (50م)° لمدة (12) ساعة، وبعد ذلك تم طحن فلق بذور المشمش مزالة السمية بواسطة الطاحونة المعملية ثم أجريت عملية استخلاص الزيت بواسطة الايثر (40–60)° م. دقيق فلق بذور المشمش مزالة السمية والزيت تم تعبئة في عبوات زجاجية محكمة وحفظها على درجة حرارة (–18م)° لحين أجراء التحاليل اللازمة [8].

- **إزالة السمية من مجروش فلق البذور بعد استخلاص الزيت**

في هذه الطريقة تم جرش فلق البذور الخام إلى قطع صغيرة ثم استخلاص الزيت من مجروش فلق البذور بواسطة الإيثر (40–60م)° والتخلص من أثار المذيب المتبقي، بعد ذلك ثم نقع الحبيبات المجروشة مزالة الزيت في كمية في الماء (بنسبة 1 : 5 وزن/حجم) والتحضين على درجة حرارة (60م)° لمدة (6) ساعات مع الخلط وتغيير الماء كل (30) دقيقة لزيادة معدل إزالة السمية من مجروش فلق البذور ثم الترشيح لتصفية الماء والتجفيف في الفرن عند درجة حرارة (120م)° ولمدة ساعتين. مجروش فلق البذور مزالة الزيت والسمية والمجففة تم تعبئته في عبوات زجاجية محكمة وحفظها على درجة حرارة (–18م)° لحين أجراء التحاليل اللازمة [11].

2. الخواص الطبيعية للبذور

قدر وزن وحجم البذور وكذلك نسبة الفلق والغلاف الخارجي (القشور)وأيضاً حساب الوزن النوعي تبعاً لطريقة [8].

3. التركيب الكيميائي التقريبي والعناصر المعدنية

قدر المحتوى الرطوبي، البروتين الخام (N×6.25)، الزيت الخام، الرماد الكلي والألياف الخام وفقا لطريقة [14]. وقد تم تقدير العناصر المعدنية (النحاس والكالسيوم والحديد والمغنيسوم والمنغنيز والزنك) بواسطة جهاز قياس طيف الامتصاص الذري للعناصر(Atomic Absorption

Spectrophotometer Perkin Elmer)، وقدر الصوديوم والبوتاسيوم باستخدام جهاز قياس طيف انبعاث اللهب (Flame Photometer)، واستخدمت طريقة مولبيدات الأمونيوم اللونية لتقدير الفوسفور وقياس شدة اللون الأزرق عند طول موجه (625) نانوميتر [14].

4. تقدير حامض الهيدروسيانيك

قدر حامض الهيدروسيانيك في مسحوق فلق بذور المشمش وفقاً لطريقة [14]، وذلك بعد أجراء تحلل مائي أنزيمي ذاتي للأميجدالين الموجود بفلق البذور، حيث تم تحضين العينة (10) غرام في دورق كالداهل (800) مل مع (200) مل ماء مقطر لمدة (6) ساعات، بعد ذلك أجريت عملية تقطير بخاري لمنقوع دقيق فلق بذور المشمش لتجميع (150) مل من المتقطر في دورق يحتوي (20) مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (2.5)% ثم خفف المتقطر إلى حجم (250) مل. أخذ (100) مل من المتقطر المخفف السابق إعداده وأضيف إليه (8) مل هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه (6) عياري ثم أضيف (2) مل من محلول يوديد البوتاسيوم (5)% مع الرج الجيد ومعايرة المحلول الناتج بواسطة محلول نترات الفضة معلوم العيارية (0.02) ثم حساب ملليغرامات حامض الهيدروسيانيك وفقاً للمعادلة التالية:

(1 مل نترات فضة 0.02 ≡ 1.08 ملليغرام هيدروسيانيك).

5. تركيب الأحماض الامينية

قدرت الأحماض الأمينية الكلية تبعاً لطريقة [15]، وذلك عن طريق هضم عينة (25) مليغرام من دقيق فلق بذور المشمش في أنبوبة سعة (25) مل وأضيف إليها (10) مل من حامض الهيدروكلوريك تركيزه (6)عيار ي ويحتوي على نسبة (0.01)% من الميركابتوا يثانول (Mercapto ethanol)، وبعد غلق الأنبوبة بأحكام تم التسخين في الفرن على درجة (110)°م لمدة (24) ساعة ثم التبريد على درجة حرارة الغرفة والترشيح وغسل الراسب بالماء المقطر واستكمال الحجم إلى (25) مل في دورق معياري. أخذ (5) مل من الراشح في كأس سعته (50) مل ووضعت في مجفف زجاجي تحت التفريغ في وجود كأس يحتوي هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بحالة صلبة وأخر يحتوي على حامض كبريتيك مركز حتى تمام جفاف العينة بعد ذلك تم أذبه المتبقي في (1) مل من محلول منظم لاسترات الصوديوم اسه الهيدروجيني (2.2) وحفظت عند درجة حرارة (4)°م حتى تحليلها بواسطة جهاز (Beckman Amino Acid Analyzer 119 CL).

6. الزيت الخام

تم استخلاص زيت فلق بذور المشمش عن طريق نقع مطحون فلق البذور في الأيثر (40-60)°م لمدة (24) ساعة مع الرج على فترات ثم الترشيح لفصل (الميسلا) الناتجة، والدقيق المتبقي تم نقعه في مذيب جديد نقي لمدة (12) ساعة أخرى بعد ذلك تم تجميع المستخلصات الناتجة (الميسلا) مع بعضها في دورق مخروطي وترشيحها بوجود كمية كافية من كبريتات الصوديوم اللامائية لإزالة أثار الماء، ثم استرجاع المذيب بواسطة المبخر الدوار على درجة حرارة (12)°م تحت تفريغ للحصول على الزيت الخام [16].

- **الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت**

قدر معامل الانكسار والوزن النوعي على درجة حرارة (25) °م، كما قدر الرقم اليودي، رقم التصبن والمواد غير قابلة للتصبن وكذلك النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة مقدرة كحامض الأوليك ورقم البيروكسيد كملي مكافئ (O_2/كغم) زيت تبعا لطريقة [14].

- **تركيب الأحماض الدهنية**

قدرت الأحماض الدهنية في زيت فلق بذور المشمش باستخدام كروماتوكرافيا الغاز (Gas Chromatography) تبعاً لطريقة [4]، حيث أخذ (0.1) غرام من الزيت في أنبوبة ذات غطاء محكم سعة (50) مل وأضيف إليها (2) مل من البنزين للإذابة ثم (10) مل من محلول الميثانول المحتوي على (1)% حامض الكبريتيك المركز النقي ثم قفل الأنبوبة جيداً والتسخين في الفرن عند درجة حرارة (90)°م ولمدة (90) دقيقة وبعد التبريد إلى درجة حرارة الغرفة وأضيف (10) مل ماء مقطر ثم الخلط الجيد لمحتويات الأنبوبة، وأجري استخلاص لاسترات الأحماض الدهنية المتكونة باستخدام (1) مل من الإيثر (40-60)°م مع الخلط الجيد وتكرار عملية الاستخلاص ثلاث مرات. جمعت المستخلصات ورشحت

خلال كبريتات الصوديوم اللامائية وتم تركيز المترشح باستخدام غاز النيتروجين والاحتفاظ به في الثلاجة لحين أجراء التحاليل. أستخدم جهاز (Perkin Elmer XL Gas Chromatography) في فصل أسترات الميثيل للأحماض الدهنية السابق تحضيرها واتبعت الظروف التالية: استخدام عمود شعري (DB-S Fused silica capillary column) طوله (60) سم وقطره الداخلي (0.32) ملم وكان برنامج درجات الحرارة يبدأ من (150م) ° وينتهي عند (240) م ° وكان معدل الزيادة التدريجية (3م) ° / دقيقة وكانت درجة حرارة وحدة الحقن (230م) ° بينما كانت درجة حرارة الكشاف (250م) ° ، وقد تم التعرف على الأحماض الدهنية المفصولة عن طريق زمن الاحتجاز (Rt) وفي وجود عينة قياسية من أحماض دهنية معلومة وحساب نسبة كل حامض في الخليط عن طريق قياس المساحة تحت كل منحنى باستخدام طريقة التوحيد الداخلي.

- **فصل أقسام الزيت**

تم فصل أقسام زيت فلق بذور المشمش وفقاً لطريقة [17]، حيث تم تنشيط ألواح الطبقة الرقيقة (Silica gel G Type 60, 0.25mm) في الفرن عند درجة حرارة (110م) ° لمدة ساعة ثم تحديد خط البداية وخط النهاية وأماكن وضع العينات على ألواح الطبقة الرقيقة المنشطة وضعت العينات في صورة نقاط مركزة (Spots)، ونقلت الألواح إلى وعاء زجاجي يحتوي على خليط المذيبات المستخدمة في الفصل وهي الإيثر والأثير ثنائي الإستيل وحامض الخليك الثلجي بنسب (70 : 30 : 2 حجم/حجم/جحم)، وتركت الألواح للسريان حتى وصول المذيب إلى خط النهاية وبعدها رفعت من إناء الفصل وتركت لتجف من بقايا المذيب على درجة حرارة الغرفة. واستخدمت أبخره اليود الإظهار المكونات المفصولة، وحساب قيم الـ (R_f)في عينات زيت بذور المشمش.

7. التحليل الإحصائي

تم تحليل النتائج باستخدام اختبار (T- test) بحساب الفرق المعنوي الاصغر (Least Signficant Diffrence) عند مستوى معنوية مساوي او اقل من (0.05)، وذلك تبعا لطريقة [18].

النتائج والمناقشة

1. فلق البذور الخام

يوضح الجدول (1) بعض الصفات الطبيعية المهمة لبذور المشمش الخام على أساس الوزن الجاف والمكونات الاساسية لفلق هذه البذور الناتجة كمخلف من ثمار أحد الأصناف الشائع زراعتها في العراق وتمثل البذور حوالي (15)% من وزن الثمار الكلي, ويلاحظ من النتائج أن الورن محسوب لكل (100) بذرة هو (119.48) غرام, وبالتالي فان متوسط وزن البذرة الواحدة يصل إلى (1.19) غرام تقريباً ، بينما يصل متوسط حجم البذرة إلى (1.06) سم^3، وعند حساب الوزن النوعي للبذور من متوسط الوزن والحجم وجد أنه في حدود ((1.126) غم/سم^3. كما أوضحت النتائج أن نسبة القشور تصل الى (62.19)% بينما كانت نسبة الفلق حوالي (37.81)% من وزن البذور. وتجدر الإشارة إلى أن نسبة العائد من فلق البذور قد تختلف باختلاف الصنف وسمك طبقة القشرة الخشبية الصلبة وقد وجد كل من [10،8،6] أن نسبة القشور في بذور المشمش تتراوح مابين (62–69)% بينما تراوحت نسبة الفلق مابين (31–38)%، وهذه النتائج تتفق مع نتائج هذه الدراسة في نسبة القشور والفلق لبذور المشمش, وكذلك يلاحظ من القيم الموجودة في الجدول (1) أن فلق البذور تحتوي على نسبة مرتفعة من الدهن الخام تصل إلى (50.93)% بالإضافة إلى نسبة عالية أيضاً من البروتين تصل إلى (30.03)% وتصل نسبة المكونين الرئيسيين (الزيت و البروتين) في فلق البذور إلى (80.96)% مما يوضح أهمية هذه البذور كمصدر غني بالزيت والبروتين، وتوضح النتائج أيضاً احتواء فلق البذور على نسبة من الرماد تصل إلى (2.34)% على أساس الوزن الجاف، بينما تمثل الألياف الخام حوالي (4)% وتصل نسبة الكاربوهيدرات المحسوبة بالفرق (المستخلص الخالي من النيتروجين) إلى (12.7)%. وقد اتفقت نتائج هذه الدراسة مع ما توصل إليه [6].

وتجدر الإشارة إلى ان فلق بذور المشمش الخام يحتوي على مادة الاميجدالين التي تتحلل وتعطي حامض الهيدروسيانيك السام، وقد أوضحت النتائج أن نسبة حامض الهيدروسيانيك في الفلق مزال الزيت (الدقيق الخام) وصلت

إلى حوالي (0.27)% وهذه النسبة تتوافق مع ما توصل إليه [8, 11].

جدول (1)

بعض الصفات الطبيعية لبذور المشمش الخام محسوبة على اساس الوزن الجاف والمكونات الاساسية لفلق بذوز المشمش (الدقيق الخام).

الصفة	القيمة*
وزن 100 بذرة (غم)	119.48
حجم 100 بذرة (سم^3)	106.10
الوزن النوعي (غم /سم^3)	1.126
وزن القشرة (غم/ 100بذرة)	74.31
وزن الفلق (غم/100 بذرة)	45.17
نسبة القشور (%)	62.19
نسبة الفلق (%)	37.81
المكون*	%على أساس وزن جاف
البروتين الخام (N×6.25)	0.23±30.03
الدهن الخام	0.24± 50.93
الرماد الكلي	0.15±2.34
الألياف الخام	0.29±4.00
الكربوهيدرات محسوبة بالفرق	0.23±12.70
حامض الهيدروسيانيك **	0.02±0.27

* القيمة تمثل المتوسط لثلاث قراءات (Mean) ± الانحراف المعياري (SD).

**حامض الهيدروسيانيك مقدر في الدقيق الخام (الفلق مزال الزيت).

يوضح الجدول (2) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت الخام المستخلص من فلق بذور المشمش قبل وبعد إزالة السمية، ويتضح من النتائج بصفة عامة عدم وجود فروق معنوية في الخواص الفيزيائية (الوزن النوعي، معامل الانكسار) بين الزيت الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية، كما يلاحظ ارتفاع في نسبة الأحماض الدهنية الحرة (الحموضة) يصل إلى الضعف في الزيت الخام المستخلص بعد إزالة السمية مقارنة بالمستخلص قبل إزالة السمية وقد يرجع السبب في زيادة حموضة الزيت الخام إلى تأثير عملية النقع لفلق البذور خلال إزالة السمية قبل استخلاص الزيت مما أدى إلى تنشيط إنزيم الليبيز (Lipase) وبالتالي ارتفاع النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة مقدرة كحامض أوليك من (0.18)% في الزيت الخام المستخلص قبل إزالة السمية إلى (1.69)% للزيت الخام المستخلص بعد إزالة السمية. ويتضح من قيم رقم البيروكسيد للزيت الخام عدم وجود فرق معنوي بين الزيت الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية حيث كانت (0.99 و 1.02) مليمكافيء O_2/ كغم زيت على التوالي، وكانت قيم الرقم اليودي في الزيت الخام (103.8 و 104.5) قبل وبعد إزالة السمية على التوالي ولم يلاحظ وجود فرق معنوي بينهما، وبصنف زيت فلق بذور المشمش تبعاً لقيمة الرقم اليودي ضمن الزيوت نصف الجافة [16].

ويلاحظ أيضاً عدم وجود اختلافات معنوية بين الزيت الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية بالنسبة لقيم رقم التصبن ونسبة المواد غير القابلة للتصبن والرقم اليودي التي تعتبر متساوية في الزيت الخام قبل وبعد إزالة السمية، وقد اتفقت نتائج هذه الدارسة مع من ذكره [16] لبعض الخواص مثل الوزن النوعي ومعامل الانكسار ورقم التصبن.

2. زيت فلق بذور المشمش

- **الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت**

جدول (2)

بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لزيت فلق بذور المشمش الخام (قبل وبعد ازالة السمية).

الصفـة	القيمة للزيت الخام*	
	مستخلص قبل إزالة السمية	مستخلص بعد إزالة السمية

الوزن النوعـي (25)	^{b}0.9114±0.0002	^{b}0.9116±0.0001
معامل الانكسـار (25)	^{b}1.4680± 0.0005	^{b}1.4680±0.0002
(الأحماض الدهنية الحره) % (مقدرة كحماض أوليك)	^{b}0.81±0.02	^{a}1.69±0.122
رقم البيروكسيد (مليمكافئ O_2 /كغم زيت)	^{b}0.99±0.0153	^{b}1.02±0.059
الرقم اليـــودي	^{b}103.8±0.360	^{b}104.5±0.502
رقم التصبـــن	^{a}188.7±0.251	^{a}187.9±0.342
(المواد غير قابلة للتصبن) %	^{a}1.23±0.049	^{a}1.22±0.070

* القيمة تمثل المتوسط لثلاث قراءات (Mean) ± الانحراف المعياري (SD).

القيم في الصفوف التي تأخذ نفس الحروف تعني عدم وجود فرق معنوي عند من مستوى معنوية مساوي او ادنى من(5)%.

- **الأحماض الدهنية**

يوضح الجدول (3) النسب المئوية لمحتوى زيت فلق بذور المشمش الخام من الأحماض الدهنية (قبل وبعد ازلة السمية)، ويلاحظ بصفة عامة أن الحامض الدهني السائد في زيت فلق بذور المشمش هو حامض الأوليك ويوجد بنسبة تتراوح ما بين (69.00–69.41)% ويليه حامض اللينوليك (24.19–24.48)% ثم حامض البالمتيك (4.32–4.80)%، أما باقي الأحماض الدهنية فهي توجد بنسب بسيطة في الزيت الخام. كما يتضح أيضاً من النتائج أنزيت فلق بذور المشمش يحتوي على نسبة قليلة من الأحماض الدهنية المشبعة (5.63–6.09)% ومن ناحية أخرى ترتفع نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة (93.91–94.38)% وخاصة الأحماض الأحادية، ويلاحظ أن نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى المشبعة تصل في المتوسط إلى حوالي (16). كما توضح نتائج تركيب الأحماض الدهنية في زيت فلق بذور المشمش الخام عدم وجود اختلافات بين الزيت الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية. ويلاحظ من النتائج المتحصل عليها خلال هذه الدراسة التي أجريت على فلق بذور المشمش تتوافق بدرجة كبيرة مع العديد من الدراسات الأخرى [19, 20].

- **أقسام الزيت**

تم فصل أقسام زيت فلق بذور المشمش باستخدام كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) والشكل (1) يوضح المكونات المفصولة من زيت فلق بذور المشمش الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية، ويلاحظ وجود ثمانية مكونات مفصولة هي الليبيدات القطبية (الفوسفوليبيدات)، أحادي أسيل الكلسيرولات, 1,2 ، 3,2 – ثنائي اسيل الكليسيرولات، الأستيرولات، 3,1 ثنائي اسيل الكليسيرولات، الأحماض الدهنية الحرة، ثلاثي أسيل الكليسرولات وأخيراً الهيدروكربونات وأسترات الأستيرولات مرتبة من خط البداية إلى خط النهاية. وتجدر الإشارة إلى أن ثلاثي أسيل الكليسرولات هو المكون الأساسي الموجود بأعلى تركيز مقارنة بالمكونات الأخرى. كما توضح النتائج عدم وجود اختلافات بين الزيت الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية حيث تتطابق المكونات تقريباً للعينتين. ومما تجدر اليه الاشارة الى ان النتائج التي توصل إليها [16] تشير إلى وجود أربعة أقسام رئيسية هي الكليسريدات (الثلاثية، الثنائية، الأحادية) والأحماض الدهنية الحرة والمواد غير القابلة للتصبن والدهون القطبية وهي تتفق مع نتائج هذه الدراسة كما أشار [11] على أن الكليسريدات الثلاثية هي المكون الأساسي في زيت فلق بذور المشمش بالإضافة إلى وجود الأحماض الدهنية الحرة والأستيرولات ونسبة منخفضة من الهيدروكربونات والليبيدات القطبية.

جدول (3)

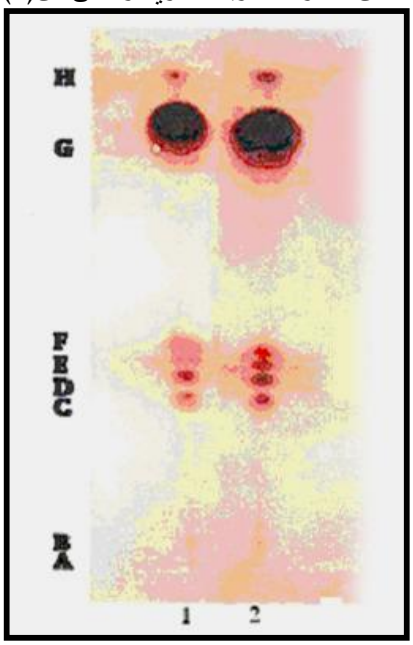
النسب المئوية للأحماض الدهنية في زيت فلق بذور المشمش الخام (قبل وبعد ازالة السمية).

الحامض الدهني (%)	القيمة للزيت الخام*	
	قبل إزالة السمية	بعد إزالة السمية
البالمتيك (C 16:0)	4.80	4.32
البالميتوليك (C 16:1)	0.60	0.61
الاستياريك (C 18:0)	1.20	1.22
الاوليك (C 18:1)	69.0	69.41

اللينولييك (2:18 C)	24.19	24.22
اللينولينيك (3:18 C)	0.12	0.14
الاراشيديك (0:20 C)	0.09	0.09
مجموع الأحماض المشبعة	6.09	5.65
مجموع الأحماض غير المشبعة	93.91	94.38
نسبة غير المشبعة: المشبعة	15.42	16.76

* القيمة تمثل المتوسط لثلاث قراءات (Mean) ± الانحراف المعياري (SD).

القيم في الصفوف التي تأخذ نفس الحروف تعني عدم وجود فرق معنوي عند من مستوى معنوية مساوي او ادنى من(5)%.



شكل (1) المكونات المفصولة من زيت فلق بذور المشمش الخام المستخلص قبل وبعد إزالة السمية بواسطة كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة (TLC).

- **العينات.**

1. زيت بذور المشمش الخام بعد ازالة السمية.
2. زيت بذور المشمش الخام قبل ازالة السمية.

- **المادة الحاملة.**

سيلكا جل G (Type 60) بسمك 0.25 ملليمتر.

- **مذيب الفصل (السريان).**

ايثر: ايثر ثنائي الاستيل : حامض الخليك الثلجي (70 : 30 : 2 v/v/v).

- **جوهر الاظهار:** بخار اليود.
- **المكونات المفصولة.**

A- الليبيدات القطبية (الفوسفوليبيدات).
B- احادي اسيل الكليسيرولات.
C- 1,2 ، 3,2 – ثنائي اسيل الكليسيرولات.
D- الاستيرولات.
E- 3,1 ثنائي اسيل الكليسيرولات.
F- الاحماض الدهنية الحرة.
G- ثلاثي اسيل الكليسيرولات.
H- الهيدروكاربونات واسترات الاستيرولات.

3. دقيق البذور مزالة السمية:

- **التركيب الكيميائي التقريبي وحامض الهيدروسيانيك**

درس التركيب الكيميائي التقريبي لفلق بذور المشمش بعد إزالة السمية عن طريق النقع في الماء للبذور الخام الكاملة (قبل استخلاص الزيت) أو عن طريق نقع مجروش فلق البذور في الماء بعد استخلاص الزيت,و الجدول (4) يوضح نسب المكونات على أساس الوزن الجاف ويلاحظ أن دقيق فلق البذور مزالة السمية أصبح بمثابة مركزات بروتينية حيث تصل نسبة البروتين إلى (54.62 و 52.91)% عند إزالة السمية قبل وبعد استخلاص الزيت من فلق البذور على التوالي. ويوجد فرق معنوي في محتوى الدقيق من البروتين بين طريقتين إزالة السمية ويرجع هذا الاختلاف إلى نقع مجروش فلق البذور مزالة الدهن في الماء لإزالة السمية مما يؤدي إلى حدوث فقد لجزء من البروتينات الذائبة في الماء، بينما في الطريقة الأخرى لإزالة السمية يتم نقع فلق البذور الكاملة في الماء قبل استخلاص الزيت مما يقلل من حدوث فقد البروتين. يحتوي دقيق فلق البذور على نسبة بسيطة من الزيت الخام تصل إلى (2.16 و 3.46)% للطريقتين على التوالي كما يوضح الجدول (4) أيضاً نسبة الرماد الكلي والألياف الخام في دقيق فلق البذور مزالة السمية، حيث يلاحظ حدوث انخفاض في نسبة الرماد عند إزالة السمية بعد استخلاص الزيت كما هو الحال في نسبة البروتين نتيجة للفقد في ماء النقع خلال عملية إزالة السمية بينما يلاحظ وجود زيادة ظاهرية في محتوى الدقيق من الألياف الخام نتيجة للانخفاض الحادث لكل من البروتين والرماد في الطريقة الأولى لإزالة السمية. ويتضح من النتائج عدم وجود فرق معنوي في محتوى الدقيق الناتج من الكربوهيدرات الكلية المحسوبة بالفرق والتي تصل إلى (34.96 و 35.50)% على التوالي لطريقتي إزالة السمية. وقد أورد [21,6] نتائج للتركيب الكيميائي التقريبي لدقيق فلق بذور المشمش مزالة السمية تتفق مع نتائج هذه الدراسة، ويلاحظ ان التركيز

المتبقي من حامض الهيدروسيانيك والناتج من تحلل الاميجدالين بعد ازالة السمية بنقع الفلق الكامل (قبل استخلاص الزيت) يصل إلى (6.2) ملغم/100غرام بينما كان المتبقي منه بطريقة (نقع مجروش الفلق بعد استخلاص الزيت) يصل إلى (9.1) ملغم/ 100غرام. كما يلاحظ من النتائج أن المتبقي من حامض الهيدروسيانيك يمثل حوالي (2.3)% وبالتالي تصل نسبة الإزالة إلى (97.7)% بطريقة (إزالة السمية بنقع الفلق الكامل قبل استخلاص الزيت) بينما المتبقي من حامض الهيدروسيانيك بالطريقة الاخرى (نقع مجروش الفلق بعد استخلاص الزيت) يصل إلى (3.37)% وبالتالي فإن كفاءة إزالة السمية (ازالة حامض الهيدروسيانيك) تصل إلى حوالي (96.63)% ويرجع الاختلاف بين الطريقتين بصفة أساسية إلى زمن النقع ودرجة نشاط إنزيم الأيملسين المسؤول عن تحلل الاميجدالين الموجود في فلق بذور المشمش ومن النتائج المتحصل عليها يلاحظ أن تركيز حامض الهيدروسيانيك كان أقل بنسبة بسيطة مع ما ذكره [8, 11]، حيث كانت نسبة حامض الهيدروسيانيك في حدود (0.32)% مقارنة بما توصلنا إليه في هذه الدراسة والتي وصلت إلى (0.27)% لبذور المشمش الموجودة في الاسواق المحلية العراقية.

جدول (4)

النسبة المئوية للمكونات الاساسية لدقيق فلق بذور المشمش مزالة السمية (قبل وبعد استخلاص الزيت) (على أساس الوزن الجاف).

المكون (%)	القيمة لدقيق فلق البذور مزالة السمية*	
	إزالة السمية من فلق البذور (الكاملة) قبل استخلاص الزيت	إزالة السمية من دقيق فلق البذور بعد استخلاص الزيت
البروتين الخام **	^{a}54.62 ± 0.22	^{b}52.91±0.35
الدهن الخام	^{b}2.16 ±0.15	^{a}3.46±0.19
الرماد الكلي	^{a}2.83 ±0.11	^{b}2.46±0.21
الألياف الخام	^{b}5.43 ±0.10	^{a}5.67±0.23
الكربوهيدرات محسوبة بالفرق	^{a}34.96 ±0.24	^{a}35.5±0.36
حامض الهيدروسيانيك (ملغم/100غم)	^{b}6.2 ±0.1	^{b}9.1±0.1

* القيمة تمثل المتوسط لثلاث قراءات (Mean) ± الانحراف المعياري (SD).

** N × 6.25.

القيم في الصفوف التي تأخذ نفس الحروف تعني عدم وجود فرق معنوي عند من مستوى معنوية مساوي او ادنى من (5)%.

- **العناصر المعدنية**

يوضح الجدول (5) محتوى دقيق فلق بذور المشمش من العناصر المعدنية قبل وبعد إزالة السمية ويلاحظ ان دقيق فلق البذور قبل إزالة السميةيحتوي على تركيزات أعلى نسبياً لبعض العناصر مقارنة مع بعد إزالة السمية, ويتضح أن أكثر العناصر تواجداً (الأعلى تركيزاً) في دقيق فلق البذور قبل إزالة السمية هي الفوسفور، البوتاسيوم، المغنيسيوم، الكالسيوم والصوديوم حيث يصل تركيزها إلى (642، 633.8، 140.6، 72.6 و 69.4) ملغم/100 غرام على التوالي و العناصر الأخرى توجد بتركيزات صغيرة نسبياً وهي الزنك والحديد والنحاس و المنغنيز، كما يلاحظ من النتائج أن تأثير عملية إزالة السمية على محتوى الدقيق من العناصر يعتبر بسيط نسبياً وخاصة عند إزالة السمية قبل استخلاص الزيت (إزالة السمية من فلق البذور الكاملة)، بينما إزالة السمية من مجروش فلق البذور بعد استخلاص الزيت كانت أكثر تأثيراً على تركيز العناصر المعدنية، ويرجع انخفاض تركيز العناصر بعد إزالة السمية إلى الفقد الذي يحدث لهذه العناصر في ماء النقع خلال إزالة السمية وخاصة بعد استخلاص الزيت نظراً لزيادة مساحة السطح لمجروش فلق البذور مقارنة مع فلق البذور الكاملة في الطريقة الأخرى لإزالة السمية. وقد توافق تركيز الفوسفور و المغنيسيوم والزنك والنحاس في دقيق فلق بذور المشمش مزالة الاميجدالين مع ما ذكره [11] وأختلف في باقي العناصر بدرجات متفاوتة.

جدول (5)

محتوى دقيق فلق بذور المشمش من العناصر المعدنية قبل وبعد إزالة السمية, وكذلك محتوى الدقيق مزال السمية (قبل وبعد استخلاص الزيت).

العنصـــر	ملغم / 100 غرام		
	دقيق فلق البذور قبل إزالة السمية (الدقيق الخام)	دقيق فلق البذور بعد مزالة السمية	
		إزالة السمية من فلق البذور (الكاملة) قبل استخلاص الزيت	إزالة السمية من دقيق فلق البذور بعد استخلاص الزيت
البوتاسيوم (K)	633.84	512.6	321.2
المغنيسيوم (Mg)	140.64	138.4	134.5
الكالسيوم (Ca)	72.57	67.5	56.3
الصوديوم (Na)	69.39	62.1	52.6
المنغنيز (Mn)	1.10	1.02	0.94
الزنـك (Zn)	8.45	7.83	7.10
الحديـد(Fe)	6.46	5.36	4.92
النحـاس (Cu)	1.47	1.31	1.28
الفوسفور (P)	642	642	529

- **الأحماض الامينية**

الجدول (6) يوضح انواع ومقادير الأحماض الامينية في دقيق فلق بذور المشمش قبل وبعد إزالة السمية بطريقتين مختلفتين عن طريق النقع في الماء لفلق البذور الكاملة قبل استخلاص الزيت وكذلك النقع في الماء لمجروش فلق البذور بعد استخلاص الزيت. ويتضح من النتائج أن حامض الكلوتاميك هو الحامض الرئيسي (الأعلى تركيزاً) حيث يصل إلى (24.4 غم/ 100غم بروتين) يليه حامض الاسبارتيك (10.18 غم / 100غم بروتين) وهما من الأحماض الأمينية غير الأساسية، وكذلك يلاحظ أن دقيق فلق بذور المشمش قبل ازالة السمية يحتوي على كميات معتدلة من أغلب الأحماض الأمينية الأساسية ما عدا الأحماض الأمينية الكبريتية والثيريونين، وعند مقارنة تأثير إزالة السمية بالطريقتين على محتوى دقيق فلق بذور المشمش من الأحماض الأمينية يلاحظ حدوث انخفاض في بعض الأحماض الأمينية وزيادة في البعض الآخر وذلك للأحماض الأمينية الأساسية وغيرالاساسية على السواء، ومن الجدول(6) يتضح ايضاً أن مجموع الأحماض الأمينية الأساسية متقارب بدرجة كبيرة في الدقيق مزال السمية بالطريقتين مقارنة (بالدقيق الخام) قبل إزالة السمية، كذلك بالنسبة للأحماض الأمينية غير الأساسية، وقد توافقت نتائج هذه الدراسة مع ما أورده [11,8,1].

جدول (6)

انواع ومقاديرالأحماض الامينية لدقيق فلق بذور المشمش قبل و بعد إزالة السمية، وكذلك محتوى الدقيق مزال السمية (قبل وبعد استخلاص الزيت) الذي تم الحصول عليها بالمقارنة مع ما اوردته منظمة الاغذية والزراعة العالمية (FAO).

الحامض الاميني	غرام / 100 غرام بروتين		
	دقيق فلق بذور المشمش قبل	دقيق فلق البذور مزالة السمية	منظمة الأغذية والزراعة (FAO)
		إزالة السمية من	

	إزالة السمية (الدقيق الخام)	فلق البذور (الكاملة) قبل استخلاص الزيت	دقيق فلق البذور بعد استخلاص الزيت	
الأحماض الامينية الأساسية				
الفاليـن	3.52	4.60	4.48	3.5
الليوسيـن	5.84	6.15	5.93	6.6
الايزوليوسيـن	6.96	7.06	7.09	2.8
الثيريونييـن	2.70	2.91	2.79	3.4
اللايسيـن	5.02	3.50	3.13	5.8
الفينايل الانيـن	5.02	5.32	5.49	6.3
التربتوفـان	ND	ND	ND	1.1
الميثيونيـن	0.60	0.68	0.70	2.5
سيستيـن	0.10	0.20	0.13	
الأحماض الامينية غير الأساسية				
الاسبارتيـك	10.18	12.87	11.08	––
الكلوتاميـك	24.42	23.42	24.32	––
الكلاسيـن	4.79	4.82	4.66	––
الانيـن	5.17	4.82	5.12	––
الهستديـن	4.38	3.20	2.32	––
الارجنيـن	7.44	6.78	7.18	––
السيريـن	4.33	3.07	4.29	––
البروليـن	4.59	3.56	4.59	––
التيروسيـن	4.84	3.00	3.04	––
مجموع الأحماض الأساسية	**29.76**	**30.42**	**29.74**	––
مجموع الأحماض غير الأساسية	**67.14**	**65.54**	**66.6**	––

References

[1] Abd El-Aal, M. H., and Hamza, M. A. (1986). *In Vitro* digestibility, Physoco-chemical and functional properties of apricot kernel proteins. Food Chem. (19): pp. 197 – 211.

[2] Gandhi, V. M.; Mulky, M. J.; Mukerji, B.; Iver, V.J. and Cherian, K. M. (1997). "Safety evaluation of wild apricot oil", Chem. Toxicol., (6): pp. 583 – 587.

[3] Aggarwal, K. K.; Masood, K.; Bedi, K. and Narasimha, M. (1974). "Commercial utilization of wild apricot kernels", J. oil Technol. Assac. India, (3):pp. 67 – 69.

[4] Turan, S.; Topcu, A.; Karabulut, I.; Vural, H. and Hayaloglu, A. A. (2007). "Fatty acid, triacylglycerol, phytosterol, and tocopherol variations in kernel oil of Malatya apricots from Turkey", J. Agric Food Chem. 26;55(26): pp. 10787-10794.

[16] Ali, A. (1986). "Chemical studies on some biological composition of some seeds consider as wastes of food factories", M.Sc. Biochemistry, Menoufyia University, Egypt.
[17] Mangold, H. K. and Malins, D. C. (1960). "Fractionation of the fats, oils and the waxes on thin layer silicic acid", JAOCS. , (37): pp. 383 – 385.
[18] Steel, R. G. D. and Torrie, J. H. (1980). "Prenciple and procedures of statistics", 2nd ed., MG Graw-Hill Book Co., New York: pp. 280.
[19] Mirzakarimov, R. M.; Tadzhiev, A. K. ; Rizeav, N.U. and Makhmudov, A.V. (1972). "Oil extraction from fruit kernel oil cakes", Usb. Khim. Zh. (5): pp. 68 – 96 (Russ) C. F. Chem.Abs., (78): No.14, 86266.
[20] Pobeda, M. (2003). "Apricot seeds oil (*Prunus armeniaca*)", cosmetic. New Letter Paris, France.
[21] Tuncel, G.; Nout, M. J. R. and Brimer, L. (1995). "The effect of grinding, soaking and cooking on the degradation of amygdalin of bitter apricot seeds", Food Chem., (53): pp. 447 – 451.

Abstract

Detoxification from seed cotyledons of (***Prunus armeniaca***) was carried out by soaking of seed cotyledons in water before and after extraction of oil, and stady that effective on the physical properties and chemical components of seed cotyledons and extracted oil. The results showed that seed represent (15)% of fruit weight, where hull and cotyledons weight percentages were (62.19)% and (37.81)% of the mature seed respectively. The seed cotyledons contained high level of crude oil (50.93)% and medium level of protein (30.03)% and low level of carbohydrate (12.70)% also very low percentage of the ash and fibers. On the other hand, the seed cotyledons contained high level of hydrocyanic acid (0.27)%. However, the specific gravity and refractive index values of crude oil were the same before and after

[5] Hopkins, S. (2006). Apricot kernel oil. International Tropical Fruits Network,1-2.
[6] Hallabo, S. A. S.; El-Wakell, F. A. and Morsi, M.K. (1975). "Chemical and physical properties of apricot kernel, apricot kernel oil and almond kernel oil", J. Food Sci. (3): pp. 1–5.
[7] Banerjee, P. N. and Bhatt, S.(2007). "Structural studies of a new acidic polysaccharide of apricot seeds", Nat. Prod. Res. 20;21(6): pp. 507-521.
[8] El-Adawy, T. A. (1992). "Chemical, technological studies and characterization of apricot kernel proteins", Ph.D. Thesis Faculty of Agric. Minufiya University, Egypt.
[9] Kupper, J.; Schuman, M.; Wennig, R.; Gorber, U.; Mittelholzer, A. ; Artho, R. ; Meyer, S.; Kupferschmidt, H. and Naegeli, H. (2008). "Cyanide poisoning associated with the feeding of apricot kernels to dairy cattle", Vet Rec. 12;162(15): pp. 488-489.
[10] Sarhan, M. A. I. (1970). Studies on production of apricot juice. M.Sc. Thesis, Faculty of Agriculture Cairo University, Cairo, Egypt.
[11] Attia, R. S. (2000). Studies on apricot seeds (*Prunus armeniaca*) to use as a nonconventional source for edible oil and protein. J. Agric. Sci. Mansoura Univ., (11): pp. 6994 – 7009.
[12] Rahma, E. H.; El-Adawy, T. A.; Laiztity, R.; Gomaa, M. and El-Bedawey, A. A. (1993). "Effect of detoxification treatments on the physiochemical proteins of apricot kernel protein. Proceedings of the World Conference on Oil Seeds Technology and Utilization", AOCS., pp. 480-485.
[13] Nout, M. J. R., Tuncel, G. and Brimer, L.(1995). "Amygdalin of bitter apricot seeds (*Prunus armeniaca*)", Int. J. Food Microbiol. , (24): pp. 407 – 412.
[14] Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1990). "Official Methods of the analysis", 15th.ed., AOAC, Washington, DC, USA.
[15] Stephen, J. R.; Dent, K. C. and Finch-Savage, W. E. (2003). ACDNA encoding a cold-induced glycine-rich RNA binding protein from *Prunus avium* express in embryonic axes gene. 27;320: pp. 177-183.

removal of the toxicity. The percentages of free fatty acids in the extractable crude oils before and after removing of the toxicity were (0.81)% and (1.69)%, respectively. No significant differences were observed for peroxide value, iodine number and saponification value for extractable oil before and after removal of the toxicity. The predominant fatty acids found in the crude oil were oleic, linoleic and palmatic acids and the percentage of unsaturated fatty acids reached (94)% from total fatty acids. The oil separated into eight components using thin layer chromatography, in which the triacylglycerols was the main component. The crude protein and ash content of flour was reduced after removal of the toxicity by soaking in water. The percentages of hydrocyanic acid before and after extracting oil between (2.30-3.37)% of the total hydrocyanic acid in the flour. The effect of removing of the toxicity on mineral and amino acid content of flour was relatively low especially after toxicity removinng befor oil extract. However, the flour was found to have most of the essential amino acids.