استخلاص وتشخيص تانينات قلف أشجار الصنوبر البروتي .*Pinus brutia* Ten و بلوط ألاكل. .*Quercus aegilops* L النامية في العراق [+]

EXTRACTION & IDENTIFICATION OF SOME BARK TANNINS OF *PINUS BRUTIA* TEN.AND *QUERCUS AEGILOPS* L.GROWING IN IRAQ

اياد جاجان الداؤدي[*] وليد عبودي قصير [*] منيب طاهر سلمان[**]

المستخلص:

تعتبر التانينات من أهم المستخلصات النباتية الناتجة من خشب وقلف أشجار الغابات وتدخل هذه المواد في العديد من الصناعات الكيمياوية وفي دباغة الجلود وانتاج العقاقير والمواد الطبية واللواصق وغيرها.

في هذه الدراسة استخلصت التانينات من قلف بعض اشجار الغابات الرئيسية النامية في العراق وهي الصنوبر البروتي وبلوط الاكل. وقد تضمنت الدراسة مرحلتين: المرحلة الاولى هي الحصول على المستخلصات الكحولية والمائية باستخدام السكسوليت والثانية تتعلق بتشخيص المكونات التانينية الموجودة في تلك المستخلصات باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

ظهر من الاستخلاص المختبري لقلف نوعي الاشجار أعلاه وجود كميات مناسبة من المستخلصات التانينية بلغت (١٥,٣% ، ١٢,٦٥%) للصنوبر والبلوط على التوالي. وان نسبة التانين في المستخلصات المائية كانت أعلى من نسبته في المستخلصات الكحولية لكلا النوعين من القلف، كما ان نسبة التانين في مستخلصات الصنوبر البروتي كانت أعلى من نسبته في مستخلص قلف بلوط الاكل. ان طبيعة هذه التانينات والمركبات التي تحتويها تم تحديدها باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لتشخيصِ مختلف المركبات وفصلها عن بعضها ، حيث تضمنت تانينات صنوبر بروتيا المركبات التانينية

{(-)gallocatechin, (-)catechin, (-)epicatechin, (+)afzelechin}ومن تانينات بلوط الأكل {(-)catechin, (-)epicatechin, (+)afzelechin, (-)epiafzelechin, gallic acid, phloroglucinol, (-)gallocatechin, ellagic acid} .

ويتبين من هذه المركبات أن تانينات الصنوبر متكونة بصورةٍ رئيسة من التانينات المتكثفة وبعض التانينات المتحللة في حين كانت تانينات البلوط متكونة بصورةٍ رئيسة من التانينات المتحللة وبعض التانينات المتكثفة على شكل خليط معقد منهما.

[+] تاريخ استلام البحث في ٢٠١١/٧/٧ ،تاريخ قبول النشر ٢٠١٢/٢/٢٧

[*] استاذ /كلية الزراعة والغابات /جامعة الموصل

[**] مدرس /المعهد التقني /كركوك

*مستل من اطروحة دكتوراه الباحث الثالث

Abstract :

Tannins are considered one of the most important plant extracts from wood & bark of forest trees, such materials are very important in many of the chemical industries, leather processing, drug production, medical materials and adhesives. In this study tannin extracted from the bark of some forest tree growing in Iraq,namely *Pinus brutia* and *Quercus aegilops*. The study included two stages: the first is to obtain alcoholic and aqueous extracts using soxhlet, and the second, is to identify tannin compounds existing in those extracts using thin layer chromatography technique.

The laboratory extractions of both types of trees above indicated that there is existence of appropriate amounts of tannin extracts reached (15.3% 12.65%) in pine and oak respectively. The tannin rate in aqueous extracts were higher than that of alcoholic extracts for both types of bark, also the rate of tannin in *Pinus brutia* extract was higher than its rate in *Quercus aegilops* extract. The nature of these tannins and their compounds, have been separated and identified by using chromatographic technique. Tannin compounds that included in *Pinus brutia* extract were:{{-)gallocatechin, (-)catechin, (-)epicatechin and (+)afzelechin}and in *Quercus aegilops* were: {(-)catechin, (-)epicatechin, (+)afzelechin, (-)epiafzelechin, gallic acid, phloroglucinol,

(-) gallocatechin and ellagic acid}.

From these results it can be concluded that *Pinus brutia* tannins consist mainly of condensed and some hydrolysable tannins, while *Quercus aegilops* tannins consist mainly hydrolysable and some condensed tannins as complex mixture.

المقدمة:

يشكل القلف (١٠ – ١٥ ٪) من حجمِ الساق ويأتي بالدرجة الثانية من حيث الأهمية بعد الخشب و تختلف نسبته باختلاف الأنواع وظروف النمو**[١]** ، وعند الأخذ بنظر الاعتبار الشجرة كاملة تزداد نسبة القلف في الأفرع والأغصان والجذور والقرم لتصل إلى (٢٠ – ٣٠ ٪) مقارنة مع ساق الشجر**[٢]**.

وتتراكم كميات كبيرة منه في مصانع الأخشاب لتشكل نسبة عالية من فضلاتها التي باتت تشكل عبئاً بيئياً على تلك المصانع ، ففي المانيا تجاوزت كمية القلف المنتجة سنوياً المليوني طن ، لذلك وجب التفكير بالاستفادة من مختلف مكونات القلف في هذه المصانع بوصفها مواد أولية في صناعة الألواح أو من المواد الكيميائية التي تحتويها مستخلصاتها . تختلف المكونات الكيميائية للقلف نوعيا وكميا اختلافا واسعا باختلاف العمر والموقع وبسبب هذا التباين اصبح من الصعب ايجاد طرائق قياسية لتحليل مكونات القلف. وبصورة عامة يتم فحص هذه المكونات وتحديدها من مستخلصات القلف باستخدام المذيبات المختلفة، التي من المفضل ان تبدا بالمذيبات العضوية اللاقطبية الباردة كالايثر البترولي اوالايثر ثم بالمذيبات العضوية الاكثر قطبية مثل البنزين والكلوروفورم والكحول (بارداً او حاراً) ثم بالمذيبات القطبية مثل الاسيتون، والاسيتون المائي والكحول والماء كما يمكن استخدام القواعد او الحوامض المخففة لعزل المكونات المختلفة لمستخلصات القلف طبقا لقطبية كل منها**[٣ ، ٤]**.

ان من اهم مستخلصات القلف القطبية هي (التانينات والفينولات المتعددة وكلايكوسايدات) وهي تشكل ٣ – ٥ مرات تقريبا بقدر المكونات اللاقطبية (الدهون والشمع والتربين و الستيرويد)، اما بالنسبة لبقية المكونات الكيميائية للقلف (الهولوسليلوز واللكنين والرماد) فلا تختلف عن مكونات الخشب الا بنسب وجودها ، ففي الوقت الذي تشكل المواد غير العضوية ١٪ من رماد الخشب تصل نسبتها في القلف الى ٢٠٪ وهذا بسبب احتواء القلف على الشوائب

والاتربة لتعرضها للجو. والقلف ونسب وجودها في الانواع الرخوة والصلدة من الاخشاب**[٢]**. والتانين عبارة عن مركبات كيميائية ذات طبيعة فينولية تستخلص من الخشب الصميمي ومن قلف الاشجار وهي على نوعين رئيسين هما:

١- التانينات المتحللة

عبارة عن خليط من الفينولات البسيطة ، الكلوكوز ، والاسترات ، وحامض الكاليك، التي بالامكان استخدامها بدائل للفينولات في اصماغ الفورمالديهايد ، الا ان أغلب استخداماتها هي للاغراض الطبية .

٢- التانينات المتكثفة:

تتميز هذه التانينات من خلال وجود وحدات الفلافونويد وهذه الوحدات هي المسؤولة عن درجة كثافة التانين ونوعه الموجود في كل نوع من انواع خشب الاشجار وقلفها. ويشكل هذا النوع من التانين(٩٠٪) من الانتاج العالمي للتانين ومن اهم الدول التي تقوم بأنتاجه هي جنوب افريقيا، البرازيل، الارجنتين، امريكا الشمالية ، فنلندة ، روسيا ، استراليا و نيوزلندة **[٥]**.

ويُعَد العراق من الدول المنتجة لحامض التانين التجاري من أورام العفص و قلف اشجار اليوكالبتوس إذْ قُدر الانتاج السنوي له بـ٧٩٢ طناً وهناك خطط طموحة لانشاء مشاجر من اليوكالبتوس لتحقيق انتاجية تقدر بـ ٢٤٠ طناً سنوياً**[٦]**.

<u>أهدافُ الدراسة :</u>

نظراً لوجود انواع من الاشجار الطبيعية في العراق كصنوبر زاويتا وبلوط الاكل التي تُشكل نسبة عالية من الغابات الطبيعية في العراق وضعت هذه الدراسة من اجل الوصول إلى الاهداف الآتية:-

١- الحصول على مستخلصات قلف اشجار صنوبر زاويتا وبلوط الاكل بطرائق استخلاص تتابعية مختلفة وامكانية تحديد بعض المكونات الكيميائية المختلفة لكل منها قدر الامكان.

٢- فصل نوعي التانين الموجودة في تلك المستخلصات و تشخيصها و تحديد المركبات الكيميائية الرئيسة فيها باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقةالرقيقة.

<u>المواد وطرائق العمل:</u>

١- استخلاص التانين لقلف صنوبر زاويتا وبلوط الاكل:

١-١- تهيئة المواد الاولية

أخذت عينات الدراسة من عدة اشجار من كلا النوعين ومن عدة مناطق تنمو فيها هذه الاشجار بصورة طبيعية (سنجار/نينوى ، وزاويتا/دهوك والسليمانية) وباعمار لا تقل عن (٣٠) عاماً بالنسبة للصنوبر و(٥٠) عاماً بالنسبة للبلوط ومن اشجار ذوات صفات جيدة وخالية من الاصابات الحشرية والمرضية.

تمت ازالة القلف من الجذوع المقطوعة من الاسفل والى ارتفاع مترين وتركت لتجف هوائيا لمدة(٢١ يوما). ثم طحنت عينات من الاجزاء الصغيرة الجافة من القلف وجمعت الدقائق الصغيرة التي استقرت على منخل (٦٠ مش) بعد مرورها من خلال منخل (١٦ مش) حيث اصبحت العينات جاهزة لعملية الاستخلاص**[٣]**.

١-٢- استخلاص التانين الخام

اعتمدت الطريقة التي اتبعها هاربون١٩٧٣ في استخلاص التانينات **[٧]** باستخدام مذيبات مختلفة القطبية للحصول على التانينات تتابعيا كما مبين ادناه:

جدول (١)يوضح الطرائق المستخدمة في عملية الاستخلاص.

الطريقة	المذيبات			
	١	٢	٣	٤
A	الايثر-البترولي	البنزين	الايثانول ٩٥%	الماء الحار *
B	البنزين	الايثانول ٩٥%	الماء الحار	**
C	الايثانول ٩٥%	الماء الحار		***

*** تانينات خالية من الصبغات والدهون**

**** تانينات خالية من الدهون**

***** تانينات تحتوي على الصبغات والدهون**

اجريت عملية الاستخلاص باستخدام جهاز الاستخلاص المستمر السكسوليت حيث اخذ (٥٠٠ غم) و باستعمال مذيبات الايثر البترولي والبنزين (٦٠ – ٨٠ ْم) بشكل تعاقبي وعلى التوالي كل على حدة لازالة الصبغات والدهون ثم استعمل الايثانول ٩٥٪ للحصول على التانين الخام واستمرت عملية الاستخلاص لمدة ٤٨ ساعة الى ان أصبح لون المذيب في جهاز الاستخلاص عديم اللون ، وتم تركيز المستخلص تحت الضغط المخلخل باستعمال جهاز المبخر الدوار للحصول على (١٠٠ مل) من التانين الخام لكل من الصنوبر والبلوط وبعد الترشيح تم الحصول على راسب بني اللون وراشح من المستخلص الكحولي للصنوبر والبلوط. نقلت العينة بعد اتمام العمل بجهاز الاستخلاص المستمر الى بيكر سعة (٤ لتر) وأضيف اليه (٢ لتر) من الماء الحار (٨٠ ْم) لاكمال عملية استخلاص التانين الباقي باستعمال الرجاج الكهربائي لمدة (٤٨) ساعة ترك بعدها المحلول ليبرد ثم رشح المستخلص المائي وتم الحصول على راسب بني وراشح من المستخلص المائي للصنوبر والبلوط.

٢ – التشخيص الكروماتوغرافي للمركبات الفينولية في مستخلصات تانين صنوبر زاويتا وبلوط الاكل:

٢ – ١– التحلل الحامضي لبعض مستخلصات التانين:

تم اخذ ٥ مل من مستخلصات التانين الكحولية والمائية لكل من البلوط والصنوبر ووضع كل على حدة في دورق ثم اضيف اليه (١٠٠ مل) من حامض الكبريتيك٢ع وسخن بدرجة ١٠٠ °م بوساطة حمام مائي لمدة ساعة ثم قلص حجم المحلول الى الربع باستخدام جهاز المبخرالدوار المخلخل الضغط ، ثم وضع الراشح في قمع الفصل واضيف اليه (٢ × ٢٥مل) من خلات الاثيل مع الرج جيدا، وبعد ذلك عزلت الطبقة العليا (العضوية) ثم جففت بوساطة كبريتات المغنسيوم اللامائية وحفظت في قنينة معتمة لحين الاستخدام، وأهملت الطبقة المائية السفلى**[٧]**.

٢ – ٢– تشخيص المركبات الفينولية في مستخلصات تانين صنوبر زاويتا و بلوط الاكل باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة:

استخدمت الالواح الزجاجية المغطاة بمادة هلام السليكا بسمك (٠,٢٥ ملم) وبالابعاد (٢٠ × ٢٠ سم) إذ تم تنشيط الصفائح قبل استعمالها وذلك بتسخينها لمدة (١٥ دقيقة) في فرن على درجة حرارة (٩٠ ْم) ثم تركت لتبرد الى درجة حرارة المختبر لتكون جاهزة للاستعمال، ثم حملت العينات على احد طرفي اللوح بهيئة بقعة على خط البداية بوساطة انبوبة شعرية (٢٠) مايكرولتر ووضع اللوح المحمل بعينة واحدة من العينات في الحاوية الخاصة به بشكل عمودي بحيث كانت النهاية التي تم تحميلها بالعينات في الاسفل بطريقة تصاعدية وملامسة لنظام المحلول المتكون من نظام المذيب على التوالي وتمت تغطية الحاوية بالغطاء الخاص بها وتركت في درجة حرارة المختبر (٢٥ ْم) الى حين اكتمال صعود محلول الفصل الى مسافة لاتقل عن (١٣) سم وبعدها رفع اللوح من الحاوية وترك بوضع افقي لمدة (٥ دقائق) تحت ظروف المختبر ليجف ثم تم اظهار البقع برشها بمحلول كاشف الفنالين– حامض الكبريتيك وقد حضر

الكاشف من اذابة ٠,٥ مل من من مركب الفنالين في (٢٥ مل) من الكحول الاثيلي بتركيز (٧٠ ٪) واضافة (٢ مـــل) من حامض الكبريتيك المركز اليه مع الرج في حمام مائي**[٧]**. أما نظام المذيب فيتكون من
) Butanol : Acetic Acid : Water, 4:1:5;v/v/v−n)(BAW(
اعتمدت تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لقياس معدل الجريان للمركبات الفينولية لمستخلصات تانين قلـــف الانـــواع المذكورة آنفاً ، وبعد اظهار البقع بوساطة الكاشف تم حساب المسافة التي قطعتها كل عينة من نقطة البداية الى النقطة التي توقفت عندها وتم حساب معدل الجريان لكل مركب من المركبات المعزولـــة علـــى انفـــراد باســـتخدام المعادلـــة الاتية**[٨]**.

$$\text{معدل الجريان للعينة} = \frac{\text{المسافة التي يقطعها الانموذج من نقطة البداية}}{\text{المسافة التي يقطعها المذيب من نقطة البداية}}$$

قورن معدل الجريان لكل مركب من المركبات المعزولة مع معدل الجريان المقابلة لها في الجداول فضلا عن استعمال المواد القياسية المتوافرة التي تم الحصول عليها من سيكما فضلا عن الحصول على معدل الجريان لبعض مـــن هـــذه المواد القياسية من الادبيات والتي قيست تحت ظروف العمل نفسها وكما مثبت ازاء كل منها. وهي

1. (-) -Catechin **2.** (+)-Epicatechin **3.** (-)-Epicatechin
4. (-)-Gallocatechin **5.** Phloroglucinol **6.** Ellagic acid
7. Gallic acid ($R_f = 0.05$) **8.** (+) afzelechin ($R_f = 0.74$) **9.** (-) epiafzelechin ($R_f = 0.64$)

النتائج والمناقشة:

١- استخلاص التانينات من صنوبر زاويتا و بلوط الاكل وفصلها :

ظهر من نتائج الاستخلاص بالطرائق التتابعية الثلاث ان لون التانين المستخلص بالايثانول ٩٥% كـــان بنيـــا محمـــرا والمستخلص بالماء الحار كان بنيا غمقا لكلا النوعين من القلف . وتباين الاس الهيدروجيني بين النوعين حيث كانت في الصنوبر (٥,٤) وفي البلوط (٦,٤) . اما نسبة مجموع المستخلصات في كل طريقة فكانت في قلف الصنوبر (٢٠,١٩ ، ١٧,٣٢ ، ١٩,٠١ %) ولبلوط الاكل(١١,٧١ ، ١٧,٨٠ ،١٣,٤٥ %) على التوالي وان نـــسبة المستخلـــصات لقلـــف الصنوبر كانت اعلى مما في قلف البلوط اذ بلغت على التوالي (٢٠,١٩ ، ١١,٧١ %) الجدول رقـــم (٢) .وان نـــسبة التانين (مجموع المستخلصين الكحولي والمائي لكل طريقة) في قلف الصنوبر هـــي (١٤,٦١ ،١٢,٤٢ ، ١٩,٠١ %) لطرائق الاستخلاص الثلاث على التوالي وان معدل النسية كان (١٥,٣٤ %) ،اما في قلف البلوط فكانت النسب (٨,٦٣ ،١٥,٩٠ ،١٣,٤٥ %) بمعدل(١٢,٦٥ %) . كما ظهر ان نسبة التانين في صنوبر زاويتا كانت اعلى من بلوط الاكـــل وهي على التوالي (١٥,٣٤ ، ١٢,٦٥ %) .

جدول (٢)النسبة المئوية المستخلصات في قلب صنوبر زاويتا وبلوط الاكل لطرائق الاستخلاص الثلاث

مصدر التانين	المذيب	الطريقة			معـدل النـسبة المئوية للتانين

		A	B	C	
صنوبر زاويتا	الايثر-البترولي	2.48	—	—	
	البنزين	3.10	4.90	—	
	الايثانول٩٥%	6.86	٦,٤٢	٩,٠١	٧,٤٣
	الماء الحار	7.75	٦,٠٠	١٠,٠٠	٧,٩١
	المجموع	20.19	١٧,٣٢	١٩,٠١	١٥,٣٤
بلوط الاكل	الايثر-البترولي	0.12	—	—	
	البنزين	2.96	١,٩٠	—	
	الايثانول٩٥%	3.66	٤,٦٤	٥,١٨	٤,٤٩
	الماء الحار	4.97	١١,٢٦	٨,٢٧	٨,١٦
	المجموع	11.71	١٧,٨٠	١٣,٤٥	١٢,٦٥

إن درجة نقاوة التانين كانت عالية حيث تمت ازالة المواد الصبغية والدهنية (التربينات ومشتقاتها والدهون، الشمع، الاحماض الدهنية والشمعية الحرة، الكحول، الستيرولات، الراتنجات) بوساطة الايثر البترولي والبنزين التي بلغت في الصنوبر (٢,٤٨، ٣,١٪) وفي البلوط (٠,١٢، ٢,٩٦٪). وفضلا عن ذلك ظهر تباين في نسبة التانين تبعا للمذيب المستخدم فكانت النسبة اعلى في المستخلص المائي منه في المستخلص الكحولي لكلا النوعين. لهذا يفضل الاستخلاص بالماء الحار على الاستخلاص الكحولي وهذا يتفق مع ما توصل اليه كل من**[٩،٥،٤]**.

٢- نتائج التشخيص الكروماتوغرافي للمركبات الفينولية في مستخلصات التانين لقلف صنوبر زاويتا وبلوط الاكل

إن المركبات التانينية عبارة عن بوليمرات متعددة الفينول وذات اوزان جزيئية عالية (٣٠٠٠- ٥٠٠٠ وحدة) لذلك من الضروري تحويلها الى مونومرات ودايمرات الفلافانات للتمكن من تشخيصها بتقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لذلك اجرينا عملية التحلل الحامضي للمستخلصات الكحولية والمائية وكذلك لعينات التانينات القياسية التي توافرت لدينا، وتم قياس معدل سرعة الجريان للمركبات الفينولية الموجودة في مستخلصات التانين لجميع العينات المذكورة آنفاً.

ظهر من نتائج التشخيص لعينات من تانينات قلف صنوبر زاويتا والموضحة في جدول (٣) ان مستخلصات الايثانول ٩٥% اظهرت العديد من البقع (البنية –الصفراء)وكان معدل قيم سرعة الجريان لانموذج التحلل الحامضي للجزء الاول من المستخلص الكحولي الصنوبري P1F1 هي (٠,٥٣ ، ٠,٤٠ ،٠,٢٣) وللجزء الثاني P1F2 كانت (٠,٧٢ ،٠,٥٢ ،٠,٤٠ ، ٠,١٩) وعند مقارنتها مع معدل سرعة جريان المواد القياسية. للصنوبر التي اجريت معها تحت الظروف نفسها اكدت احتواء المستخلص الكحولي لقلف صنوبر زاويتا على التانينات.

[(+)afzelechin , (-)catechin , (-)epicatechin]

وهي من التانينات المتكثفة اضافة الى البقع غير المعروفة الاخرى التي بلغت قيمة معدل سرعة الجريان لها (٠,٢٣ ، ٠,١٩) وهي غالبا من التانينات المتحللة . اما بالنسبة لتشخيص المستخلص المائي فقد ظهرت العديد من البقع (بنية- صفراء) التي كان معدل سرع جريانها على الواح الطبقة الرقيقة (٠,٥٣، ٠,٤٢، ٠,٣٢) بالنسبة لانموذج التحلل المائي للجزء الاول من المستخلص الكحولي الصنوبري P2F1 و (٠,٥٣ ، ٠,٤٢ ، ٠,٢١) بالنسبة للجزء الثاني P2F2.. ومن خلال مقارنة قيم سرعة الجريان للتانينات القياسية تأكد احتواؤها على التانينات.

[(-)catechin , (-)epicatechin , (-)gallocatechin , (+)afzelechin]

فضلاً عن البقع غير المعروفة (٠,٢٣، ٠,٢١). من هذا نستنتج ان التانينات جميعها التي ظهرت في مستخلصات الماء الحار لقلف الصنوبر البروتي كانت من التانينات المتكثفة ولم تظهر تانينات متحللة فيها باستثناء البقع غير

المعروفة التي يرجح غالبا بان تكون من التانينات المتحللة التي لم نتمكن من الحصول على نماذج قياسية منها ولا على قيم معدل سرعة الجريان لها في المراجع المتوفرة. وبصورة عامة فان اغلب انواع التانينات التي ظهرت في مستخلصات قلف صنوبر زاويتا هي من التانينات المتكثفة وكذلك نسبة قليلة من التانينات المتحللة خاصة من الكالوتانينات وذلك لظهورها في المستخلص الكحولي عند الفصل بوساطة خلات الاثيل.

جدول(٣) يبين قيم سرعة الجريان لبعض المركبات التانينية في مستخلصات قلف صنوبر-BAW (n.Butanol-aceticacid-water;4:1:5,v/v/v) زاويتا باستخدام المذيب مع بعض قيم سرعة الجريان للمواد القياسية المتوافرة

المركبات التانينية	سرعة الجريان R_f	اللون باستخدام الكاشف Vanillin – H2SO4
Gallic acid	0.05	بني - أصفر
Phloroglucinol	0.81	بني – أصفر
Ellagic acid	0.15	بني – أصفر
(-) Catechin	0.53	بني – أصفر
(+) Epicatechin	0.45	بني – أصفر
(-) Epicatechin	0.43	بني – أصفر
(-) Gallocatechin	0.30	بني – أصفر
(+) Afzelechin	0.74	بني – أصفر
(-) Epiafzelechin	0.64	بني - أصفر
Ethanollic ext.1 (P_1F_1)	0.53	بني – أصفر
	0.40	بني – أصفر
	0.23*	بني – أصفر
Ethanollic ext.2 (P_1F_2)	0.72	بني - أصفر
	0.52	بني – أصفر
	0.40	بني – أصفر
	0.19*	بني – أصفر
Hot water ext.1 (P_2F_1)	0.53	بني – أصفر
	0.42	بني – أصفر
	0.32	بني – أصفر
Hot water ext.2 (P_2F_2)	0.53	بني - أصفر
	0.42	بني – أصفر
	0.21*	بني – أصفر
	0.23*	بني – أصفر

* بقعة غير معلومة

اما بالنسبة لنتائج تشخيص عينات من تانينات قلف بلوط الاكل للمستخلصات الكحولية والموضحة في الجدول (٤) فقد ظهرت العديد من البقع(البنية – الصفراء) التي كان معدل الجريان لها هو(٠,٨١ ، ٠,٣٧ ، ٠,٣٠) بالنسبة لانموذج التحلل الحامضي للجزء الاول من مستخلص قلف بلوط الاكل Q1F1 و (٠,٨١ ، ٠,٧٢ ، ٠,٢٩ ،٠,١٥ ، ٠,٠٥) بالنسبة لانموذج الجزء الثاني Q1F2 ولدى مقارنتها مع معدل جريان التانينات القياسية التي شخصت معها تحت الظروف نفسها دللت على احتواء مستخلص الايثانول٩٥% على التانينات

Gallic acid , Ellagic acid , (-)Gallocatechin , Phloroglucinol ,(+) Afzelechin

فضلاً عن البقعة غير المعروفة (٠,٣٧). مما سبق يتبين ان التانينات الموجودة في المستخلص الكحولي لقلف بلوط الاكل كانت خليطا من كلا النوعين من التانينات المتحللة والمتكثفة وان التانينات المتحللة الظاهرة كانت ذات قطبية عالية مثل حامض الايلاجيك وذات قطبية واطئة مثل الفلوروكلوسينول باستثناء البقعة غير المعروفة .

اما عند تشخيص التانينات الموجودة في مستخلصات الماء الحار في قلف بلـــوط الاكـــل لعينات الجزء الاول Q2F1 والجزء الثاني Q2F2 فقد ظهرت العديد من البقع (بنية-صفراء) بمعدل جريان (٠,٨١ ، ٠,٦٣ ، ٠,١٥ ، ٠,٠٥) بالنسبة لـ Q2F1 و (٠,٨٣ ، ٠,٣٠ ، ٠,١٥ ، ٠,٦٧) بالنسبة لـ Q2F2 . وعند مقارنة معدلات جريان تانينات المستخلـــصات المائية لقلف بلوط الاكل مع معدلات جريان التانينات القياسية تبين احتواء هذه المستخلصات على التانينات [gallic acid, phloroglucinol, ellagic acid, (-)gallocatechin, (-)catechin, (-)epicatechin , (-)epiafzelechin] فـــضلاً عـــن التانينات التي لم نتمكن من تعريفها (٠,٦٧، ٠,٢٣) وذلك لأنه لاتوجد مواد قياسية او قيم لسرعة الجريان لها . ومـــن خلال التشخيص لتانينات مستخلصات الماء الحار لقلف بلوط الاكل تبين احتواؤه على تانينات متحللة (واطئة و عاليـــة القطبية) وتانينات متكثفة.

جدول (٤) يبين قيم سرعة الجريان لبعض المركبات التانينية في مستخلصات قلف بلوط-BAW (n.Butanol-aceticacid water;4:1:5,v/v/v) الاكل باستخدام المذيب مع بعض قيم سرعة الجريان للمواد القياسية المتوافرة.

اللون باستخدام الكاشف Vanillin – H2SO4	سرعة الجريان R_f	المركبات التانينية
بني - أصفر	0.05	Gallic acid
بني – أصفر	0.81	Phloroglucinol
بني – أصفر	0.15	Ellagic acid
بني – أصفر	0.53	(-) Catechin
بني – أصفر	0.45	(+) Epicatechin
بني – أصفر	0.43	(-) Epicatechin
بني – أصفر	0.30	(-) Gallocatechin
بني – أصفر	0.74	(+) Afzelechin
بني - أصفر	0.64	(-) Epiafzelechin
بني – أصفر	0.81	Ethanollic ext.1 (Q_1F_1)
بني – أصفر	0.37*	
بني – أصفر	0.30	
بني - أصفر	0.81	Ethanollic ext.2 (Q_1F_2)
بني – أصفر	0.72	
بني – أصفر	0.29	
بني – أصفر	0.15	
بني – أصفر	0.05	
بني – أصفر	0.81	Hot water ext.1 (Q_2F_1)
بني – أصفر	0.63	
بني – أصفر	0.15	
بني - أصفر	0.05	
بني – أصفر	0.83	Hot water ext.2 (Q_2F_2)
بني – أصفر	0.67*	
بني – أصفر	0.30	
بني – أصفر	0.15	

* بقعة غير معلومة

وبصورة عامة وكنتيجة للتشخيص الكروماتوغرافي بالطبقة الرقيقة لمستخلصات قلف بلوط الاكل الكحولية والمائية تبين انها تحتوي على كلا النوعين من التانينات المتحللة والمتكثفة ولكن من خلال الفصل بينهما بخلات الرصاص ظهر ان نسبة التانينات المتحللة كانت اعلى من التانينات المتكثفة .

المصادر :

1- Roffael, E.; Dix, B.and Okum, J.. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF) Holz als Roh- und Werkstoff 58 (5) : 301-305. 2000.

2- U.S.D.A. forest service. Bark and its possible uses . research note FPL-091 revised. 1971.

3- Browning , B.L. . Method of wood chemistry. Vol.1 Institute of paper chemistry . Appleton , Wisconsin , Inter Science Publishers . A Division of John Whley & sons. 1967.

4- Fengel D. and G.Wegener . Wood chemistry ultrastructure reactions .Walter de Gruyter Berlin . NewYork . 1984.

5- Sellers T. and Q.D. Miller. Laboratory manufacture of high moisture southern pine strandboard bonded with three tannin adhesive types . Forest Prod. J. 54 (12) :296 – 301. 2004.

٦ – النجار ، ايمان يونس. دراسة الجدوى الفنية والاقتصادية لمشروع انتاج حامض التانين التجاري من اوراق العفص.رسالة ماجستير.كلية الزراعة والغابات . جامعة الموصل.١٩٩٦.

7- Harborne , J.B. Phytochemical methods .Halsted Press, Division of John Wiley & Sons , Inc. New York. 1973.

8- Mikes ,O. . Chromatographic and allied methods .John Wiley & Sons , INC . New York. 1979.

9–عبد الكريم ، محمد وبديع علي احمد واسماغيل نجم عبدالله. الاهمية الاقتصادية لأورام العفص المتكونة بواسطة زنابير الاورام على اشجار البلوط في شمال العراق. مجلة التربيعة والعلم العدد ٣٧ لسنة ١٩٩٩.