تقدير نسبة الحموضة في بعض العينات من الزيوت النباتية المحلية والمستوردة بمنطقة الزاوية – ليبيا

د. مصطفى العربي بن عامر- كلية الصيدلة الزاوية – جامعة الزاوية

أ.فرج عبدالجليل المودي ، أ. مبروكة مولود حمزة - كلية التربية الزاوية جامعة الزاوية

المقدمة:

تحتوي الزيوت والدهون على نسبة من الأحماض الدهنية الحرة التي تزداد في الزيوت المحضرة بطريقة غير صحيحة وتسبب في تزنخ الزيوت (تعفن الزيوت) أثنا التخزين نتيجة أكسدتها بفعل الهواء الجوي، أو انحلالها مائياً وهي التي تحدد عمر الدهن وجودته ويصبح طعمه ورائحته غير صالح للاستعمال ولهذا قبل استخدامه لا بد من تعيين درجة حموضته وتحديد مدى صلاحيته[1].

تشكل الزيوت والدهون جانباً مهما وأساسيا لتغذية الإنسان لما تحتويه من طاقة تعادل ضعف طاقة الكربوهيدرات والمواد البروتينية لكونها ناقلة لفيتامينات ومركبات أخرى مولدة للفيتامينات والتي تتواجد في صورة ذائبة و لها دور مهم و حيوي في جسم الإنسان[4،5،10]، وبنفس هذه الطريقة سيتم تحليل عينات من زيت الزيتون بمنطقة الخمس ومسلاتة.

التركيب الكيميائي لزيت الزيتون:

يتألف زيت الزيتون من مواد دهنية تسمى الجليسيريدات (الاسترات) بنسبة 97% ومواد أخرى دهنية ولكن يدخل في تركيبها الفوسفور مثل الليبيدات واللثيثين الذي يمتاز بقدرته على تحليل الأنزيمات (أنزيم الليبازLipase)الجليسيريدات بوجود الماء إلى أحماض دهنية وجليسيرول لذلك ترتفع حموضة الزيت وترتبط الأحماض الدهنية المنفردة بالأكسجين وهذا يؤدي إلى ظهور مركبات بيروكسيدية سامة ومدمرة للأغشية الخلوية في الجسم ويفترض رقم البيروكسيد لا يزيد عن(20 مللي مكافئ / كجم زيت)في حالة زيت الزيتون ولا يزيد عن (10 مللي مكافئ / كجم زيت) في الزيوت المكررة[4 ,5،9] كما يحتوي زيت الزيتون على الفيتامينات (أ – ب – ج) ومواد ملونة كلوروفيل وزانثوفيل ومواد عطرية تكسبه رائحة وطعماً خاصاً وأخيراً يحتوي زيت الزيتون على كميات ضئيلة من العناصر المعدنية (حديد، منجنيز، كالسيوم) إضافة إلى مواد على شكل شوائب تنتج من نسيج الثمرة مثل المواد الغروية والراتنجية وكمية ضئيلة من الماء وهذه المواد تشكل بحدود 3%

من تركيب زيت الزيتون، وعموماً فإن الأحماض الدهنية التي تدخل في تركيب زيت الزيتون تنقسم إلى قسمين:

1- الأحماض الدهنية غير المشبعة : تشكل 70 – 80% من مجموع الأحماض في الزيت وتمتاز بكونها سائلة بدرجة الحرارة العادية ومن هذه الأحماض؛

- حمض الأولييك $C_{17}H_{33}COOH$ (Oleic) تتراوح نسبته في زيت الزيتون بين 56 – 83% وسمى حمض الزيت لأنه يشكل الغالبية العظمى في تركيب زيت الزيتون، وحمض اللينولييك$C_{17}H_{31}COOH$ (Linoleic) في زيت الزيتون الذي تتراوح نسبته من 13.5-20% وحمض اللينولينيك $C_{17}H_{30}COOH$ (Linolenic) وحمض (Palmtioleic) $C_{16}H_{29}COOH$.

2- الأحماض الدهنية المشبعة : تشكل 8 – 10% من مجموع الأحماض في الزيت الزيتون ومن هذه الأحماض؛

- حمض البالمتيك $C_{15}H_{31}COOH$ (Palmitic) تتراوح تتراوح نسبته من 7.5-20%، وحمض الاستاريك $C_{17}H_{35}COOH$ (Stearic) تتراوح تتراوح نسبته في زيت الزيتون بين 0.5 – 3.5%.

من الجدير بالذكر أن الزيوت تحتوي على أحماض دهنية معينة تتواجد في صورة مرتبطة، هذه الأحماض يطلق عليها أحماض دهنية أساسية وقد وجد أن النقص في تناولها يؤدي إلى ظهور أعراض مرضية متنوعة [4] ، وتتأثر نسبة الحموضة الدهنية في زيت الزيتون بعدة مؤثرات حددت في بعض الدراسات ومنها الصنف (15%)، ودرجة النضج (30%)، وطريقة جمع الزيتون (10%)، المدة بين التجميع والعصر (20%)، وطريقة العصر (15%)كما تتأثر بعض الأحماض بنوع المنطقة والتربة الزراعية كلها تؤدي لزيادة نسبة الأحماض وينطبق هذا الأمر على الأراضي الطينية العميقة وفي الحالات فإن الزيت يتجمد بسهولة من جراء زيادة نسبة الأحماض الدهنية المشبعة ويكون طعم الزيت قريب من طعم الدهون الحيوانية[5].

أنواع زيت الزيتون:

زيت الزيتون البكـــر الخالـــــص (Extra – Virgin Olive Oil) أعلى درجة نقاوة وتكون نسبة الحموضة فيه(1%) ممتاز،زيت الزيتون الصافي (PURE OLIVE OIL) وهو يتـألف من زيت

الزيتون البكر وزيت الزيتون المكرر(REFINED OLIVE OIL) وتتراوحُ نسبة الحموضة ما بين (1 - 1.5%) جيد جداً للاستهلاك المباشر، زيت الزيتون البكر VIRGIN OLIVE (OIL) هو الزيت المستخلص من الزيتون دون احداث أي تغيرات في صفاتهِ وهو عصارة الزيتون الأنضج قليلاً له طعم أقل ودرجة حموضتهِ تقدرُ بحوالي (2 %)ويجب أن لا تزيد عن (3%) كحمض أولييك [3, 5].

الخواص الكيميائية لزيت الزيتون:

1- يحتوي على أحماض تتكون من سلاسل مستقيمة غير متفرعة ذات عدد زوجي من ذرات الكربون.
2- التصبن؛ وهو عبارة عن كمية هيدروكسيد البوتاسيوم مقدرة بالمليجرام اللازمة لتصبن جرام واحد من الزيت.
3- الرقم اليودي؛وهو عبارة عن كمية اليود اللازمة للتفاعل مع جرامات من الزيت والتفاعل يثبت ذرات اليود في الروابط الزوجية الموجودة في الأحماض الدهنية غير المشبعة ويعطي فكرة واضحة عن درجة تشبع الزيت ومدى قابليته للجفاف.
4- نسبة الحموضة ؛ هو عبارة عن عدد المليجرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في جرام واحد من الزيت .
5- درجة الحموضة pH؛ عبارة عن النسبة المئوية للأحماض الدهنية الحرة مقدرة بحمض الأوليبيك.

الخواص الفيزيائية لزيت الزيتون:

1- الوزن النوعي؛يعتبر زيت الزيتون أقل كثافة من الماء وتتراوح كثافته بين (0.910 – 0.916).
2- درجة التجمد؛ وهي درجة تحول الزيت من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة وتقدر (2) درجة مئوية.
3- نقطة الذوبان: وهي درجة تحول الزيت من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة وتقدر (5-7) درجة مئوية.

4- درجة تفكك الزيت؛ والتي يتشكل عندها الزيت إلى مركبات سامة مثل (الأكرالين ومشتقاته) وعادة تتروح هذه الدرجة بين 210 – 220 م^0 في حين أن أغلب المواد الدهنية تتفكك عند درجة 180م^0[3،5].

5- معامل الانكسار: عندما تخترق لأشعة الضوئية جسماً شفافاً تنحرف عن مسارها.

الجزء العملي:

الأجهزة، الأدوات والمواد الكيميائية اللازمة:

- محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (0.11ع)
- عينات مختلفة من زيت الزيتون
- مذيب عضوي خليط من الكحول والإيثر بنسبة (1:1حجماً)
- دليل المعايرة (الفينولفثالين)
- سحاحة(50 مل)
- ماصة(10مل)
- دورق مخروطي
- جهاز مطيافية اللون Spectrophotometer

الخطوات:

1. تقدير النسبة المئوية لعينات الزيت:

أ- بدقة تم وزن 10جم من زيت الزيتون في دورق مخروطي وأضيف اليه(2-3) قطرات من دليل الفينولفثالين ثم اضيف اليه حوالي 50 مل من خليط الكحول والإيثر بنسبة (1:1) ثم رج المحلول جيدا.

ب- ملئت السحاحة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي تركيزه(0.11N) بعد تثبيتها على الحامل الخشبي.

ج- تمت المعايرة بإضافة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة حتى الوصول إلى نقطة المكافئ النظرية عندها يتغير لون المحلول من عديم اللون إلى اللون الأحمر الوردي لمدة

(30) ثانية وعين حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك ثم كررت التجربة ثلاثة مرات بنفس الخطوات وتم حساب متوسط الحجم (المستهلك) من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بالملليتر.

2. النفاذية والامتصاصية:

كذلك تم تعيين قيم كل من النفاذية والامتصاصية باستخدام جهاز مطيافية اللونSpectrophotometer موديل SPECTRUM 22ED عند الطول الموجي (λ_{max}= 400 nm) وفقا للطرق القياسية العالمية (IUPAC)[7]. فالنفاذية(Transmittance, T) عبارة عن جزء من الضوء الساقط والنافذ من خلال العينة.

عليه فان$T=I/I_o$, حيث أن I_o تساوي شدة الضوء الساقط و I هو شدة الضوء النافذ او المار من خلال العينة وعادة يعبر عنها بالنسبة المئوية.

$$\%T = (I/I_o) \times 100$$

والامتصاصية (Absorbance, A) عبارة عن دالة لوغاريتمية يعبر عنها بالمعادلة

$$A = \log_{10}(1/T) = \log_{10}(I_o/I)$$

فصناعة زيت الزيتون بطرقها المختلفة والتي تمر بعدة عمليات من استخلاص مكونات الزيت من ثمار الزيتون وان نوع الطريقة المستخدمة قد يؤثر على جودة ودرجة الزيت (اللون والطعم) وفي خطوة لقياس النفاذية حيث يتم حساب الإمتصاصية (Absorption)

والنفاذية(Transmitance)لعينات من الزيوت النباتية والتي تشتمل على عينات من زيت الزيتون المنتج بمنطقة الزاوية واعتبرت العينة 13 (زيت نباتي) كا Blank.

الحسابات والنتائج:

1-الوزن المكافئ لهيدروكسيد البوتاسيوم(KOH) يساوي الوزن الجزيئي لها= 56جم

2- وزن هيدروكسيد البوتاسيوم = التركيز العياري × الوزن المكافئ × الحجم= مليجرام KOH

3- درجة الحموضة لزيت الزيتون = وزن هيدروكسيد البوتاسيوم بالمليجرام مقسوم على وزن العينة بالجرام الناتج mg/g وهي كمية KOH اللازمة لكل جرام من الزيت.

4- النسبة المئوية (%) للحموضة = وزن هيدروكسيد البوتاسيوم بالجرام مقسوم على وزن العينة بالجرام × 100

5-تعيين نسبة الأحماض المشبعة وغير المشبعة في العينات.

$$\text{Acidity\%} = \frac{\text{Vml(KOH)} \times \text{L/1000ml} \times \text{N(KOH)} \times \text{M.Wt Acid} \times 100}{\text{Wt. Of Sample}}$$

6- تعيين متوسط نسبة الأحماض لكل عينة:

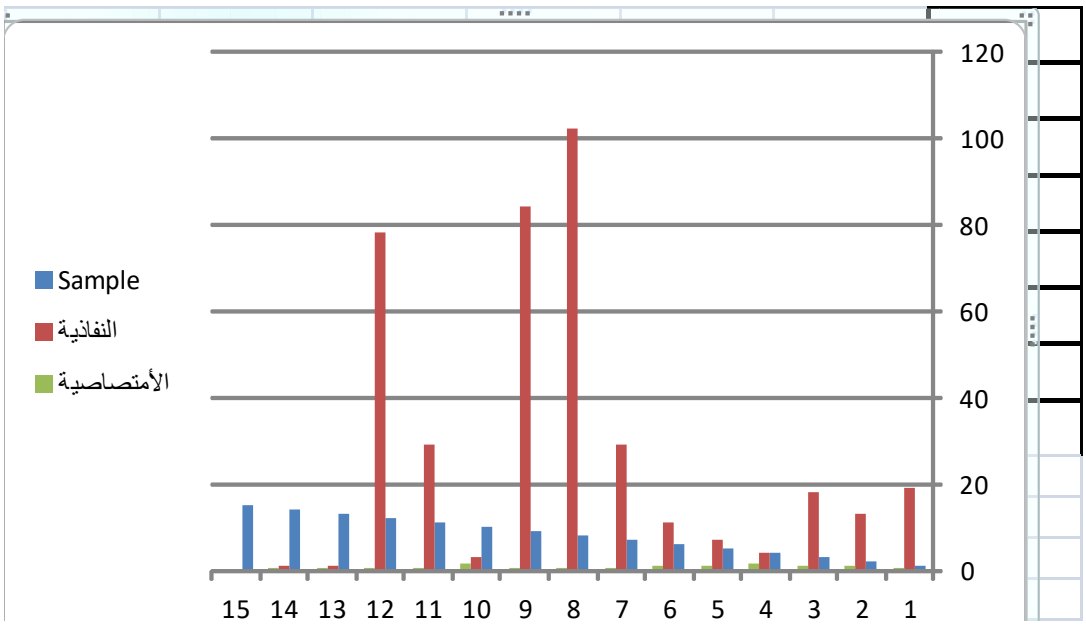
$$\text{Average Of Acidity} = \frac{\sum \text{\% Of Acidity}}{n}$$

الجدول (1) يوضح البيانات للعينات

العينة	متوسط حجم KOHالمستهلك بالمل	وزن KOH بالملي جرام	درجة حموضة الزيتmg/g	النسبة المئوية للحموضة
1	18.3	134.0	13.40	%1.34
2	17.7	129.0	12.99	%1.099
3	18.9	118.4	11.8	%1.2
4	16.3	100.4	10.04	%1.004
5	12.0	73.9	7.39	%0.74
6	39.4	245.7	26.54	%2.65
7	27.4	151.8	15.18	%1.51
8	13.2	81.3	8.13	%0.813
9	19.9	125	12.5	%1.25
10	70.8	526	52.6	%5.26
11	14.1	85.9	8.59	%0.86
12	0.4	2.46	0.246	%0.025
13	0.8	4.93	0.493	%0.050
14	0.5	3.08	0.308	%0.031
15	0.5	3.08	0.308	%0.031

الجدول (2)يوضح النسبة المئوية(%)لمجموعة من الأحماض المشبعة وغير المشبعة ومتوسط الحموضة في كل عينة

Average Acidity	Palmitoleic Acid	Palmitic Acid	Steric Acid	Linolenic Acid	Linolenic Acid	Oleic Acid	Sample
5.48	5.11	5.15	5.71	5.59	5.64	5.67	1
5.30	4.94	4.98	5.53	5.41	5.45	5.49	2
5.66	5.28	5.32	5.90	5.78	5.82	5.86	3
4.88	4.55	4.59	5.09	4.98	5.02	5.06	4
3.59	3.35	3.38	3.74	3.66	3.69	3.72	5
11.81	11.0	11.09	12.30	12.04	12.13	12.22	6
8.20	7.56	7.71	8.55	8.37	8.43	8.49	7
3.95	3.68	3.72	4.12	4.03	4.06	4.09	8
5.96	5.56	5.60	6.21	6.08	6.12	6.17	9
2.12	1.98	1.99	2.21	2.16	2.18	2.19	10
0.012	0.0112	0.0113	0.124	0.0122	0.0123	0.012	12
0.240	0.224	0.225	0.249	0.245	0.250	0.248	13
0.899	0.140	0.141	0.156	0.153	0.154	0.155	14
0.899	0.140	0.141	0.156	0.153	0.154	0.155	15



الشكل 1- يوضح العلاقة بين قيم الامتصاصية والنفاذية لعينات الزيت

الخاتمة:

تم تحليل خمس عشرة عينة من زيوتِ الأكل عن طريق معايرة الأحماض الدهنية الحرة في وزنة من الزيتِ بواسطةِ محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه(0.11 N) واستخدم مذيب عضوي من

الكحول الإيثلي والإيثر و دليل المعايرة الفينولفثالين، حسب عدد مليجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الحموضة في جرام واحد من الزيتِ ويفترض أن لا يزيد عن (17ملجم KOH لكل جرام زيت)، وفي زيتِ الزيتون ولا يزيد عن (0.6 ملجم KOH لكل جم زيت) لزيوت الأكل الأخرى، وتم أيضاً حساب النسبة المئوية لعدد من الأحماض المشبعة ، وغير المشبعة ومتوسط هذه الأحماض في كل عينة وكذلك تم حساب قيم الامتصاصية والنفاذية للعينات باستعمالِ جهاز مطياف اللون وبنفس هذه الطريقة سيتم تحليل عينات من زيت الزيتون بمنطقة الخمس ومسلاتة.

الهوامش:

1- الكيمياء المعملية تأليف د/ حسين العبد السلطني، د/ المختار ابوخريص الشيباني2003/2002 مصلحة الوسائل التعليمية.

2- Ceirwyn S. J., Analytical Chemistry of Foods, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 1995.

3- Egan. H and R.Kirk, R.Sawyer, Pearson’s Chemical Analysis of Foods, Eighth edition,Churchill Living Stone, New York 1981.

4- Fennema, O. R, Food Chemistry, Third Edition, Marcel Dekker Inc. NewYork 1996.

5- Gunstone. F, Fatty acids and Lipid Chemistry, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London 1996.

6- International Standards Organization (ISO). 2003. International Standards Catalogue – standards for animal and vegetable fats and oils 67.200. http://www.iso.com

7- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). 1992. Standard Methods for the analysis of Oils, Fats, and Derivatives. Edited

by C. Paquot& A. Haufenne. Oxford, England: Blackwell Scientific Publications.

http://www.iupac.org

8- Ktyszejko-Stefanowicz, CwiczeniaZBiochemii, P.W.N, Warszawa, Poland, 1972.

9- Multon J. L., Analysis of Food Constituents, Wiley-VCH, New York, 1997.