تعيين الرقم الحمضي وأرقام التصبن و البيروكسيد لعينات من زيت الزيتون المحلي مختارة من بعض المعاصر بالمنطقة الغربية - ليبيـــــــــــــا

د. مصطفى العربي بن عامر- كلية الصيدلة الزاوية - جامعة الزاوية
أ. فرج عبدالجليل المودي , أ. مبروكة مولود حمزة , د. خيري محمد حمزة
- كلية التربية الزاوية - جامعة الزاوية
أ. كريمة القمودي زعيط – كلية التقنية الطبية الزاوية - جامعة الزاوية

المقدمـــة:

فضلاً عن المكانة المهمة التي يحتلها زيت الزيتون تنظر علوم التغذية الحديثة على أنها منتجات ضرورية لحياة الإنسان نظراً لغنى ثمار الزيتون بمركبات أساسية أهمها: الزيت، البروتينات، الكربوهيدرات، الأملاح المعدنية وبعض الفيتامينات الأخرى.

تكاد لا تخلو منها مائدة حيث تستهلك على شكل زيتون مائدة أخضر أو أسود و تعتبر ثمار الزيتون مصدرا لزيت الزيتون وتنتشر المواد الدهنية في الطبيعة انتشاراً كبيراً فهي توجد في النبات والحيوان معاً. كما تلعب دوراً مهماً في حياة الإنسان كمادة غذائية غنية بالطاقة وتدخل في تركيب عدد كبير من الأنسجة وخلايا الجسم وبلازما الدم وتعتبر المادة الأساسية التي يخزنها الجسم للحصول منها على الطاقة عند الحاجة وهي ذات فائدة صحية وعلاجية للكثير من الأمراض، والدهون تكاد توجد في كل خلية من خلايا الجسم [1].

تحتوي الزيوت و الدهون على نسبة من الأحماض الدهنية الحرة التي تزداد في الزيوت المحضرة بطريقة غير صحيحة والتي تسبب تعفن الزيوت (تزنخ) أثناء التخزين نتيجة أكسدتها بفعل الهواء الجوي أو تحللها مائياً بواسطة إنزيمات الأحياء الدقيقة التي تحدد عمر الدهن وجودته و تشكل جانباً مهما وأساسيا لتغذية الإنسان لما تحتويه من طاقة تعادل ضعف طاقة الكربوهيدرات والمواد البروتينية لكونها ناقلة لفيتامينات ومركبات أخرى مولدة للفيتامينات التي تتواجد في صورة ذائبة و لها دور حيوي في جسم الإنسان وكذلك تلعب دورا مهماً في صناعة المنظفات الصناعية مثل صناعة الصابون..

عند تسخين الجليسيريدات الثلاثية مائياً وغليانها مع قاعدة مثل هيدروكسيد البوتاسيوم تتحلل و تنتج أملاح الأحماض الدهنية للبوتاسيوم (صابون) و جليسيرول، التي هي أساس صناعة الصابون ويعرف هذا النوع من التحلل بالتصبن [1، 6، 7]، ويتوقف على طول سلاسل الأحماض الدهنية فإذا زاد طول السلسلة قل عددها في الجرام الواحد من الزيت أو الدهن يزداد رقم التصبن (Saponification Value) ويعرف بعدد المليجرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن 1.0جم من الزيت ويتراوح ما بين (182 – 196Meq/Kg).

الرقم الحمضي (Acid value) عبارة عن عدد مليجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة (الطليقة) الموجودة في جرام واحد من الزيت ويفترض أن لا يزيد عن 17ملجم (KOH) لكل جرام زيت الزيتون ولا يزيد عن 0.6 ملجم (KOH) لكل جم زيت في زيوت الأكل الأخرى المنقاة والمكررة [4].

رقم البيروكسيد (Peroxide Number) الذي يعبر عن محتوى الزيت من مركبات البيروكسيد حيث قدرت عن طريق تفاعل يوديد البوتاسيوم المشبع في درجة حرارة الغرفة (KI) في محلول حامضي مع الأكسجين المرتبط على هيئة بيروكسيد في الزيت والذي سينتج عدد مكافئات اليود التي تعادل عدد مكافئات الأكسجين المرتبط ويستخدم لإذابة الزيت خليط من حمض الخليك الثلجي والكلوروفورم ثم يعاير اليود بواسطة (0.01N) من ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_4.5H_2O$) حتى يختفي اللون الأصفر ثم يضاف دليل النشا ونستمر في المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق ويعبر عن الرقم الناتج بالملي مكافئ/كجم (Meq/Kg) ويجب أن لا يزيد عن (20Meq/Kg) في زيت الزيتون.

الدهون والزيوت من الناحية الكيميائية هي إسترات الأحماض الدهنية مع الجليسرين Glycerol وهو كحول ثلاثي الهيدروكسيل. وتعرف الإسترات المكونة للدهون باسم الجليسيريدات الأحماض الدهنية (Glycerides of Fatty acid) الداخلة في تركيب الدهون عبارة عن أحماض كربوكسيلية منها ما هو مشبع بالهيدروجين وقانونها الجزيئي العام ($C_nH_{2n+1}COOH$) كحمض الإستاريك (Stearic acid $C_{17}H_{35}COOH$) وحمض البالمتيك (Palmitic acid $C_{15}H_{31}COOH$). ومنها غير مشبع وقانونها الجزيئي العام ($C_nH_{2n-1}COOH$)

كحمض الأوليك$C_{17}H_{33}COOH$ Oleic acid وحمض اللينوليك (Linoleic acid $C_{17}H_{31}COOH$) كما موضح في الشكل1:

$$\begin{array}{lcl} CH_2OOCR & & CH_2OH \\ | & & | \\ CHOOCR + 3\ NaOH & = & CHOH + 3\ RCOONa \\ | & & | \\ CH_2OOCR & & CH_2OH \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Oleic Acid,} & R = & CH_3(CH_2)_7(CH)_2(CH_2)_7 \\ \text{Palmitic Acid,} & R = & CH_3(CH_2)_{14} \\ \text{Stearic Acid,} & R = & CH_3(CH_2)_{16} \end{array}$$

الشكل 1. يوضح التفاعل الخاص بعملية التصبن

وهناك مواد أخرى دهنية يدخل في تركيبها الفسفور مثل الليبيدات واللثيثين ثم الأنزيمات مثل أنزيم الليبز(Lipase) الذي يمتاز بقدرته على تحلل الجليسيريدات في وجود 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 أن يكون رقم البيروكسيد لا يزيد عن20 مللي مكافئ / كجم زيت في حالة زيت الزيتون. كما يحتوي زيت الزيتون على الفيتامينات (أ – ب – ج) ومواد ملونة كلوروفيل وزانثوفيل ومواد عطرية تكسبه رائحة وطعما خاصا وكذلك يحتوي على كميات ضئيلة من العناصر المعدنية (حديد، منجنيز، كالسيوم) إضافة إلى شوائب تنتج من نسيج الثمرة مثل المواد الغروية والراتنجية وكمية ضئيلة من الماء بحدود 3% من تركيب زيت الزيتون[6, 7, 11].

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 [5]. وتتأثر نسبة الحموضة الدهنية في زيت الزيتون بعدة مؤثرات حددت في بعض الدراسات ومنها الصنف (15%)، درجة النضج (30%) ، طريقة جمع الزيتون (10%)، المدة بين التجميع والعصر(20%) وطريقة العصر(15%) كما تتأثر بعض الأحماض بنوع المنطقة و التربة الزراعية كلها تؤدي لزيادة نسبة الأحماض وينطبق هذا الأمر على الأراضي الطينية العميقة وفي هذه الحالة فإن الزيت يتجمد بسهولة من جراء زيادة نسبة الأحماض الدهنية المشبعة ويكون طعم الزيت قريبا من طعم الدهون الحيوانية [7].

أهم الجليسيريدات الداخلة في تركيب الدهون الإستارين (Stearin) وهو إستر حمض الاستاريك مع الجليسرين ويعرف أيضاً بثلاثي اسيتارات الجليسريل (Glyceryl tristearate) وقانونه الجزئي $(C_{17}H_{35}COOH)_3C_3H_5$) وكذلك الأستارين هو جليسريد مشبع بالهيدروجين وقوامه صلب ويليه البالميتين (Palmitin) فهو إستر حمض البالمتيك مع الجليسرين ويعرف ـ أيضاً ـ بثلاثي بالميتات الجليسرول وقانونه الجزئي $C_{15}H_{31}. COO)_3\ C_3H_5$ والبالميتين جليسريد مشبع بالهيدروجين وقوامه صلب وأيضاً الأوليين (Olein) وهو إستر حمض الأولييك مع الجليسرين ويعرف بثلاثي أوليات الجليسريل (Glyceryl Trioleate) وقانونه الجزئي $C_{17}H_{33}. COO)_3\ C_3H_5$ والأوليين جليسريد غير مشبع بالهيدروجين وقوامه سائل.

التركيب الكيميائي لثمار الزيتون الناضجة تحتوي على مركبات مختلفة تحدد نوع الزيت وجودته وأهمها : الماء، الزيت، السكريات، البروتينات، الحموضة العضوية، السيليلوز ومعادن مختلفة. فزيت الزيتون البكر الخالص (Extra – Virgin Olive Oil) أعلى درجة نقاوة وتكون نسبة الحموضة فيه (1%) ممتازة، زيت الزيتون الصافي (Pure Olive oil) وهو يتألف من زيت الزيتون البكر وزيت الزيتون المكرر (Refined Olive Oil) والتي تتراوح نسبة الحموضة ما بين (1 - 1.5%) جيد جداً للاستهلاك المباشر، زيت الزيتون البكر (Virgin Olive Oil) هو الزيت المستخلص من الزيتون دون إحداث أي تغيرات في صفاته وهو عصارة الزيتون الناضج قليلاً له طعم أقل ودرجة حموضته تقدر بحوالي (2 %) ويجب أن لا تزيد عن (3%) كحمض أولييك [5, 7].

يعتبر زيت الزيتون الأفضل في المواد الدهنية للطبخ والقلي ؛ نظراً لما يتمتع به من تحمل درجة الحرارة قد تصل إلى 230^0م تقريباً في حين الزيوت الأخرى لا تتحمل أكثر من 160^0م ثم تتفكك، كذلك أفضل الزيوت المحتوية على حمض أولييك (Oleic) سهل الهضم في المعدة والمحتوى المتوازن من الكولسترول جعله الأفضل بين الزيوت في هذا العصر الذي يشكو فيه الإنسان من الأمراض القلبية وخطر الذبحة الصدرية التي يسببها ارتفاع الكولسترول في أنواع الدسم الأخرى كما يمكن تناوله طازجاً لعلاج بعض الأمراض الهضمية وغيرها. الزيتون بحمض الأولييك له أهمية كبيرة في هذا المجال[3]. وأخيراً فإن زيت الزيتون يستعمل في منتجات الزينة

المختلفة والواقع ليس في شجرة الزيتون مالا يستفاد منه وهذا ما دفع الإنسان ومن أقدم العصور لتقديس هذه الشجرة المباركة. الهدف الرئيسي لهذا البحث هو تعيين الرقم الحمضي وأرقام التصبن و البيروكسيد لعينات من زيت الزيتون المحلي.

المواد و طرق البحث :

في هذه الدراسة جمعت ثماني عشرة عينة من معاصر عادية و آلية لزيت الزيتون في المنطقة الغربية كما موضح بالشكل 2. بحيث أخذت العينات 2 و 3 من معصرة عادية (قبل الكبس) من منطقة جودائم بالزاوية و كذلك العينة 4 كانت من مزيج لزيوت مختلفة بمنطقة جودائم, العينات (1, 7, 9) من معصرة آلية بمنطقة الركينة بالزاوية بينما العينات(5, 6 , 8) من معصرة عادية بمنطقة الطويبية و العينات(10, 12,11) من معصرة آلية بصرمان, فالعينات 16, 17 و 18 من معصرة آلية بمدينة صبراتة , و أخيراً العينات (13,14, 15) من معصرة آلية بمنطقة العجيلات.

الشكل 2. يوضح مساحة الدراسة و أماكن جمع عينات زيت الزيتون بالمنطقة الغربية

الأجهزة، الأدوات والمواد الكيميائية :

لتعيين الرقم الحمضي يتطلب: محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 0.1N , مذيب عضوي خليط من الكحول والأيثر بنسبة (1:1حجماً) , دليل المعايرة (الفينول فثالين) , سحاحة (50mL) , ماصة (10mL) ودورق مخروطي. و لتعيين رقم التُصبن (Saponification Number): محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) الكحولي تركيزه (0.5N) , دليل الفينول فثالين (1.0%), دوارق مخروطية

نظيفة وجافة محكمة الأغطية , مكثف راد وحجر لتنظيم الغليان وسحاحة للمعايرة, وكذلك لتعيين رقم البيروكسيد (Peroxide number): المحلول المذيب عبارة عن خليط من حمض الخليك الثلجي والكلورو فورم بنسبة (2:3) , يوديد البوتاسيوم: محلول مشبع , محلول ثايو كبريتات الصوديوم تركيزه 0.01N ودليل النشا (Starch).

تحليل العينات :

بالنسبة للرقم الحمضي : وزن 5g من زيت الزيتون في دورق مخروطي وأضيف إليه (2-3) قطرات من دليل الفينول فثالين متبوعاً بإضافة 25mL من خليط الكحول والأيثر بنسبة (1:1) ثم رج المحلول جيدا. تملى السحاحة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي تركيزه (0.1N) و 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 و طريقة حساب الرقم الحمضي كالآتي:

ملاحظة: 0.1 مول/لتر من هيدروكسيد البوتاسيوم يحتوي على 5.6 جم/لتر أو 5.6 ملجم/لتر.

$$\text{الرقم الحمضي} = \frac{(\text{حجم هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم بالمل} \times (5.6 \text{ مليجرام /مل}))}{5 \text{ جم من العينة}}$$

وحللت ـ ايضا ـ عينات زيت الزيتون لحساب رقم التصبن: وزن 5.0g من الزيت ونقله إلى دورق تسخين ثم أضيف 50مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية ومن جهة أخرى وضع في الدورق الثاني 50mL من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية (بدون زيت) والذي يعتبر كغفل (Blank) للمقارنة في وجود حجر لتنظيم الغليان في كل منهما وسخنت بالإرجاع لمدة نصف ساعة تقريباً ثم أضيفت قطرات من الدليل ومعايرة المحتويات بحمض الهيدروكلوريك تركيزه (0.52N) حتى اختفاء اللون الوردي و طريقة حساب رقم التصبن كالآتي:

وزن هيدروكسيد البوتاسيوم بالمليجرام اللازم لتصبن 1g من الزيت =

$$\frac{\text{حجم الحمض اللازم لمعايرة العينة المرجعية (Blank) – حجم الحمض اللازم المعايرة العينة}}{\text{5 جم}} \times 28$$

وكذلك حللت عينات من الزيت لحساب رقم البيروكسيد ((Peroxide Number): وزن 5.0g من العينة ونقلها إلى دورق مخروطي متبوع بإضافة 30g من المحلول المذيب المتكون من حمض الخل الثلجي و الكلوروفورم بنسبة (2:3) و مع الرج الجيد لإذابة المادة الدهنية ثم إضافة 0.5mL من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع مع الرج الجيد وبعد دقيقة إضافة 30mL من الماء المقطر. تمت معايرة الخليط ببطء بمحلول من ثيوكبريتات الصوديوم (Sodium thiosulfate, 0.01N) مع الرج الشديد حتى اختفاء اللون الأصفر لليود وتستمر المعايرة بعد إضافة 0.5 ml من دليل النشأ حتى اختفاء اللون الأزرق.

$$\text{Peroxide N}^{o} = \frac{\text{V x N}}{\text{W}} \; X\,1000$$

حيث:

V هو حجم ثيوكبريتات الصوديوم بالمليلتر(*mL*), N عيارية ثيوكبريتات الصوديوم و W هو وزن عينة الزيت بالجرام.

النتائج و المناقشة :

في هذا الجزء كل النتائج المتحصل عليها من تحليل عينات زيت الزيتون تم تمثيلها في صيغة جدول وأشكال مع شرح كل بارامتر. فالبيانات المتعلقة بمتوسط حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك بالمليلتر(mL) والرقم الحمضي وحجم حمض الهيدروكلوريك المستهلك بالمليلتر(mL) و درجة التصبن و حجم ثيو كبريتات الصوديوم المستهلك بالمليلتر (mL) و رقم البيروكسيد للعينات من (1-18) موضحة بالجدول التالي:

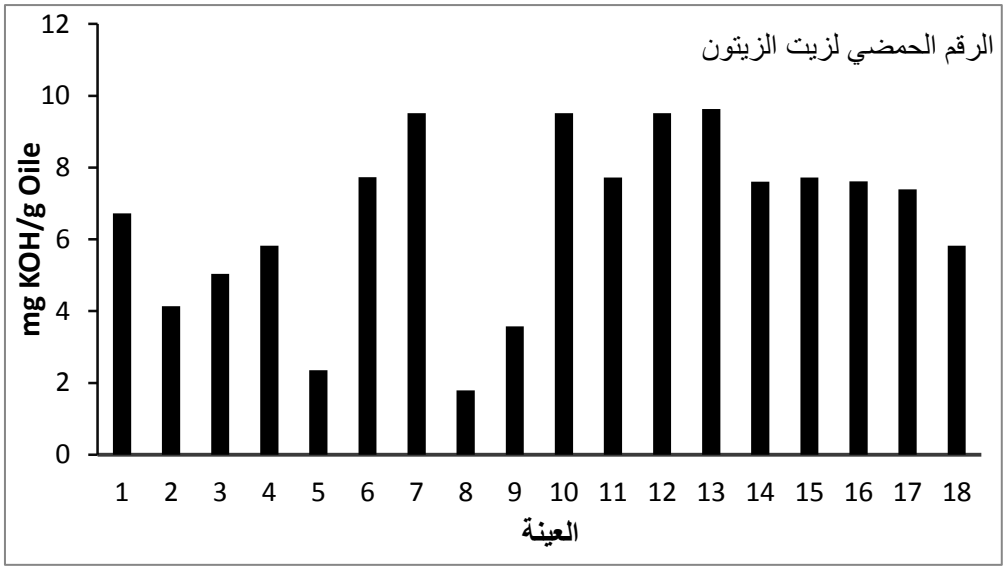
جدول يوضح النتائج المتحصل عليها عند تعيين الرقم الحمضي وأرقام التّصبن و البيروكسيد لعينات زيت الزيتون

العينة	1	2	3	4	5	6	7	8
حجم (KOH) المستهلك بالمل	6	3.7	4.5	5.2	2.1	6.9	8.5	1.6
الرقم الحمضي للزيت mg/Alkali /g	6.72	4.14	5.04	5.82	2.35	7.73	9.52	1.79
حجم (HCl) المستهلك بالمل	8.4	6.5	5.8	6.2	8.3	8.6	6.8	6.4
رقم التصبن للزيت mg /g	189.05	199.70	203.28	201.04	189.60	188.00	197.70	199.90
حجم ثيوكبريتات الصوديوم المستهلك بالمل	5.5	5.2	3.4	2.3	3.3	5.7	3.2	7.2
رقم البيروكسيد meq/Kg	11.0	10.4	6.8	4.6	6.6	11.5	6.4	14.4

9	3.2	3.58	6.2	201.0	4.6	9.2
10	8.5	9.52	8.2	189.8	4.3	8.6
11	6.9	7.72	6.2	201.04	5.4	10.8
12	8.5	9.52	8.2	189.80	2.8	5.6
13	8.6	9.63	7.5	193.76	4.5	9.0
14	6.8	7.61	6.6	198.80	5.2	10.4
15	6.9	7.72	6.6	198.80	3.4	6.8
16	6.8	7.62	7.4	194.32	4.5	9.0
17	6.6	7.39	8.4	189.05	5.7	11.5
18	5.2	5.82	7.2	195.44	6.8	13.6

يتراوح الرقم الحمضي لعينات زيت الزيتون بين 1.79-9.63 mg/g و بمتوسط 6.62±2.44 mg/g (شكل 3), حيث كانت أقصى قيمة في معصرة آلية بالعجيلات (العينة رقم 13) وأدنى قيمة كانت بمعصرة الطويبية رقم 8. نلاحظ أن كل نتائج الرقم

الحمضي المتحصل عليها تدل على مؤشرات جيدة وهي في نطاق الحد المسموح بـــه والمتعارف عليه (17mg KOH/g Oil) مما يجعل زيت الزيتون (إنتاج 2018/2017) صالحا للاستهلاك البشري وإذا زاد عن ذلك يصبح غير صالح للآثار الضارة للأنسجـة والخلايا الحيـة ويرجع ذلك لتحلل الجليسيريدات و انفراد الأحماض الدهنية المرتبطة في الصورة الحرة [6،2].



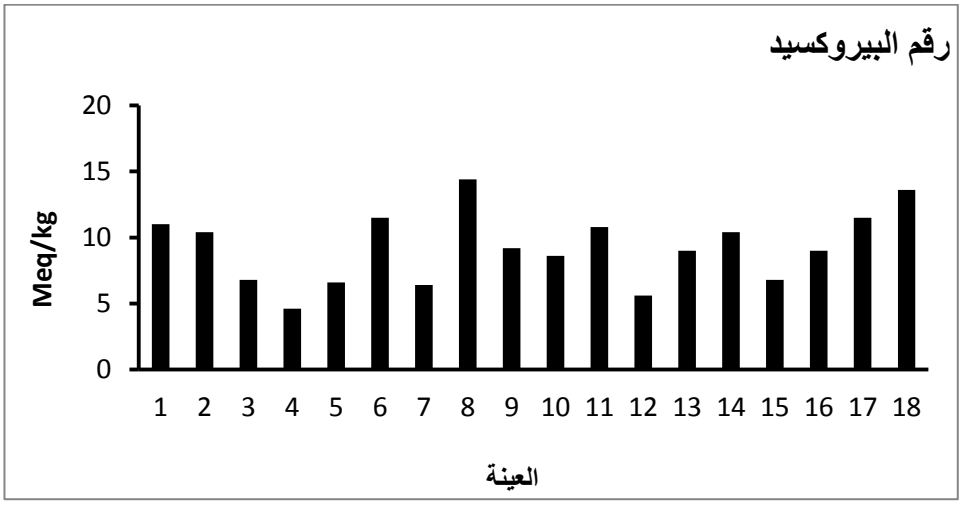
الشكل 3. يوضح التغير في الرقم الحمضي لعينات زيت الزيتون

أرقام التُّصبن لعينات زيت الزيتون تتراوح بين 188- 203.28 mg/g و بمتوسط 195.56±5.20 mg/g

(شكل 4) وكانت درجة التُّصبن في النطاق المسموح بـــه لجميع العينات عدا العينات (4،3، 11،9) كانت القيمة مرتفعة و ممكن يرجع ذلك الى عدم نقاوة عينات زيت الزيتون.

الشكل 4. يوضح التغير في رقم التُصبن لعينات زيت الزيتون

كما تتراوح أرقام البيروكسيد في نطاق الحد المسموح به من 4.6 -14.4 meq/kg وبمتوسط 9.23 ±2.73 meq/kg (شكل 5). حيث كانت أقصى قيمة في معصرة عادية بالطويبية (العينة رقم 8) وأدنى قيمة كانت كذلك بمعصرة عادية في منطقة جودائم بالزاوية رقم 4, فمن خلال النتائج المتحصل عليها يتضح أن كل العينات لم يتجاوز رقم البيروكسيد فيها 20 مللي مكافئ/كجم زيت زيتون وبأرقام حمضية أقل من الحد المسموح به وعدم وجود أكسدة للزيت مما يدل على أن الزيت صالح للأكل.



الشكل 4. يوضح التغير في رقم البيروكسيد لعينات زيت الزيتون

الخاتمة:

من خلال النتائج المتحصل عليها من تحليل ثماني عشرة عينة من زيت الزيتون المحلي بالمنطقة الغربية لتحديد الرقم الحمضي وكذلك أرقام التصبن و البيروكسيد, حيث كان الرقم الحمضي (Acidity Value) لم يتجاوز القيمة المسموح بها وهي 17mg KOH/g وتم ـ أيضا ـ حساب درجة التصبن (Saponification Value) لكل جرام من الزيت وكانت جميعها تتراوح من (182– 203mg/g) ، و تم ـ أيضا ـ حساب رقم البيروكسيد (Peroxide Value) عن طريق معايرة الأحماض الدهنية وكانت جميع العينات تتراوح من 4.6-14.4 meq/kg وهي قيم مسموح بها حسب المواصفات الليبية والتي لا تزيد عن (20meq/kg). وعليه نستنتج من هذه الدراسة أن كل عينات زيت الزيتون من إنتاج سنة 2018/2017 صالحة للأكل وذات قيمة عالية وهو مؤشر جيد لجودة الإنتاج الليبي ومنافسته للزيت المنتج في الدول المجاورة ومن الممكن إعتماد سياسة مستقبلية لتصديره إلى الأسواق الخارجية.

الاقتراحات والتوصيات:

1- تخزين الثمار لفترة طويلة في المعصرة تؤثر سلبا على نوع الزيت الناتج.
2- يجب غسل الزيتون وتنظيفه للتخلص من الشوائب في المعاصر.
3- عدم تخزين الزيتون في أكوام ؛ لأنها ترفع درجة حرارته ويحصل تخمر للزيتون.
4- غسل الأحواض المستعملة دورياً.
5- استعمال أكياس الخيشة افضل من الأكياس البلاستيكية للتخزين ونقل الثمار المعدة للعصر.

الهوامش :

1 - الكيمياء العضويـــة تأليف د/ علي الطيب الأزرق، امحمد محمد الدالي، احمد طلعت محمد عطية , 1994.

2 - الكيمياء المعملية تأليف د/ حسين العبد السلطني، د/ المختار أبوخريص الشيباني 2002 /2003م مصلحة الوسائل التعليمية .

3- كتاب الأدهان في التغذية الإنسانية الصادر عن المجلس الدولي لزيت الزيتون , 1981.

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

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

7- Fennema, O. R, Food Chemistry, Third Edition, Marcel Dekker Inc. New York 1996.

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