# 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 و الدهون على نسبة من الأحماض الدهنية الحرة التي تزداد في الزيوت المحضرة بطريقة غير صحيحة وتسبب في تزنخ الزيوت (تعفن الزيوت) أثناء 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 وأساسياً 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].

تعرف درجة الحموضة بعدد المليجرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم(KOH) التي تلزم لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في جرام واحد من الزيت المسموح به عالمياً ليصبح صالحاً للاستخدام البشري.

## 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 Lipaseثم الأنزيمات ( أنزيم الليباز 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 ميللي مكافئ / كجم زيت)في حالة زيت الزيتون ولا يزيد عن ( 10 ميللي 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 وطعما خاصا ، 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.

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

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

- حمض البالمتيك (Palmitic) $C_{15}H_{31}COOH$ تتراوح نسبته بين 7.5-20%، حمض الاستاريك (Stearic) $C_{17}H_{35}COOH$وتتراوح 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%)، 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 قريب من طعم الدهون الحيوانية[5].

## أنواع زيت الزيتون:

زيت الزيتون البكر الخالص (Extra – Virgin Olive Oil) أعلى درجة نقاوة وتكون نسبة الحموضة فيه(1%) ممتاز،زيت الزيتون الصافي (PURE OLIVE OIL) وهو يتألف من زيت الزيتون البكر وزيت الزيتون المكرر(REFINED OLIVE OIL) وتتراوح 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

صفاتـــــه وهو عصـــارة الزيتون الأنضـــج قليلاً لـــه طعم أقل ودرجـــة حموضته تقدر بحوالـــي (2 %)ويجـــب أن لا تـــزيد عن (3%) كحمض أولييك، [3, 5].

**مميزات زيت الزيتون:**

1- النكهة العطرية والطعم المرغوب فيه عالمياً واللون الأصفر الجذاب.
2- أكثر من (50%) الزيت الليبي من نوع زيت زيتون بكر ممتاز وحموضته أقل من ( 1 %).
3- أكثر من ( 90% )خال من استخدام المبيد الحشري.

**الخواص الكيميائية لزيت الزيتون:**

1- يحتوي على أحماض تتكون من سلاسل مستقيمة غير متفرعة ذات عدد زوجي من ذرات الكربون.
2- التصـبن؛ وهـو عبـارة عـن كميـة هيدروكسـيد البوتاسـيوم مقـدرة بـالمليجرام اللازمة لتصبن جرام واحد من الزيت.
3- الرقم اليودي؛ وهو عبارة عن كمية اليود اللازمة للتفاعل مع جرامات من الزيـت والتفاعـل يثبـت ذرات اليـود فـي الـروابط الزوجيـة الموجـودة فـي 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- درجـة الحموضـة pH؛ عبـارة عـن النسـبة المئويـة للأحمـاض الدهنيـة الحـرة 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 من ( 5 -7) درجة مئوية .
4 - درجة تفكك الزيت؛ والتي يتشكل عندها الزيت الى مركبات سامة مثل (الأكرولين ومشتقاته) وعادة تتراوح هذه الدرجة بين210-220 م° في حين أن أغلب المواد الدهنية تتفكك عند الدرجة180 م°[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 والأيثر 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 إليه (2-3) قطرات من دليل الفينولفثالين ثم أضيف إليه حوالي 50 مل من خليط الكحول والأيثر 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 الى نقطة المكافئ النظرية عندهايتغير لون المحلول من عديم اللون إلى اللون الأحمر الوردي لمدة (30) ثانية وعين حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك ثم كررت التجربة ثلاث مرات بنفس الخطوات وتم حساب متوسط الحجم (المستهلك) من محلول هيدروكسيد(KOH) بالمليتر.

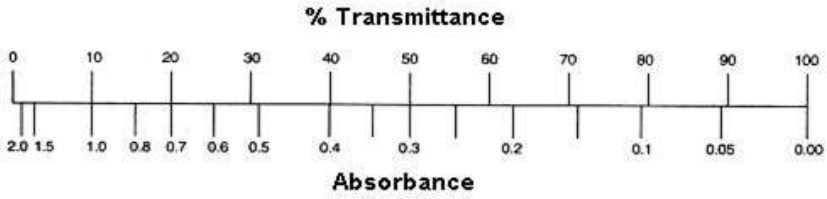
### 2. النفاذية والامتصاصية:

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

عليه فإن$T=I/I_o$, حيث إن $I_o$ تساوي شدة الضوء الساقط و I هو شدة الضوء النافذ أو المار من خلال العينةوعادة يعبر عنها بالنسبة المئوية.

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

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




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

فالعلاقة بين الامتصاصية والنفاذية توضح في الشكل (1)

الشكل (1)

فصناعة زيت الزيتون بطرقها المختلفة و التي 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 تم حساب الامتصاصية(Absorption) والنفاذيـــة ( Transmittance) لعينات من الزيوت النباتية والتي تشتمل على عينات من زيت الزيتون المنتج بمنطقة الزاوية واعتبرت العينةM (زيت نباتي) كـBlank.

**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/gوهي كمية KOH اللازمة لكل جرام من الزيت.

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

3- تعيين نسبة الأحماض المشبعة وغير المشبعة في العينات.

$$\text{Acidity\%} = \frac{\text{V mL(KOH)x L/1000 mL x N(KOH) xM.Wt Acid x 100}}{\text{Wt. Sample}}$$

4- تعيين متوسط نسبة الأحماض لكل عينة.

$$\text{Average of Acidity} = \frac{\Sigma \text{ \% of Acidity}}{n}$$

الجدول (1) يوضح البيانات للعينات

| العينة | متوسط حجم (KOH) المستهلك بالمل | وزن (KOH) بالملي جرام | درجة حموضة الزيتmg/g | النسبة المئوية للحموضة |
|---|---|---|---|---|
| A | 18.3 | 112.7 | 11.27 | 1.13% |
| B | 17.7 | 109.0 | 10.90 | %1.09 |
| C | 18.9 | 116.4 | 11.64 | %1.16 |
| D | 16.3 | 100.4 | 10.04 | %1.04 |
| E | 12.0 | 73.9 | 7.39 | %0.74 |
| F | 39.4 | 242.7 | 24.27 | %2.43 |
| G | 27.4 | 168.8 | 16.88 | %1.69 |
| H | 13.2 | 81.3 | 8.13 | %0.81 |
| I | 19.9 | 122.6 | 12.26 | %1.23 |
| J | 70.8 | 436.13 | 43.61 | %4.36 |
| K | 14.1 | 86.9 | 8.69 | %0.87 |
| L | 0.4 | 2.46 | 0.246 | %0.025 |
| M | 0.8 | 4.93 | 0.493 | %0.050 |
| N | 0.5 | 3.08 | 0.308 | %0.031 |
| O | 0.5 | 3.08 | 0.308 | %0.031 |

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

| Sample | Oleic Acid | Linoleic Acid | Linolenic Acid | Steric Acid | Palmitic Acid | Palmitoleic Acid | Average Acidity |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 5.67 | 5.64 | 5.59 | 5.71 | 5.15 | 5.11 | 5.48 |
| B | 5.49 | 5.45 | 5.41 | 5.53 | 4.98 | 4.94 | 5.30 |
| C | 5.86 | 5.82 | 5.78 | 5.90 | 5.32 | 5.28 | 5.66 |
| D | 5.06 | 5.02 | 4.98 | 5.09 | 4.59 | 4.55 | 4.88 |
| E | 3.72 | 3.69 | 3.66 | 3.74 | 3.38 | 3.35 | 3.59 |
| F | 12.22 | 12.13 | 12.04 | 12.30 | 11.09 | 11.00 | 11.81 |
| G | 8.49 | 8.43 | 8.37 | 8.55 | 7.71 | 7.65 | 8.20 |
| H | 4.09 | 4.06 | 4.03 | 4.12 | 3.72 | 3.68 | 3.95 |
| I | 6.17 | 6.12 | 6.08 | 6.21 | 5.60 | 5.56 | 5.96 |
| J | 2.19 | 2.18 | 2.16 | 2.21 | 1.99 | 1.98 | 2.12 |
| L | 0.012 | 0.0123 | 0.0122 | 0.0124 | 0.0113 | 0.0112 | 0.012 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.240 | 0.224 | 0.225 | 0.249 | 0.245 | 0.250 | 0.248 | M |
| 0.899 | 0.140 | 0.141 | 0.156 | 0.153 | 0.154 | 0.155 | N |
| 0.899 | 0.140 | 0.141 | 0.156 | 0.153 | 0.154 | 0.155 | O |

الجدول(3) يوضح الامتصاصية(Absorption) والنفاذية (Transmittance) عند الطول موجي ($\lambda_{max}$400 nm)

| Transmittance(%T) (النفاذية) | Absorption (الامتصاصية) | Sample (العينة) |
|---|---|---|
| 100 | 0.0 | BLANK (M) العينة (M) زيت نباتي(مرجعية) |
| 21 | 0.69 | A |
| 13 | 0.89 | B |
| 15 | 0.82 | C |
| 04 | 1.37 | D |
| 07 | 1.14 | E |
| 12 | 0.92 | F |
| 32 | 0.50 | G |
| 100 | 0.03 | H |
| 81 | 0.09 | I |
| 03 | 1.52 | J |
| 29 | 0.54 | K |
| 80 | 0.10 | L |
| 01 | 0.15 | N |
| 01 | 0.14 | O |

**المناقشة :**

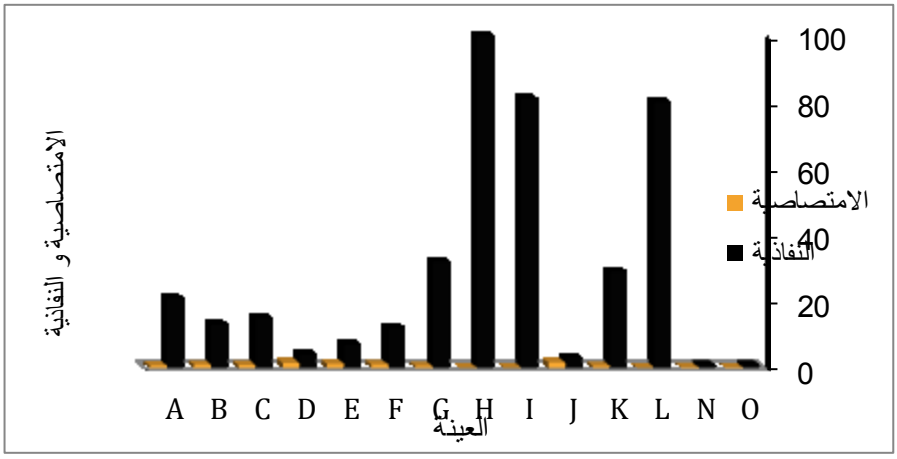
يبين الجدول رقم (1) بيانات عن متوسط حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك لكل عينة من العينات من (A – O) لمعادلة درجة الحموضة والنسبة المئوية للحموضة في العينات المحلية والمستوردة ونجد أن العينة J من زيت الزيتون المحلي أنها أعلى العينات حموضةً حيت بلغت درجة الحموضة (43.61 mg KOH / g Oil) و بنسبه مئوية 4.36% وهذه النسبة تزيد عن الحد المسموح به والمتعارف عليه في زيت الزيتون ( 17 mg KOH / g Oil) مما يجعله غير صالح للاستهلاك البشري للأثار الضارة على الأنسجة والخلايا الحية إلا بعد معالجته ويرجع ذلك لتحلل الجليسيريدات في الزيت وانفراد الأحماض

الدهنية المرتبطة في الصورة الحرة [2،5]وباقي العينـــــات (A - K) من زيـــت الزيتـــون المحلي تتراوح درجـــة الحموضـــة بهـــا ( mg 7.39KOH / g – 16.88) وبنسبه مئوية ( 0.74 – 1.69%) وهذا مسموح به والعينـــات المستوردة مـن الزيـــوت النباتيـــة ( L - M - N - O) فهـي أقـــل من الحـــد المسمـوح بـــــه ( 0 .6 mg KOH / g )[5،6]

الجدول (2) يوضح النسبة المئوية(%) لمجموعة من الأحماض المشبعة وغير المشبعة كان متوسط الأحماض في جميع عينات زيت الزيتون يتراوح من (2.12 - 5.96) عدا العينتين ( GوF) يتراوح المتوسط من ( 8.20 – 11.81) ويلاحظ ارتفاع هذه النسبة قليلاً.

بالنسبة للزيوت النباتية كان متوسط الأحماض فيها (0.899) عدا العينتينMو Lفمتوسط الأحماض بهما يتراوح ما بين0.012 و 0.240لذلك فهي كثيرة الاستهلاك نظراً لرخص ثمنها وخلوها من الكولسترول تقريباً.

الجدول(3) والشكل (1) يوضح علاقة النفاذية بامتصاصية العينات وقد لوحظ أكبر قيمة لنفاذية كانت عند العينة H , I و L بينما أدنى قيمة كانت عند العينة O وN .يعزى هذا إلى أن العينات المذكورة والتي لها قيم عالية للنفاذية تتمتع بنقاوة عالية وذات لون أصفر شفاف وعلى العكس في باقي العينات والتي لها لون أصفر مخضر وهذا يعكس نوع واختلاف الطريقة المتبعة لتصنيع أو استخلاص الزيت.




**الشكل .1 يوضح العلاقة بين قيم الامتصاصية والنفاذية لعينات الزيت**

## الخاتمة :

تم تحليل خمس عشرة عينة من زيوت الأكل عن طريق معايرة الأحماض الدهنية الحرة في وزنة من الزيت بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه( 0.11 N)واستخدم مذيب عضوي من الكحول الإيثلي والأيثر و دليل المعايرة الفينولفثالين،حسب عدد مليجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة

لمعادلة الحموضة في جرام واحد من الزيت ويفترض أن لا يزيد عن (17ملجم KOH لكل جرام زيت) في زيت 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 باستعمال جهاز مطيافية اللون .

الهوامش :

1- الكيمياء المعملية تأليف د/ حسين العبد السلطني، د/ المختار أبوخريص الشيباني 2002 /2003م 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. New
York 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, Cwiczenia ZBiochemii, P.W.N, Warszawa, Poland, 1972.
9- Multon J. L., Analysis of Food Constituents, Wiley-VCH, New York, 1997.
10- Ward law.G. M, Contemporary Nutrition-Third Edition. Brown and Benchmark
Publishers,
USA,1994