الفصل الثانى

التعرف على نوعية الزيت أو الدهن

Identification

يعتمد التعرف على الدهن أو الزيت على بعض إختبارات معينة متخصصه Specific كذلك تركيب الاحماض الدهنية والخصائص الطبيعية والكيماوية . ويتم غالبا التعرف على الزيوت الخام أو المكررة بتقدير ثوابت الدهن Fat constants مثل رقم التصبن – الرقم اليودى – نقطة تيتر Titer .. الخ ثم تقارن النتائج المتحصل عليها مع قيم الزيوت النقية المعروفه .

ومع ذلك فهناك تداخل كبير Over lapping لقيم العينات المعروفة وعليه فان المقارنة لوحدها لا تعطى دائما نتائج مؤكدة للتعرف على الزيوت . يستخدم تركيب الاحماض الدهنية وكذلك وجود مكونات معينة توجد بنسبة قليلة فى الجزء الغير متصبن من الليبيدات عادة فى تقسيم الزيوت والدهون ولكن بعض هذه المواد قد تتغير بدرجات متفاوته أثناء التصنيع Processing .

وعلى ذلك تستخدم الاختبارات المتخصصه فى الغالبية العظمى من الزيوت أو الدهون الغير مصنعه للتعرف عليها – من ذلك يتضح أن مشكلة التعرف ليست عملية سهلة نظرا لان التصنيع والخلط Mixing ينتج مركبات يناوىء Defy التعرف على الزيوت .

وبصفة عامة يعتمد التعرف على الزيت أو الدهن على ما يلى :

١ – تقدير الثوابت الطبيعية والكيماوية للزيت أو الدهن .

٢ – الاختبارات الخاصة المميزة للزيوت والدهون .

٣ – تركيب الاحماض الدهنية والمواد غير المتصبنة .

ويجب قبل اجراء التجارب العملية يجري تجهيز عينات الزيوت والدهون كما يلي : -

طريقة تجهيز العينات

أ - العينات السائلة الرائقة

تمزج العينة جيدا بان يقلب الوعاء المحتوي عليها عدة مرات حتي تتجانس العينه .

ب - العينات السائلة العكره أو المحتويه علي راسب

١ - يقلب الوعاء المحتوي علي العينة عدة مرات إلي أن ينفصل الراسب إنفصالا تاما عن جدران الوعاء ويتوزع توزيعا منتظما في الزيت .

٢ - يوضع الوعاء المحتوي علي العينه في الفرن علي درجة ٥٠°م وتترك العينه حتي تصل إلي درجة حرارة الفرن ثم تمزج جيدا وترشح داخل الفرن عند درجة ٥٠°م ويجب أن يكون الراشح رائقا تماما .

جـ - العينات الصلبة :

تصهر العينه بوضعها في الفرن عند درجة حرارة تزيد بمقدار ١٠°م علي درجة انصهار الدهن وترشح داخل الفرن عند درجة ٥٠°م .

د - العينات التي تتاثر فيها النتائج بوجود رطوبة

يجب تجفيف العينة قبل إجراء الاختبار باضافة كبريتات صوديوم لا مائية بنسبة ١-٢ جم/ ١٠ جم زيت أو دهن بعد تسخينها علي درجة ٥٠°م داخل الفرن وتقلب جيدا ثم ترشح .

obeikandl.com

أولا : الخصائص الطبيعية والكيماوية Physical and chemical characteristics لبعض الدهون والزيوت (جدول ٢)

الزيت أو الدهن	الرقم اليودى	رقم التصبن	نتر (م)	معامل الانكسار (٢٥م)
الخروع Castor	٨١ – ٩١	١٧٦ – ١٨٦	–	١ر٤٧٣ – ١ر٤٧٧
زيت جوز الهند Coconut	٧ر٥ – ١٠ر٥	٢٥٠ – ٢٦٤	٢٠ – ٢٤	١ر٤٤٨ – ١ر٤٥٠(٤٠م)
الذرة Corn	١٠٣ – ١٢٨	١٨٧ – ١٩٣	١٤ – ٢٠	١,٤٧٠ – ١,٤٧٤
القطن Cotton seed	٩٩ – ١١٣	١٨٩ – ١٩٨	٣٠ – ٣٧	١,٤٦٣ – ١,٤٧٢
الكابوك Kapok	٨٦ – ١١٠	١٨٩ – ١٩٧	٢٧ – ٣٢	١,٤٦٨ – ١,٣٧٣
الكتان Linseed	١٧٠ – ٢٠٤	١٨٨ – ١٩٦	١٩ – ٢١	١,٤٧٧ – ١,٤٨٢
الزيتون Olive	٨٠ – ٨٨	١٨٨ – ١٩٦	١٧ – ٢٦	١,٤٦٦ – ١,٤٦٨
النخيل Palm	٤٤ – ٥٤	١٩٥ – ٢٠٥	٤٠ – ٤٧	١,٤٥٣ – ١,٤٥٦
لب النخيل Palm Kernel	١٤ – ٢٣	٢٤٥ – ٢٢٥	٢٠ – ٢٨	١,٤٤٩ – ١,٤٥٢
فول سودانى Peanut	٨٤ – ١٠٠	١٨٨ – ١٩٥	٢٦ – ٣٢	١,٤٦٦ – ١,٤٧٠
Perilla	١٩٣ – ٢٠٨	١٨٨ – ١٩٧	–	١ر٤٨٠ – ١,٤٨٢
الشلجم Rapeseed	٩٧ – ١٠٨	١٧٠ – ١٨٠	١١ – ١٥	١,٤٦٤ – ١,٤٦٨
القرطم Safflower	١٤٠ – ١٥٠	١٨٨ – ١٩٤	–	١,٤٧٣ – ١,٤٧٦
السمسم Sesame	١٠٣ – ١١٦	١٨٨ – ١٩٤	٢٠ – ٢٥	١,٤٧٠ – ١,٤٧٤
فول الصويا Soy bean	١٢٠ – ١٤١	١٨٩ – ١٩٥	٢١ – ٢٣	١,٤٧١ – ١,٤٧٥
عباد الشمس Sun flower	١٢٥ – ١٣٦	١٨٨ – ١٩٤	١٦ – ٢٠	١,٤٧١ – ١,٤٧٥
الشاى Tea seed	٨٠ – ٩٠	١٨٨ – ١٩٦	١٣ – ١٨	١,٤٦٦ – ١,٤٦٩
التانج Tung	١٦٠ – ١٧٥	١٨٩ – ١٩٥	–	١,٥١٦ – ١ر٥٢٠
دهن لبن Butter fat	٢٦ – ٤٢	٢١٠ – ٢٣٣	٣٣ – ٣٨	١ر٤٥٣ – ١ر٤٥٦ (٤٠م)
دهن دجاج Chicken	٦٤ – ٧٦	١٩٤ – ٢٠٤	–	١ر٤٥٢ – ١ر٤٦٠
خنزير Lard	٥٢ – ٧٧	١٩٠ – ٢٠٢	٣٢ – ٤٣	١ر٤٥٩ – ١ر٤٦١
دهن بقر Tallow - beef	٤٠ – ٤٨	١٩٠ – ١٩٩	٤٠ – ٤٧	١,٤٥٠ – ١ر٤٥٨ (٤٠م)
دهن غنم Tallow - Mutton	٣٥ – ٤٦	١٩٢ – ١٩٧	٤٣ – ٤٨	–
اللوز Almond	٩٥ – ١٠٢	١٨٨ – ١٩٦	–	١ر٤٧٠ – ١,٤٧٣
المشمش Apricot	٩٨ – ١١٠	١٨٨ – ١٩٣	–	١ر٤٧١٥ – ١ر٤٧٢٥
الخوخ Peach	٩٣ – ١٠٥	١٨٩ – ١٩٢	–	١,٤٦٤٠ – ١ر٤٦٥٠

obeikandl.com

نقطة الانصهار Melting point

تستخدم نقطة الانصهار لتقييم المركبات النقيه حيث تنصهر إنصهارا كاملا – وفى حالة الزيوت والدهون فإن الوضع يختلف تماما لأنها تتكون من مخاليط من إسترات الجلسريدات الثلاثية والتى تختلف فى مقدار عدم تشبعها وأن حقيقة الامر هو أن الجلسريدات المشبعه تنصهر فى الجلسريدات غير المشبعه وقد يستخدم لفظ نقطة الذوبان Solubility point بدلا من نقطة الانصهار .

والطريقة الشائعة لتقدير نقطة الانصهار هى وضع عينه من الدهن فى أنبوبة شعريه ذات نهاية مغلقة ثم تحفظ فى مبرد لعدة ساعات على درجة حرارة ٥ – ١٠مْ حتى تتجمد تماما – تخرج الانبوبه من المبرد وتسخن ببطء فى حمام مائى حتى يصبح الدهن رائقا تماما وتسجل درجة الحرارة عند هذه الحالة .

معامل الانكسار Refractive index

تختلف قوة الانكسار لليبيدات بدرجة واضحة وهى تعتمد بدرجة كبيرة على مقدار عدم التشبع . فالاحماض الدهنية عالية عدم التشبع لها معامل إنكسار كبير – وعلى ذلك فان معامل الانكسار خاصية طبيعية تستخدم للتمييز بين أقسام الليبيدات المختلفة وهى أيضا مهمه فى تحليل الزبد . ويقدر معامل الانكسار عند درجة ٤٠مْ للزيوت والدهون – وتبعا للمواصفات القياسيه الانجليزية فانه يقدر معامل الانكسار على درجة ٢٠مْ فى حالة الزيوت ، ٤٠مْ فى حالة الدهون الصلبه . ويلاحظ أن رفع درجة الحرارة تقلل من قيمة معامل الانكسار وترتفع القيمه بخفض درجة الحرارة .

ويستخدم جهاز Abbe refractometer فى القياس حيث يمكن قراءة معامل الانكسار مباشرة عند وضع فيلم رقيق من سائل بين منشورين مصنوعينْ من الزجاج .

تركيب الجهاز

يتكون الجهاز من منشورين يوضع بينهما الزيت وتسخن بواسطة ماء ساخن وتتحرك على المحور الافقى ومقياس معامل الانكسار محفور على قطعة من المعدن على هيئة Sector الذى يتصل بتلسكوب . وعند ضبط العدسه العينيه المتصله بالتلسكوب فانه يظهر المجال الذى به خطين على هيئة علامه × .

وعند ضبط الجهاز فان المجال ينقسم إلى قسمين أحدهما للضوء والآخر للظل Shadow ويمكن زيادة مساحة قسم عن الأخر بواسطة مفتاح مركب على الجهة اليسرى للقائم بالقياس .

والخط الفاصل بين الضوء والظل يمكن رفعه لاعلى أو لاسفل على حسب رغبة القائم بالتحليل – ويظهر هذا الخط ملون خلال الضوء والذى ينكسر علويا Upwords خلال المنشور بواسطة مرآة عن طريق المواد الملونه أو فيلم السائل بين المنشورين – فاذا كان الخط ملونا فانه يجب إرجاعه مرة اخرى الى لون أبيض أو رمادى بتحريك مفتاح آخر باحتراس على يمين القائم بالقياس . وتحت هذه الظروف ووجود الفيلم على المنشور نو درجة الحرارة المطلوبه فان الخط الفاصل يتحرك إلى أعلى أو أسفل حتى يمر بنقطة التقاطع للخطوط الرفيعة على شكل × فى التلسكوب . وعند هذا الموضع تقرأ قيمة معامل الانكسار من على الـ Sector وتضبط حرارة المنشورين إلى درجة الحرارة المطلوبة (٤٠ م أو ٢٠ م) بواسطة إمرار تيار من الماء الساخن لفترة مناسبة للتأكد من الحصول على درجة الحرارة المطلوبة .

الطريقة :

١ – يفتح المنشور المتحرك ويوضع ١ – ٢ نقطة من الزيت أو الدهن على سطح المنشور الثابت يجب مراعاة عدم خدش أسطح المنشور ثم يغلق المنشور المتحرك .

٢ – يمرر تيار من الماء الساخن عن طريق حمام مائى حول المنشورين ويترك الزيت أو الدهن لفترة ٢ – ٣ دقائق حتى يأخذ درجة حرارة الماء الساخن .

٣ – يضبط مصدر الضوء ليضىء المجال البصرى عن طريق الذراع المتحرك للمنشورين حتى تظهر بوضوح الخطوط الرفيعة التى تحدد الخط الفاصل ثم يقرأ معامل الانكسار .

٤ – للحصول على تقديرات مضبوطة يفضل استخدام ضوء أحادى الموجات Monochromatic light ويعتبر ضوء الصوديوم الاصفر الذى له طول موجه ٥٨٩ مانومتر أكثر ملائمة – وإنه يمكن إستخدام الضوء العادى إلا أنه يصعب تحديد الخط الفاصل بين الجزء المظلم والمضىء للمجال .

طريقة الحساب :

١ – فى حالة إستخدام درجة حرارة أقل t_1 من درجة الحرارة القياسيه t تستخدم المعادلة التالية :

$$\eta t = \eta t_1 - (t - t_1) F$$

٢ – فى حالة إستخدام درجة حرارة t_1 أعلى من درجة الحرارة القياسية t تستخدم المعادلة التالى .

$$\eta t = \eta t_1 + (t_1 - t) F$$

حيث أن t = معامل الانكسار عند درجة ٢٠°م .

t = معامل الانكسار عند اى درجة حرارة .

F = معامل وهو يساوى ٠.٠٠٣٥ فى حالة الزيوت .

نقطة التعكير Turbidity point

تقدر درجة التعكير بتسخين الزيت مذابا فى مذيب مثل حامض الخليك أو كحول وفى معظم الحالات تذوب الزيوت فقط عند درجات الحرارة العالية – وعلى ذلك تسخن الزيوت حتى نحصل على مخلوط رائق ثم يسمح بالتبريد البطىء حتى تظهر عكارة دائمة نتيجة لانفصال الزيت وعند هذه الحالة تسجل درجة الحرارة والتى تعرف باسم نقطة التعكير .

الجواهر الكشافه :

١ – زيت لوز منخفض فى درجة الحموضة .

٢ – مخلوط كحولى .

يحضر مخلوط كحولى من حجوم متساوية من كحول إيثايل (٩٢٪) وكحول أمايل ثم يضاف ماء إلى المخلوط الكحولى ليعطى عكارة عند ٧٠°م – ويلاحظ أن كمية الماء التى تضاف هى حوالى ١١ر٪ لكل درجة حرارة لاعطاء نقطه التعكير .

٣ – تحضير الزيوت

أ – يضاف ٢ جم كبريتات صوديوم لامائية الى ٢٥ – ٣٠ سم^3 عينة زيت .

ب – يرج ثم تترك العينه لمدة ١/٢ ساعة ويرشح من خلال ورقة ترشيح عديدة الثنيات للحصول على مترشح رائق .

جـ – يقدر للزيت رقم الحموضة باستخدام وزنه ٥ – ١٠ جم .

الأجهزة : -

١ - ترمومتر قياسى .

٢ - أنابيب إختبار .

١٢.٥ × ١.٣ سم٣ ومدرجة الى ٢ ، ٤ سم٣ من قاع الأنبوبة بواسطة قلم ماس Diamond

٣ - محركات زجاجية .

٤ - كاسات سعة ٤٠٠ سم٣ .

طريقة العمل : -

١ - يسخن جزء من العينه الجافه فى أنبوبة اختبار بوضعها فى كأس مملوء لمنتصفه بماء مغلى لمدة ٥ دقائق .

٢ - يوضع ٢ سم٣ من العينة فى أنبوبة إختبار المدرجة ثم يضاف الخليط الكحولى حتى ٤ سم٣ .

٣ - تعلق الانبوبة فى كأس آخر يحتوى على ٢٠٠ سم٣ ماء ساخن .

٤ - يسخن الكأس تدريجيا مع التحريك حتى يصبح الخليط فى الانبوبة رائقا .

٥ - يلاحظ درجة حرارة الترمومتر ويستمر التسخين حتى تصبح ٥م فوق درجة الحرارة التى أدت إلى تكوين خليط رائق .

٦ - يرفع المحرك ويمنع التخسين ويترك الماء فى الكأس لتبرد .

٧ - تسجل درجة الحرارة التى تبدأ عندها ظهور العكارة .

٨ - يكرر هذا الاختبار باستعمال عينة زيت جديده ومخلوط كحولى - ويجب أن لا يزيد الفرق فى درجة الحرارة عن نصف درجة للتجربتين لعينة الزيت .

تتر Tetre

تعرف تتر لزيت أو دهن بأنه نقطة التصلب Solidifying point لخليط الاحماض الدهنية وتعتبر درجة حرارة تتر ذات قيمه فى التعرف على الزيوت والدهون وقياس مدى التقسيمه Hardness وفى هذه الطريقة تجرى عملية تصبن للزيوت ثم التحميض ثم يسمح بتبريد

obeikandl.com

الاحماض الدهنيه وعندما يبدأ الصلب فى الإنفصال ترتفع درجة الحرارة قليلا وهذا راجع إلى إنطلاق الحرارة الكامنه ثم تصل درجة الحرارة الى درجة عالية وهى ما يطلق عليها تتر .

طريقة العمل

١ – يسخن ١٩ – ٢٠ جم بوتاسا كاوية صلبه مع ٧٠ سم٣ جلسرول فى كأس معته ٤٠٠ سم٣ حتى تصل درجة الحرارة الى ١٥٠° م وفى أثناء تسخين السائق يقلب تدريجيا ثم يضاف ٥٠ سم٣ من الدهن المنصهر وتظل درجة الحرارة ١٤٥ – ١٥٠°م لمدة ١٥ دقيقه مع التقليب أثناء التسخين .

٢ – يبرد المحلول جزئيا ثم يصب فى كأس يحتوى على ٤٥٠ سم٣ ماء ساخن ثم يغسل المتبقى بواسطة ٥٠ سم٣ أو أكثر من ماء ساخن .

٣ – يضاف ٥٠ سم٣ حامض كبريتيك مخفف (١ حجم مركز + ٣ حجوم ماء) ثم يغلى حتى تنصهر طبقة الاحماض الدهنية العلوية وتصبح رائقة – ثم تهمل الطبقة المائيه – يضاف ٢٠٠ سم٣ ماء ساخن إلى الدورق ثم يهمل الماء وتكرر عملية الغسيل مرتين .

٤ – تنقل الاحماض الدهنية باحتراس على ورقه ترشيح ثم توضع فى دورق داخل فرن مسخن على درجة ١٠٠°م لمدة نصف ساعة – ثم تنقل الاحماض الدهنية إلى انبوبة إختبار كبيرة (٩ سم × ٣ سم) .

٥ – يعلق ترمومتر رأسيا وفى منتصف الانبوبة – يسمح للسائل داخل الانبوبة بان يبرد وعندما يبدأ فى التجمد يقلب بواسطة الترمومتر وأن التقليب يكون عدة مرات من الشمال الى اليمين ثم من اليمين الى الشمال – ثم يحرك بسرعة بواسطة مقلب بحيث لا يلمس جدار الانبوبة – يلاحظ إنخفاض فى درجة الحرارة فى البداية ثم تظل ثابته ثم ترتفع قبل أن تنخفض مرة ثانية .

٦ – ورقم تتر هو أعلى درجة بعد أن تظل درجة الحرارة ثابتة .

٧ – يعاد صهر الاحماض الدهنية ويعاد التقدير مرتين متتاليتين بحيث يكون هناك تطابق بين التقديرين المتتاليين وأن الفرق فى درجة الحرارة بينهما ٢ر٠°م .

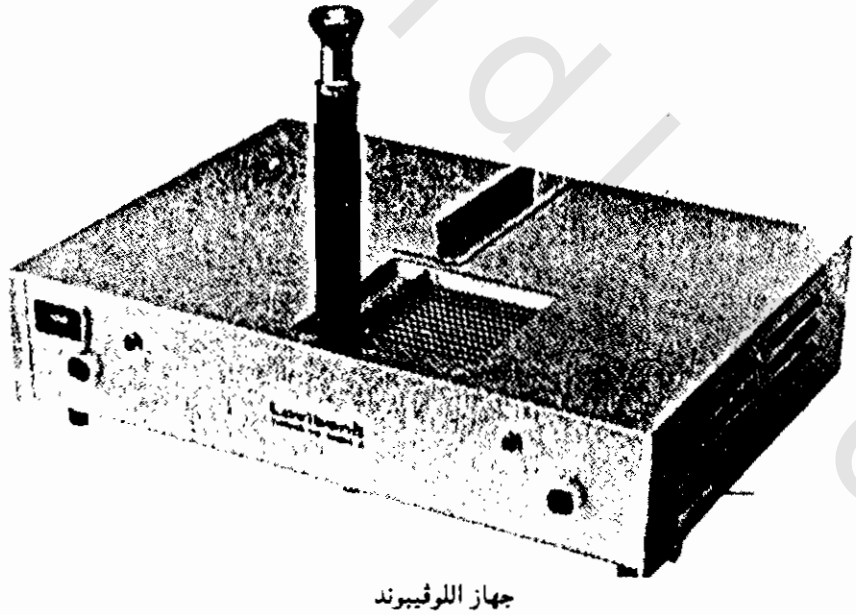
٨ – أرقام التتر لبعض الزيوت كما يلى : –

زيت فول سودانى ٣٠°م، زيت بذرة قطن ٣٣°م، زيت زيتون ٢٣°م، زيت بذرة الشاى ١٤°م.

اللون Colour

يعتبر قياس لون الزيت مؤشرا لجودته - ويتميز كل نوع من الزيوت بلون نوعى - وتوجد صبغات معينه فى زيوت تنفرد بها عن الزيوت الاخرى - ويلاحظ أن الوان هذه الزيوت تتأثر بعملية قصر اللون Bleaching - وكقاعدة عامة يفضل المستهلك سمن صناعى أبيض وزيوت ناصعه صفراء اللون الا فى حالة زيت الزيتون فلونه أخضر - ويرجع اللون الداكن للزيت الى أن الزيت الخام الذى صنع منه هذا الزيت ردىء الدرجة وأنه لم يكن قابلا للتبييض أو لقلة مادة التبييض - أو قد يتخلف من عملية التبييض الضعيفة صموغ وفوسفوليبيدات حيث تكسب الزيت لون قاتم أثناء عملية إزالة الرائحة . وكذلك عند إصابة البذور الزيتيه ببعض الفطريات أثناء التخزين (Farag et al, 1981) .

إن لون الزيت له أهمية كبيرة من الناحية التجارية حيث يفضل أن يكون لون الزيت الخام أصفر فاتح وتوجد وحدات units لتقدير اللون باستخدام جهاز Lovibond tintometer وهذه الوحدات عبارة عن مجموعة من زجاج ملون قياسى أو كمرجع وعلى أساسها تقارن لون الزيوت ويتكون مقياس اللون من ثلاثة أنواع من الزجاج وهى الاحمر - الاصفر - الازرق . وعادة تستخدم أرقام مناسبة من الزجاج الملون الاحمر والاصفر عند مقارنة لون الزيت - وأرقام وحدات الزجاج القياسى الملون الاحمر والاصفر هى :



جهاز اللوفيبوند

٠,١	٠,٢	٠,٣	٠,٤	٠,٥	٠,٦	٠,٧	٠,٨	٠,٩
١	٢	٢,٥	٣	٣,٥	٤	٥	٦	٧
٧,٦	٨	٩	١٠	١١	١٢	١٦	٢٠	

ويقارن مدى عمق لون الزيت عادة باستخدام الزجاج القياسى للمجاميع الثلاثة ويبدأ القياس باللون الاحمر ثم الاصفر ويليه الازرق أى تحتاج إلى توليفة من الزجاج القياسى لتقدير لون الزيت ويلاحظ أن القيم المذكوره تتدرج فى عمق اللون وأن قيمتها إضافية فمثلا يمكن الحصول على أربعة وحدات من اللون الأحمر باستخدام زجاج أحمر وحدته واحد أو استخدام نوعين من زجاج أحمر وحدة كل منها ½ وهكذا . والجهاز المستخدم اللوفيبوند Lovibond tintometer يتكون من عدسة عينية مركبه فوق أنبوبة التى توضع بدورها فى مكان يحتوى على الزجاج الملون – وتحمل النهاية السفلية من الانبوبة مرآتان مثبتتان على زاوية ٤٥ درجة لتعكس الضوء الى أنبوبه النظر من كلا من لون الزيت المراد قياسه ولون الزجاج القياسى وكلا اللونيين يظهرا بجانب بعضهما ويفصلهما خط شعرى – ويتحرك الزجاج الملون القياسى فى مقدمة نصف مجال الرؤية ويظهر للزيت المراد معرفة لونه فى النصف الاخر من المجال وعند تساوى الكثافة اللونية لكليهما فانه يمكن معرفة درجة لون الزيت من الوحدات على الزجاج الملون، ويدرج الزيت فى الاسواق الى أرقام ١ ، ٢ ، ٣ على حسب درجة التكرير عن طريق الحكم باللون .

وعادة يقارن لون الزيوت بجهاز Lovibond tintometer باستخدام خليه ١ بوصه أو ١/٤ ٥ بوصه – وتوجد طريقة بديلة تعتمد على قياس الامتصاص باستخدام جهاز الاسبكتروفوتومترمع رابع كلوريد الكربون كمذيب فى خلية البلانك (٥٠٠ – ٥ سم٣) عند طول الموجه التى يحدث عندها أقصى إمتصاص .

وفى بعض الزيوت التى تحتوى على الصبغة الخضراء النباتية (الكلوروفيل) فانه يمكن قياس الوانها عن طريق تقدير الامتصاص عند الاطوال الموجيه ٦٣٠ ، ٦٧٠ ، ٧١٠ نانومتر ويعبر عن الناتج بجزء فى المليون من الكلوروفيل .

عند إجراء التقدير يجب صهر الدهون وفى حالة الزيوت أو الدهون الغير شفافه Cloudy فيجب ترشيحها عند درجة حرارة لا تزيد عن ٦٠°م – وعند القياس يجب أن تكون درجة حرارة العينة مطابقة لدرجة حرارة المعمل أو لا تزيد عن ١٠°م فوق درجة الانصهار .

التعريف Definition

يقدر لون الزيت أو الدهن عن طريق المقارنه بزجاج له خواص معينه .

المدى التطبيقى Scope

يستخدم لكل أنواع الزيوت والدهون العادية بشرط أن تخلو العينة من العكارة .

الطريقة Method

١ – يجب أن تكون العينه رائقة تماما وفى حالة وجود عكارة لا بد من الترشيح .

٢ – تنظف أنبوبة القياس المطلوبة بمحلول رابع كلوريد الكربون وتجفف .

٣ – تملأ أنبوبة القياس (١ أو $\frac{١}{٤}$ ٥ بوصه) بالعينه حتى العلامة – تضبط درجة الحرارة (٢٢ ± ٢°م) فى حالة ما إذا كانت العينه غير سائلة تماما على درجة ٢٢°م فانه ترفع درجة الحرارة بحيث لا تزيد عن ١٠°م فوق درجة الانصهار الكاملة للعينه .

٤ – توضع أنبوبة القياس المحتوية على العينة فى الموضع المخصص لها فى جهاز اللوفيبوند وتوضع فى الجانب الآخر الشرائح الزجاجية القياسية اللازمه لمضاهاة لون العينه .

٥ – يعبر عن لون الزيت بوحدات اللوفيبوند أصفر وأحمر كما يلى : –

اللون مقاسا بأنبوبة القياس .... بوصة = مجموع شرائح اللون الاصفر + مجموع شرائح اللون الاحمر .

التحويل الضوئى Optical rotation

التعريف

التحويل النوعى أو قوة التحويل هو التحويل الزاوى لمستوى Angular rotation الضوء المستقطب بواسطة عمود سائل طوله ١٠ سم٣ .

ملاحظات عامه

١ – معظم الزيوت والدهون لها تحويل ضوئى قليل جدا ولكن زيت الخروع والزيوت التى تحتوى على حامض الشالموجريك لها معامل تحويل ضوئى عالى .

٢ – فى بعض الزيوت والدهون والتى تحتوى على كمية قليلة من الاستيرولات المختلفة تظهر معامل تحويل ضوئى واضح .

الجواهر الكشافه

كلوروفورم

الأجهزة

بولاريمتر Polarimeter

الطريقة

أولا : فى حالة الزيوت السائلة يوضع الزيت فى عمود ويحسب معامل التحويل الضوئى من المعادلة .

$$\propto = \frac{r}{l \times d}$$

حيث أن $\propto$ = معامل التحويل l = طول انبوبة القياس .

r = قراءة التحويل الضوئى .

d = كثافة السائل .

ثانيا : فى حالة المواد الصلبه مثل الدهون والاحماض الدهنيه تستخدم المعادله التاليه .

$$\propto = \frac{100.r}{lc}$$

حيث ان c = عدد جرامات الماده فى ١٠٠ سم^3 محلول .

ويجب عند تقدير التحويل الضوئى ذكر اسم المذيب المستخدم وايضا درجة الحرارة التى تم عندها القياس .

$$\propto = D_1^{20}$$

obeikandl.com

تقدير الاحماض الدهنيه الحره

Free fatty acids (Acid value)

التعريف Definition

تقدر هذه الطريقه الأحماض الدهنيه الحره الموجوده فى العينه .

المجال Scope

تستخدم هذه الطريقة فى الزيوت الخام والمكرره وكذلك الدهون الحيوانيه .

ويستخدم هذا الرقم فى معرفة الى أى مدى للجلسريدات فى الزيت حدث لها تحلل تحت تأثير إنزيم الليباز وهذا التحلل يزداد بالحرارة والضوء وعادة يصاحب التزنخ تكوين احماض دهنيه حره ويعطى هذا التقدير بصفة عامه دليل على صلاحية الزيوت للاكل .

الادوات Apparatus

عينات الزيوت – دورق مخروط سعة ٢٥٠ سم^{٣} .

الجواهر الكشافه Reagents

١ – كحول إيثايل (٩٥٪) ويجب معادلة حموضته عن طريق إضافة دليل فينولفثالين والمعايره بواسطة قلوى حتى الحصول على لون وردى فاتح وذلك قبل إستخدامه مباشرة.

٢ – محلول دليل فينولفثالين (١٪ فى ٩٥ ٪ كحول) .

٣ – محلول صودا كاويه معروفه العياريه .

الطريقه Procedure

١ – يجب أن تكون العينه متجانسه وسائلة تماما قبل الوزن .

٢ – يستخدم الجدول (٣) كدليل فى أخذ وزنة العينة .

مدى تركيز الاحماض الحرة (٪)	وزن العينه (جم)	حجم الكحول (سم)	قوه القلوى
صفر – ٠,٢	٥٦,٤ ± ٠,٢	٥٠	٠,١ ع
٠,٢ – ١	٢٨,٢ ± ٠,٢	٥٠	٠,١ ع
١ – ٣٠	٧,٠٥ ± ٠,٠٥	٧٥	٠,٢٥ ع
٣٠ – ٥٠	٧,٠٥ ± ٠,٠٥	١٠٠	٠,٢٥ ع – ١ ع
٥٠ – ١٠٠	٣,٥٢٥ ± ٠,٠٠١	١٠٠	١ ع

٣ – يضاف الحجم المخصص من الكحول الساخن والمتعادل ثم ٢ سم٣ من الدليل .

٤ – تعاير محتويات الدورق مع الرج الشديد حتى بداية ظهور لون وردى ويظل ثابتا لمدة ٣٠ ثانيه .

الحساب Calculation

تقدر النسبه المئوية للأحماض الدهنية الحره فى معظم حالات الدهون والزيوت على أساس حامض الاوليك – وفى حالات أخرى تنسب إلى الاحماض الدهنية الشائعة الانتشار فى العينه فمثلا تنسب النسبه المئوية للأحماض الدهنية الحره على أساس حامض اللوريك والباليتيك لكل من جوز الهند Coconut وزيت النخيل Palm oil على التوالى .

$$\text{الاحماض الدهنية الحره على أساس حامض الاوليك (٪)} = \frac{\text{حجم القلوى (سم}^3\text{)} \times \text{ع} \times ٢٨.٢}{\text{وزنه العينه}}$$

$$\text{الاحماض الدهنية محسوبة على أساس حامض اللوريك (٪)} = \frac{\text{حجم القلوى (سم}^3\text{)} \times \text{ع} \times ٢٠}{\text{وزنه العينه}}$$

$$\text{الاحماض الدهنية محسوبة على أساس حامض الباليتيك (٪)} = \frac{\text{حجم القلوى (سم}^3\text{)} \times \text{ع} \times ٢٥٫٦}{\text{وزنه العينه}}$$

وفى أغلب الاحوال يعبر عن الاحماض الدهنيه الحره بالاصطلاح رقم الحموضة بدلا من النسبه المئوية للأحماض الدهنية الحرة . ويعرف رقم الحموضه بانه عدد ملليجرامات البوتاسا الكاويه اللازمه لمعادله الاحماض الدهنية الحره فى ١ جم عينه . ولتحويل النسبه المئوية للأحماض الدهنيه الحره (محسوبه على أساس أوليك) إلى رقم الحموضه يضرب الرقم × ١.٩٩ .

ويمكن تقدير الاحماض الدهنية الحرة فى الزيوت النباتيه لونيا عن طريق رج مستخلص بنزين مع محلول خلات نحاس . حيث تتفاعل الاحماض الدهنيه مع أملاح النحاس وتعطى لون ازرق فى طبقه المذيب العضوى الذى يمكن قياسه عند طول موجه ٦٤٠ – ٦٩٠ nm ثم مقارنه النتائج باستعمال محاليل محتويه على كميات معروفه من حامض أوليك .

رقم التصبن Saponification number

التعريف Definition

هو عدد ملليجرامات البوتاسا الكاويه اللازمه لتصبن ١ جم من العينه .

يتكون الصابون Soap اثناء عملية التصبن فمثلا :

$$C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3 + 3\ KOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + C_{17}H_{35}COOK$$

Stearin glycerol Pot. stearate

وتحتاج إسترات الاحماض الدهنية ذات الوزن الجزىء المنخفض إلى كمية كبيرة من القلوى للتصبن وعلى ذلك توجد علاقه عكسية ما بين رقم التصبن ومتوسط الاوزان الجزئية للاحماض الدهنية فى الجلسريدات ، ولا يعتبر رقم التصبن له قيمه تشخيصيه فى التعرف على الزيوت بالمقارنه مع الرقم اليودى خاصة فى حالة الزيوت التى لها قيم متقاربه مثل مجموعة زيت الزيتون (رقم التصبن ١٨٨ - ١٩٦) - ويعتبر رقم التصبن له أهميه خاصة فى الكشف عن وجود زيت جوز الهند (رقم التصبن ٢٢٥) ، لب زيت النخيل (رقم التصبن ٢٤٧) ، دهن الزبد (رقم التصبن ٢٢٥) وهى التى تحتوى على نسبة عاليه من الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة . ومن المعروف أن زيت البرافين يعطى نتيجة سالبه مع رقم التصبن وبالتالى يمكن الكشف عنه وتقدير كميته إذا وجد كمادة يغش بها .

الجوهر الكشاف Reagent

محلول بوتاسا كاويه كحوليه

أ - يوضع ٢ر١ لتر كحول فى دورق ويضاف اليه ١٠ جم بوتاسا كاويه + ٦ جم مسحوق أو ورق الومنيوم) ويسخن تحت مكثف عاكس لمدة نصف ساعة يقطر الكحول ويهمل ٥٠ سم٣ الأولى .

ب - يذاب ٤٠ جم بوتاسا كاويه فى اللتر من الكحول .

الطريقة Procedure

١ - يوزن بالضبط حوالى ٥ جم من العينه المتجانسه فى دورق مخروطى ٢٥٠ سم٣

٢ - يضاف بالماصة ٥٠ سم٣ محلول بوتاسا كاويه كحوليه إلى الدورق - ويجب أن يسمح بالتنقيط للجزء المتبقى من محلول البوتاسا الكاويه الكحوليه حتى وقت محدد .

٣ – يسخن الدورق بعد تركيب مكثف هوائى ويغلى محتويات الدورق حتى تمام عملية التصبن (نصف ساعة) .

٤ – يبرد الدورق وتعاير محتوياته بواسطة حامض HCI (٥ر٠ع) باستخدام دليل الفينولفيثالين.

٥ – يجرى عمل بلانك فى نفس الوقت مع العينه باستخدام نفس الماصة التى أضيف بها الجوهر الكشاف والتنقيط بنفس المده التى استخدمت فى العينه .

الحساب Calculation

$$\text{رقم التصبن} = \frac{(\text{أ} - \text{ب}) \times ٢٨.٠٥}{\text{وزن العينه (جم)}}$$

حيث :

أ = حجم الحامض بالسم٣ (٥ر٠ع) اللازم لمعايرة البلانك .

ب = حجم الحامض بالسم٣ (٥ر٠ع) اللازم لمعايرة العينة .

الرقم اليودى Iodine value

التعريف Definition

يدل الرقم اليودى على مقدار عدم التشبع للدهون والزيوت ويعبر عنه بعدد جرامات اليود التى تمتص بواسطة ١٠٠ جم عينه .

تطبيقاته Scope

يستخدم لجميع الدهون والزيوت الطبيعية التى لا تحتوى على نظام غير مشبع متبادل Conjugated ويرتبط اليود بكميات معينه من الجلسريدات التى تحتوى على أحماض دهنيه غير مشبعة وبالتالى فان الرقم اليودى هو مقياس لمقدار عدم التشبع- وهذا الرقم قيمة ثابته لزيت أو لدهن معين ولكن قيمة الرقم تعتمد بنوع خاص على الطريقة المستخدمه – ومن المعروف أن الزيوت تقسم إلى أقسام (دهون حيوانيه – زيوت غير قابلة للجفاف – زيوت نصف جافه – زيوت جافه) تبعا للرقم اليودى وعلى ذلك يستخدم هذا الرقم فى التعرف على المكان المناسب فى التقسيم المذكور الذى يوضع فيه الزيت والجدير بالذكر أن الدهون التى تحتوى على كمية قليلة من أحماض دهنية غير مشبعه ولها أرقام يوديه منخفضه تكون صلبه على درجة حرارة

obeikandl.com

الغرفه وعلى العكس فان الزيوت التى تحتوى على كمية كبيرة من أحماض دهنية غير مشبعه تكون سائله – وهذا يدل على وجود علاقة ما بين درجات الانصهار والارقام اليودية . وأيضا يجب التنويه بصفه عامه على أنه فى حالة إرتفاع مقدار عدم التشبع فان الزيت أو الدهن تزداد قابليته للتزنخ عن طريق الاكسدة .

وتعتبر طريقة الرقم اليودى وسيله إرشاديه لتتبع عملية الهدرجه . والجدير بالذكر أنه يوجد إرتباط بين قيمة الرقم اليودى ومتوسط عدد الروابط الزوجية فى عينة الزيت أو الدهن ولا توجد علاقة بين قيمة الرقم اليودى وتوزيع هذه الروابط الزوجيه بين الاحماض الدهنية غير المشبعة بالعينه وبذلك لا يمكن عن طريق الرقم اليودى معرفة نوعية الاحماض الدهنية غير المشبعة .

الأدوات Apparatus

١ – دوارق مخروطية بغطاء مصنفر (٥٠٠ سم^{٣}) .

٢ – دورق معيارى (١٠٠٠ سم^{٣})

٣ – ماصات (٢٠ سم – ٢٥ سم^{٣})

الجواهر الكشافة Reagents

١ – حامض خليك ثلجى نقى .

يجب عند تخفيف ٢ سم٣ من الحامض بواسطة ١٠ سم٣ ماء مقطر واضافة ١ . ٠سم٣ برمنجنات بوتاسيوم ١ . ٠ ع ألا يختفى اللون الوردى فى خلال ساعتان .

٢ – يوديد بوتاسيوم .

٣ – غاز الكلور .

يحضر باضافة حامض HCI (كثافة ١.١٩) نقطه نقطه على برمنجنات بوتاسيوم أو على خليط من برمنجنات البوتاسيوم وثانى اكسيد المنجنيز – يمرر غاز الكلور المتصاعد خلال أنبوبة زجاجية تحتوى على حامض كبريتيك كثافته ١.٨٤ ثم خلال محلول اليود .

٤ – رابع كلوريد الكربون .

٥ – حامض هيدروكلوريك كثافه ١.١٩ .

٦ – نشا ذائب.

يحضر بعمل عجينة Paste من إضافة كمية قليله من ماء مقطر بارد الى ١ جم نشا .

obeikandl.com

يضاف ٢٠٠ سم٣ ماء يغلي مع التحريك - وللتأكد من حساسية محلول النشا يوضع ٥سم٣ من المحلول السابق تحضيره الي ١٠٠ سم٣ ماء ثم يضاف ٠٥ر سم٣ محلول يود ٠.١ ع ويجب أن يختفي اللون الأزرق الغامق عند اضافة ٠.٠٥ سم٣ من محلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠.١ ع .

٧ - ثاني كرومات البوتاسيوم .

يجب أن تكون مطحونه جيدا ومجففه علي درجة ١١٠°م حتي ثبات الوزن قبل الاستخدام.

٨ - ثيوكبريتات الصوديوم .

٩ - يود .

١٠ - حامض كبريتيك كثافته ١ر٨٤ .

المحاليل Solutions

١ - محلول يوديد البوتاسيوم .

يذاب ١٥٠ جم في ماء مقطر ثم يكمل الحجم الي لتر .

٢ - محلول نشا .

تحضر عجينة متجانسة من ١٠ جم نشا ذائب في ماء مقطر بارد . ثم يضاف مع التحريك ١ لتر ماء مقطر يغلي ثم يبرد . يمكن إضافة حامض ساليسيليك (١.٢٥ جم / لتر) كمادة حافظة - واذا كان المطلوب حفظ محلول النشا لفترة طويلة فيجب وضعه في الثلاجه علي درجة حرارة ٤ - ١٠°م - وفي حالة عدم تحديد نقطة نهاية التفاعل بالمعايره من تحول اللون من الازرق إلي عديم اللون يجب يحضر حديثا محلول النشا .

٣ - محلول قياسى من ثاني كرومات البوتاسيوم (٠.١ ع) .

يذاب ٤.٩٠٣٥ جم من ثاني كرومات البوتاسيوم الناعم والمجفف في ماء مقطر ثم يكمل الحجم الي لتر باستخدام دورق معياري .

٤ - محلول ثيوكبريتات الصوديوم (٠.١ ع) .

يذاب ٢٤.٨ جم ثيوكبريتات صوديوم في ماء مقطر ويكمل الحجم الي لتر - ولمعرفة قوة

obeikandl.com

محلول ثيوكبريتات الصوديوم يوضع ٢٥سم٣ من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم في دورق مخروطي ثم يضاف ٥ سم٣ حامض HCI و ١٠ سم٣ محلول يوديد بوتاسيوم ثم ترج محتويات الدورق وتترك لمدة ٥ دقائق ويضاف ١٠٠ سم٣ ماء مقطر – يعاير بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم مع الرج المستمر حتي يكاد أن يختفي اللون الأصفر – يضاف ١ – ٢ سم٣ محلول النشا ثم تكمل عملية المعايرة باضافة ببطءمن محلول الثيوكبريتات حتي يكاد يختفي اللون الازرق ثم تحسب عياريه محلول الثيوكبريتات .

عيارية محلول الثيوكبريتات = ٢.٥ ÷ حجم الثيوكبريتات المطلوب في المعايره (سم) .

٥ – محلول ويجز Wijs

يذاب ١٣ جم من اليود في واحد لتر حامض خليك ثلجي ويمكن التسخين البسيط لاسراع الذوبان ثم التبريد – يؤخذ ١٠٠ – ٢٠٠ سم٣ من هذا المحلول البسيط لاستخدامه فيما بعد – يمرر تيار من غاز الكلور في محلول اليود الباقي حتي عند أخذ كمية منه ومعايرته بالثيوكبريتات يعطي نصف الحجم من الثيوكبريتات عند معايرة كمية مساويه له من محلول اليود الأصلي – يلاحظ ظهور لون مميز لمحلول اليود عند إمرار الكلور حتي الوقت اللازم للحصول علي محلول ويجز .

الطريقة Procedure

١ – تصهر العينه إذا كانت غير سائله تماما ثم ترشح خلال ورقه ترشيح للتخلص من الشوائب وآثار الرطوبه .

ملحوظه : يجب أن تكون العينات جافة تماما وجميع الزجاجيات نظيفة وجافة .

٢ – تؤخذ وزنه بالضبط من العينه في دورق ٥٠٠ سم٣ ذي غطاء مصنفر سبق إضافه إليه ٢٠ سم٣ من محلول رابع كلوريد الكربون – يجب أن تكون وزنه العينه مناسبه بحيث يجب أن تكون هناك كميه زائدة من محلول ويجز تعادل من ٥٠ – ٦٠٪ من الكمية المضافة أي ١٠٠ – ١٥٠٪ من الكمية الممتصه بواسطة العينه – والجدول (٤) عباره عن دليل لأخذ وزن العينه .

جدول(٤)

الرقم اليودي	وزنة العينة (جم)		دقة الوزن (جم)
	١٠٠٪ زيادة	١٥٠٪ زيادة	
	من الجوهر	من الجوهر	
أقل من ٣	١٠	١٠	٠,٠٠١
٣	٨,٥٧٦	٨,٤٦١٣	٠,٠٠٥
٥	٦,٤٣٦	٥,٠٧٧٠	٠,٠٠٠٥
١٠	٣,١٧٣٠	٢,٥٣٨٤	٠,٠٠٠٢
٢٠	١,٥٨٦٥	٠,٨٤٦١	٠,٠٠٠٢
٤٠	٠,٧٩٣٥	٠,٦٣٤٦	٠,٠٠٠٢
٦٠	٠,٥٢٨٨	٠,٤٢٣١	٠,٠٠٠٢
٨٠	٠,٣٩٦٦	٠,٣١٧٣	٠,٠٠٠١
١٠٠	٠,٣١٧٣	٠,٢٥٣٨	٠,٠٠٠١
١٢٠	٠,٢٦٤٤	٠,٢١١٥	٠,٠٠٠١
١٤٠	٠,٢٢٦٦	٠,١٨١٣	٠,٠٠٠١
١٦٠	٠,١٩٨٣	٠,١٥٨٧	٠,٠٠٠١
١٨٠	٠,١٧٦٢	٠,١٤١٠	٠,٠٠٠١
٢٠٠	٠,١٥٨٦	٠,١٢٦٩	٠,٠٠٠١

obeikandl.com

٣ – يضاف ٢٥ سم٣ من محلول ويجز بالماصه إلي الدورق المحتوي علي العينه ثم ترج محتويات الدورق حركه مروحيه للتأكد من تمام المزج .

٤ – يجري عمل علي الأقل ٢ بلانك في نفس الوقت مع العينات .

٥ – تخزن الدوارق في مكان مظلم لمدة نصف ساعه علي درجة ٢٥° م ± ٥° م .

٦ – تخرج الدوارق من الظلام ويضاف ٢٠ سم٣ من محلول يوديد بوتاسيوم يتبعها إضافة ١٠٠ سم٣ ماء مقطر .

٧ – تعاير محتويات الدورق بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم علي أن تكون الاضافة تدريجية مع الرج الشديد . تستمر عملية المعايره حتي يكاد أن يختفي اللون الأصفر – يضاف ١ – ٢ سم٣ دليل النشا وتكمل عملية المعايره حتي إختفاء اللون الأزرق .

الحساب Calculation

$$\text{الرقم اليودي} = \frac{(\text{ب} - \text{أ}) \times \text{ع} \times ١٢,٦٩}{\text{وزن العينه}}$$

حيث :

ب = معايرة البلانك أ = معايرة العينة

ع = عيارية محلول الثيوكبريتات .

يمكن معرفة الرقم اليودي بطريقة اخري وهي تعتمد علي معرفة نوعية وكمية الاحماض الدهنية بواسطة جهاز التحليل الكروماتوجرافي الغازي ثم إستخدام المعادلة التالية :–

الرقم اليودي = ١ (٪ للاحماض الدهنية أحادية عدم التشبع/١٠٠) + ٢ (٪للاحماض الدهنية ثنائية عدم التشبع/ ١٠٠) + ٣ (٪ للاحماض الدهنية ثلاثية عدم التشبع / ١٠٠)

رقم الايدروكسيل Hydroxyl value

التعريف Definition

يعرف رقم الايدروكسيل بانه عدد ملليجرامات البوتاسا الكاويه التي تكافيء المحتوي الايدروكسيلي في ١ جم عينه .

obeikandl.com

المجال Scope

تستخدم هذه الطريقة في الزيوت ومشتقاتها مثل الأحماض الكحوليه – الجلسريدات الأحادية والثنائية .

تجري عملية الاستلة بواسطة أندريد حامض الخليك في البيريدين ثم تحلل الكمية الزائدة من الاندريد بالغليان مع الماء وبعد الحصول علي محلول متجانس باضافة كحول بيوتايل عادي – تعاير الحموضه بواسطة صودا كاويه كحوليه . وتقدر كمية أندريد حامض الخليك اللازمه في عملية الاستله بان يجري التقدير بدون عينه – ويجري نفس التقدير باستعمال البيريدين بدون أندريد حامض الخليك لتعيين كميه الاحماض الدهنيه الحره في العينه .

الجواهر الكشافه Reagents

١ – بيريدين معاد تقطيره عند درجة ١١٤ – ١١٥°م .

٢ – أندريد حامض الخليك .

٣ – الجوهر الكشاف بيريدين – أندريد حامض الخليك .

يحضر بخلط ٣ حجوم من البيريدين مع حجم واحد من أندريد حامض الخليك قبل الاستعمال مباشرة .

٤ – كحول البيوتايل : يجب معادلته بواسطة محلول بوتاسا كاويه ٠.٥ ع في وجود دليل فينولفيثالين حتي اللون الوردي .

٥ – محلول قياس كحولي من البوتاسا الكاويه (٠.٥ ع) .

الطريقة Procedure

١ – يستخدم الجدول (٥) كدليل في أخذ وزنة العينه .

رقم الايدروكسيل	وزن العينه (جم)
صفر – ٢٠	١٠ ± ٠.١
٢٠ – ٥٠	٥
٥٠ – ١٠٠	٣
١٠٠ – ٢٠٠	٢

obeikandl.com

تؤخذ وزنة العينه (٩ - ١٠ جم) في دورق آخر لتقدير الحموضه .

٢ - يضاف بالماصه ٥ سم٣ من الجوهر الكشاف إلي دورق العينه التي تجري لها عمليه أسئلة Acetylation ففي حالة العينات التي لها أرقام إيدروكسيل في حدود صفر - ٢٠ يضاف كمية أخري من البيريدين (٥ سم٣) ثم تخلط مكونات الدورق بحركه مروحيه .

٣ - يضاف بالماصه ٥ سم٣ من الجوهر الكشاف إلي دورق آخر كبلانك للجواهر الكشافه.

٤ - توضع الدوارق داخل حمام مائى يغلي وتسخن تحت مكثف عاكس لمدة ساعة .

٥ - يضاف ١٠ سم٣ ماء من خلال المكثف وتسخن الدوارق مره أخري لمدة ١٠ دقائق .

٦ - تترك الدوارق لتبرد ثم تزال المكثفات ويضاف ٢٥ سم٣ من كحول البيوتايل العادي علي أن تضاف نصف الكميه من خلال المكثف قبل إزالته ثم تغسل فوهة وجوانب الدورق بالكميه الباقيه من الكحول .

٧ - يضاف ١ سم٣ من دليل الفينولفيثالين ثم تعاير محتويات الدورق حتي اللون الوردي باستخدام بوتاسا كاويه كحوليه (٥ر٠ ع) .

٨ - يضاف ١٠ سم٣ من البيريدين المتعادل إلي العينه التي يجري لها تقدير الحموضة - ثم اسم٣ من دليل الفينولفيثالين وتعاير محتويات الدورق حتي اللون الوردي باستخدام بوتاسا كاويه كحوليه (٥ . ٠ ع) .

الحساب Calculation

$$\text{رقم الايدروكسيل} = \frac{\{ أ + (ب \times \frac{جـ}{د}) - هـ \} \times ع \times ٥٦,١}{\text{وزن العينه}}$$

حيث :

أ = حجم القلوي (سم٣) المستخدم لمعايرة الجوهر الكشاف .

ب - وزن العينة (جم) المستخدمة في عملية الأستلة .

جـ = حجم القلوي (سم٣) المستخدم في معايرة الحموضه .

د = وزن العينه (جم) المستخدم في تقدير الحموضه .

هـ = حجم القلوي اللازم في عملية الأستلة .

obeikandi.com

ثانيا : الخصائص المميزة التي تستخدم للتعرف علي زيوت ودهون معينه : -

جدول(٦)

الزيت أو الدهن		الخاصية المميزة Specific characteristic	
زيت بذرة القطن	Cottonseed	اختبار هالفن	Halphen
زيت السمسم	Sesame	اختبار ڤيلافيشيا	Villavecchia
زيت الفول السوداني	Peanut	اختبار بيللير	Bellier
زيت بذر الشاي	Teaseed	اختبار معدل للبيرمان – بيرخارد	Libermann - Burchard
زيت كابوك	Kapok	اختبار بسون	Besson
زيت جوز الهند	Coconut	رقم التصبن مرتفع مع إحتوائه علي حامض لوريك	
الزيوت البحرية	Marine	إرتفاع تركيز الاسكوالين – إختبار البروميد الغير ذائب	
الزبد النباتي	Vegetative butter	اختبارات البلوره .	
زيت التانج	Tung	يحتوي علي أحماض دهنيه غير مشبعه متبادله Conjugated	
دهن اللبن	Butter fat	تحتوي علي حامض بيوتريك وأحماض دهنية اخري ذات وزن جزئى منخفض	
دهون حيوانية	Animal fats	تحتوي علي كولستيرول	
دهن البقر وزيوت نباتية مهدرجة في دهن الخنزير		اختبار بومر	Boemer
زيوت نباتيه في دهون حيوانية أخري		تقدير درجة الانصهار للاستيرولات	
زيت زيتون	Olive	يحتوي علي إسكوالين .	
زيت خروع .	Castor	اختبارات الذوبان – إرتفاع اللزوجة – إرتفاع تركيز مجاميع الايدروكسيل .	

الاختبارات الخاصة المميزه للزيوت

Special tests for individual oils

ا - الكشف عن زيت الفول السوداني Peanut (Arachis) oil

تعتمد طريقة الكشف عنه علي فصل حامض الاراشيديك Arachidic من الجلسريدات الموجوده في زيت الفول السوداني . ويعتمد إختبار بلبير Bellier لزيت الفول علي عدم النوبان النسبي لحامض الاراشيديك في ٧٠٪ كحول عند المقارنه بالاحماض إستياريك وباليتيك .

طريقة العمل :

أ - يغلي ١ سم٣ من الزيت مع ٥ سم٣ بوتاسا كحولية ٥ر١ مول (٤١٦ر٨٪ بوتاسا كاويه في ٩٥٪ كحول) في دورق صغير تحت مكثف عاكس لمدة ١٠ دقائق .

ب - يضاف ٥٠ سم٣ كحول (٧٠٪ - حجم / حجم) و ٨ . ٠ سم٣ حامض هيدروكلوريك (كثافته ١٦ . ١) ثم يسخن لنوبان أي راسب يتكون .

جـ - يبرد مع الرج المستمر بواسطة ترمومتر في السائل بحيث تنخفض درجة الحرارة بمعدل ١°م/ دقيقة ثم تسجل درجة الحرارة التي عندها يبدأ ظهور العكارة .

د - أرقام العكاره Clouding Point للزيوت المختلفه هي :

زيت الفول السوداني ٣٩ - ٤٠°م

زيت السمسم ١٥°م

زيت الذرة ٧ - ١٤°م

زيت الذرة ٧ - ١٤°م

زيت بذرة الشاي ٣ - ٩°م

زيت المشمش - ٤°م الي - ٨°م

زيت الشلجم ٥ . ٢٢°م

زيت بذرة القطن ١٣°م

زيت الزيتون ٦ - ٩°م

زيت اللوز - ١°م الي + ا°م

obeikandl.com

٢ -- اختبار هالفن Halphen لزيت بذرة القطن Cottonseed :

جوهر كشاف هالفن :

تخلط حجوم متساوية من كحول أمايل ١٪ (وزن / حجم) مع محلول من كبريت مترسب في ثاني كبريتيد الكربون .

طرقة العمل :

أ – يمزج ٢.٥ سم ٣ من الزيت أو الدهن المنصهر مع ٢.٥ سم٣ من الجوهر الكشاف في زجاجة ذات غطاء له قلاووظ .

ب – يوضع الغطاء غير محكم القفل ويسخن علي حمام مائى يغلى لمدة ربع ساعه .

جـ – في حالة وجود ٢٪ أو أعلي من زيت بذرة القطن يتكون لون وردي نتيجة لوجود أحماض Cyclo - propenoid وأن الكثافه اللونيه للمحلول تتناسب طرديا مع كمية زيت بذرة القطن .

د – يلاحظ أن الكثافه اللونيه تقل عند التسخين علي درجة حرارة مرتفعه ولا يظهر لون في حالة الزيت الذي يسخن علي درجة ٢٢٥°م أو أعلي – كما أن عملية الهدرجة الكاملة أو الجزئية تكسر Destroy الاجسام الكروموجينيه معتمدا علي درجة المعاملة.

٣ - اختبار باودوين Baudouin لزيت السمسم Sesame :

أ – يرج ٢ سم٣ زيت أو دهن منصهر مع ١ سم٣ حامض هيدروكلوريك مركز المحتوي علي ١٪ (وزن / حجم) سكر سكروز ويترك جانبا لمدة ٥ دقائق .

ب – يظهر لون أحمر في الطبقة السفلية في حالة وجود ١٪ أو اكثر من زيت السمسم وذلك يرجع إلي وجود ماده السيسامولين Sesamoline(جليكوسيد) والسيسامين Sesamine (معقد من إثيرات حلقية) .

جـ – تعطي عديد من الزيوت لون بني مع هذا الاختبار – كما أن الزبده ودهن الخنزير الناتجه من حيوانات مغذاه علي كسب Cake السمسم تعطي لون قرمزي خفيف وهناك أنواع معينه من زيوت الزيتون الناتجه من شمال أفريقيا تعطي نتيجة إيجابيه مع الاختبار ولذلك يجري الاختبار التالي المعدل :

يرج ٥ سم ٣ زيت في دورق مع ٥ سم٣ مخلوط من ٩ : ١ (حجم / حجم) كحول إيثايل (٩٠٪ حجم / حجم) وأمونيا ٨٨ . ٠ ويسخن الخليط علي حمام مائى حتي يتم التخلص من الكحول والامونيا . ثم يجري إختبار باوبوين علي الناتج ويلاحظ أن زيت الزيتون الحقيقي Genuine يعطي نتيجة سالبه مع الاختبار .

وهناك إختبار آخر للسمسم يسمي اختبار فيللافيشيا .

إختبار فيللافيشيا Villavecchia :

- يخلط ١٠ سم٣ زيت أو دهن سائل مع حجم مساو من حامض هيدروكلوريك مركز في أنبوبة إختبار .
- يضاف ١ . ٠ سم٣ من مخلوط يتكون من ٢ سم٣ فيرفيرال و ١٠٠ سم٣ كحول (٩٥٪).
- يرج جيدا لمدة ١٥ ثانية ويترك جانبا حتي ينكسر المستحلب ويلاحظ اللون المتكون في الطبقه السفليه بسرعه .
- في حالة عدم ظهور لون قرمزي في هذا الاختبار يكون سالبا أما إذا ظهر أي لون قرمزي في الطبقه السفليه يضاف ١٠ سم٣ ماء مقطر ويرج مرة ثانية ويلاحظ اللون بسرعة عند إنفصال الطبقات فاذا ظل اللون فهذا يدل علي عدم وجود زيت السمسم وإذا اختفي اللون فهذا يدل علي وجود زيت السمسم .
- ينطبق هذا التفاعل علي الزيوت المهدرجه وغير المهدرجة ولكن ليس بنفس درجة الحساسيه ويمكن أن تزداد حساسيه التفاعل بزيادة كمية الجوهر الكشاف إلي ١ سم٣ وهذا يؤدي إلي إسراع معدل تكوين اللون وكذلك إسراع تكوين كميات من الوان غير مميزة وبالتالي يجعل عملية المقارنه أكثر صعوبة .

٤ - اختبار فيتلسون Fitelson لزيت بذرة الشاي Teaseed :

أ - يخلط كل من ٨ . ٠ سم٣ أندريد حامض الخليك و ١ . ٥ سم٣ كلوروفورم و ٢ . ٠ سم٣ حامض كبريتيك مركز (كثافة ١ . ٨٢) في أنبوبة إختبار ثم يبرد في ماء مثلج .

ب - يضاف حوالي ٢٢ . ٠ جم (٧ نقط) من الزيت - يبرد مرة ثانية ويرج .

جـ - إذا كان السائل معكر Cloudy يضاف أندريد حامض الخليك نقطه نقطه مع الرج بعد كل إضافه حتي يصير السائل رائقا وتوضع الانبوبة في ماء مثلج لمدة ٥ دقائق.

د – يعطي زيت الشاي لون اخضر غامق من الضوء الساقط ولون بني من الضوء النافذ ويعطي زيت الزيتون لون أخضر في كلتا الحالتين .

هـ – عند إضافة ١٠ سم٣ إثير جاف مع الرج وقلب الانبوبة ثم إعادتها يعطي زيت بذرة الشاي لون بني الذي يتغير إلي اللون الاحمر في خلال دقيقه ثم يختفي – في حالة زيت الزيتون فانه يعطي في البداية لون أخضر الذي يتحول تدريجيا الي اللون البني – وهناك بعض أنواع من زيت الزيتون التونسي يعطي لون قرمزي فاتح كمرحله إنتقاليه .

والمركب المسئول عن إختبار فيتلسون يرجع إلي وجود تربين كحولي Butyro spermol.

٥ – اختبار بيبر Bieber للكشف عن زيت لب اللوز Kernel almond :

أ – يخلط اجزاء متساوية في الوزن باحتراس مع التبريد كلا من الماء وحامض كبريتيك مركز وحامض نيتريك مدخن (كثافه ١,٤٥) .

ب – يرج ٥ سم٣ من زيت اللوز بشده مع ١ سم٣ من مخلوط الاحماض وتترك لمدة ١٥ دقيقة في حالة وجود زيت المشمش أو الخوخ فان المخلوط المبيض Whitish المتكون يعطي لون قرمزي وزيت اللوز الحقيقي يعطي فقط لون بني خفيف .

٦ – الكشف عن زيت الشلجم Rape :

يعتمد إختبار تورتللي – فورتيني Tortelli & Fortini للكشف عن زيت الشلجم علي وجود حوالي ٥٠٪ حامض إيروسيك بالزيت – الملح الرصاصي لهذا الحامض غير المشبع يذوب جزئيا في الاثير في حين أن الملح الرصاص للاوليات تذوب بسهوله في الاثير .

طريقة العمل :

أ – تجري عملية تصبن باضافة ٥٠ سم٣ بوتاسا كحولية (١٢٪ بوتاسا في ٩٠٪ كحول الي ٢٠ جم زيت ثم التسخين تحت مكثف عاكس لمدة نصف ساعه – يعادل ناتج التصبن بواسطة ١٠٪ حامض خليك في وجود دليل فينولفيثالين .

ب – يصب Pour المحلول المتعادل إلي ٣٠٠ سم٣ ماء يغلي يحتوي علي ٢٠ جم خلات رصاص ثم يبرد المحلول مع الرج الدوراني بحيث يلصق الصابون علي جوانب الكأس – ثم يهمل السائل ويغسل الراسب الصابون الرصاصي ثلاث مرات كل مرة بـ ٢٠٠ سم٣ ماء ساخن (٦٠ – ٧٠° م) قبل التجفيف بواسطة ورقة ترشيح .

obeikandl.com

جـ - يرج الصابون الجاف مع ٨٥ سم٣ إثير ويغلي تحت مكثف عاكس لمدة نصف ساعه ثم يبرد الدورق ويقفل ويترك بالضبط لمدة ١ ساعه عند درجة ١٥ م .

د - يرشح المحلول إلي قمع فصل مع تغطيته لمنع الفقد عن طريق البخر - يعامل الراسب بواسطة ٤٠ سم٣ إثير ويبرد مرة أخري لمدة ١ ساعه ويرشح الي قمع الفصل.

هـ - تنفرد الأحماض الدهنية من مخلوط الاثير للصابون الرصاصي باضافة ١٥٠ سم٣ من ١٠٪ حامض هيدروكلوريك ثم تغسل طبقة الاثير مرتين كل مرة بواسطة ١٠٠ سم٣ من الماء - ثم يبخر الاثير عند درجة حرارة منخفضه (يفضل التبخير التلقائي) في دورق جاف .

و - تذاب الاحماض السائله في ٤٠ سم٣ من كحول ٩٥٪ ثم تضاف كمية زائدة قليلا من محلول مشبع لكربونات الصوديوم حتي تبدأ كربونات الصوديوم في الانفصال . يجري تقطير للكحول ويجفف الصابون الصوديومي المتبقي في مجفف تحت تفريغ لمدة ٤٨ ساعه - يسخن مع ٥٠ سم٣ كحول مطلق ثم يرشح بسرعة - يعامل المتبقي مرة أخري بالكحول المطلق حتي تنوب كل كمية الصابون - يبخر الصابون الكحولي ويجفف فوق حامض كبريتيك .

يذاب ٠.٥ جم من الصابون الجاف بالتسخين مع ٢٠ سم٣ كحول مطلق في أنبوبة إختبار كبيرة - ثم يبرد المحلول ببطء مع الرج باستعمال ترمومتر ثم تسجل درجة الحرارة التي عندها يصبح المحلول معكرا .

وفيما يلي درجات حرارة التعكير للزيوت المختلفة :

زيت زيتون ٢٤ - ٢٠°م

زيت فول سوداني ٢٢ - ١٨°م

زيت بذرة قطن ١٤ - ١٦°م

زيت سمسم ١٨ - ٢٠°م

زيت شلجم ٤٥ - ٥٠°م

ا - الكشف عن زيوت الاسماك Fish :

تستغل عدم ذوبان البروميدات للأحماض الدهنية عاليه عدم التشبع كوسيلة للكشف عن

زيت السمك غير المهدرج – وهذه الطريقة حساسة يمكن الكشف عن وجود زيت السمك في الزيوت والدهون النباتيه .

أ – اختبار هكسابرومايد (Insoluble bromide test) Hexabromide

يذاب ٠.٥ سم^3 زيت في ١٠ سم^3 إثير جاف ثم يضاف ١٠ سم^3 من مخلوط مكون من ٢٨ حجم حمض خليك ثلجي – ١ حجم ماء بروم – ٤ حجم نيتروبنزين ثم يرج بشده ويترك علي درجة ٢٠°م لمدة ١٥ دقيقه .

ب – في حالة وجود فقط زيت شلجم أو زيوت نباتيه فان المحلول يظل رائقا ولكن في حالة زيت السمك أو زيوت قابلة للجفاف مثل الكتان فانه يظهر في الحال راسب من البروميدات غير الذائبة .

جـ – في حالة عدم ذوبان الزيت في الاثير فان الزيوت الجافه أو زيوت الاسماك تعطي في الحال راسب – ويعطي زيت الشلجم وزيت فول الصويا عكارة وفي حالة الزيوت الغير قابلة للجفاف لا تعطي راسب أو تعطي عكارة خفيفه – تعطي الدهون الحيوانيه عكارة إذا أجري الاختبار بهذه الطريقة .

وفيما يلي خصائص المشتقات البروميه لبعض للاحماض الدهنية الغير مشبعة :

جدول(٧)

الحمض الدهنى	المشتق	الذوبان	درجة الانصهار للبرميد (م)
الاوليك	ثنائى البروم	يذوب في الاثير والكلوروفورم والمذيبات العضوية الاخري .	سائل
لينوليك	رباعي البروم	كحول إيثايل Ditto	١١٣ – ١١٦°م
لينولينيك	سداسى البروم	لا يذوب في الاثير البارد يذوب في البنزين Benzine الساخن	١٧٠ – ١٨٠°م
كليبا نودونيك Clupano donic (22:5 & 22:6)	عديد البروم	لا يذوب	يحترق عند درجة حرارة أعلي من ١٨٠°م ينصهر عند درجة حرارة أعلي من ٢٠٠° مع التحليل Decomposition

ب - اختبار لتكوين متشابهات الاحماض Alkali isomerization

يسخن الزيت مع ١,٣ مول بوتاسا كاوية في إثيلين جليكول علي درجة ١٨٠° م لمدة ٤٥ دقيقة ويقدر الامتصاص عند طول موجة ٣١٥ مستخدما بلانك - يكون الامتصاص أعلي من واحد في حالة زيوت الاسماك - ويجب قبل تفسير النتائج معرفة هل حدث أكسدة للزيت أو أضيف اليه ماء أو وجود زيت سمك متبلمر .

ا - اختبار بسون Besson لزيت Kapok :

يستخدم هذا الاختبار للعينات التي أجري عليها عملية تكرير بالقلوي ثم رشحت خلال تراب التبييض Diatomaceous earth في بعض الاحيان يعطي زيت بذرة القطن لون أحمر غامق مع إختيار بسون وعلي ذلك من الضروري يجب الاحتياط عند تفسير النتائج خاصة إذا وجدت كميه قليله من زيت Kapok وتعطي عادة الزيوت النباتية وزيت بذرة القطن لون أصفر غامق تحت نفس الظروف التاليه :

- يوضع ٥ - ١٠ سم٣ من الزيت أو الدهن المنصهر في انبوبة إختبار ويضاف كميه من الكلوروفورم أكبر قليلا من حجم العينه .

- يرج العينه حتي الذوبان ويضاف كمية من نترات الفضه (٢٪ نترات فضه في كحول مطلق) تساوي كمية العينه .

- يرج المخلوط لمدة ٣٠ ثانيه وتترك لمدة نصف ساعة .

- إذا وجد زيت Kapok تظهر عكارة بنية - سوداء وفي حالة وجود كميات قليله جدا من زيت Kapok يلاحظ لون أحمر - بني .

ا - الكشف عن وجود ثلاثي إستياربن في دهن الخنزير :

يستخدم رقم بومر Boemer في الكشف عن وجود دهن البقر والدهون الاخري المحتوية علي ثلاثي إستيارين في دهن الخنزير - وتعتمد هذه الطريقة علي الاختلاف في درجة الانصهار للجلسريدات ودرجة الانصهار للاحماض الدهنية المقابلة لها . ويلاحظ أن هذا الاختلاف يكون كبيرا بين دهن الخنزير ودهن البقر ولا تستخدم هذه الطريقة في حالة دهن الخنزير المهدرج . ويستخدم رقم بومر (عند تقديره بعناية) في الكشف عن وجود ١٠٪ دهن بقر في دهن الخنزير ويمكن أيضا أن يصل مستوي الكشف إلي ٥٪ .

الطريقة :

- ينقل ٢٠ جم من العينه المرشحة إلي مخبار وتضاف كمية من الأسيتون سبق تبريده الي ٣٠°م ± ٢°م بحيث يصل الحجم إلي ١٠٠ سم٣ .
- يرج جيدا حتي ذوبان العينه وتترك لمدة ١٨ ساعة علي درجة ٣٠°م ± ٢°م في حالة ما إذا كانت كمية البلورات الناتجة من ٢٠ جم غير كافية فانه يجب زيادة كمية عينه الدهن مع مراعاة أن تزداد نسبة الاسيتون زيادة طردية .
- تجري عملية طرد مركزي لمدة ٥ دقائق ويهمل السائل الرائق أو يسحب الجزء الرائق من المخبار .
- تضاف ٢٠ سم٣ من أسيتون (٣٠ ± ٢°م) للبلورات – يرج – طرد مركزي أو يسحب الجزء الرائق .
- تكرر هذه العملية مرة أخري باضافة ٢٠ سم٣ أسيتون مع الرج ثم الترشيح علي ورقة ترشيح وتنقل كاملا البللورات إلي ورقة الترشيح وتغسل ٥ مرات بكميات قليلة من الاسيتون .
- يجري سحب الاسيتون من البلورات باستعمال مضخة تفريغ – ثم تنقل البلورات إلي زجاجة ساعه ويكسر أي تجمعات Lumps وتترك لتجف وتقدر درجة الانصهار لها .
- تؤخذ كمية من البلورات وتجري لها عملية تصبن باضافة ١٠٠ سم٣ من بوتاسا كاويه (٥ . ٠ ع) ويوضع فوق دورق التصبن قمع صغير لمنع التبخر أثناء التسخين وتجري عملية التصبن للدهن بالتسخين لمدة ١ ساعة .
- يضاف ١٠٠ سم٣ ماء مقطر الي محلول الصابون ويبخر علي حمام مائى يغلي للتخلص من الكحول بقدر الامكان .
- ينقل المحلول المائى إلي قمع فصل وتضاف كمية أخري من الماء المقطر حتي يصبح الحجم الكلي ٢٥٠ سم٣ وتعادل القلوية بواسطة حامض هيدروكلوريك (٥٠٪) وتضاف كمية بسيطة زائدة منه .
- تستخلص الاحماض الدهنية بواسطة ٧٥ سم٣ إثير مع الرج – تهمل الطبقه المائية وتغسل طبقة الزيت بالماء المقطر علي الاقل ٣ مرات حتي يكون ناتج الغسيل متعادل بالنسبه لبرتقال الميثايل .

تسحب طبقة الاثير - ترشيح - يبخر الاثير علي حمام مائى يغلي - تجفف الاحماض الدهنيه علي درجة ١٠٠°م لعدة دقائق .

تقدر درجة الانصهار للجلسريدات باستعمال ثلاث أنابيب قياسية لتقدير درجة الانصهار ويسمح للبلورات بان تدخل الي الطرف المغلق من الانبوبة بواسطة سلك رفيع . وأيضا يجهز ثلاث أنابيب قياسية لتقدير درجة الانصهار للاحماض الدهنية - ويسمح للانابيب المحتوية علي الاحماض الدهنية بأن تترك لمدة نصف ساعة في حمام مائى مثلج أو تترك في الثلاجة علي ٤° - صفر م لمدة ١٢ ساعة ثم تقدر درجة الانصهار للبلورات والاحماض الدهنية في نفس الوقت ثم يحسب رقم بومر من المعادلة .

رقم بومر = أ + ٢ (أ - ب) .

حيث أن أ ، ب تمثل درجات الانصهار للجلسريدات والاحماض الدهنية علي التوالي ويعتبر أن دهن الخنزير مخلوط أو مغشوش اذا كان رقم بومر اقل من ٧٣ .

ثالثا : تركيب الاحماض الدهنية والمواد غير المتصبنة .

يبين الجدول (٨) النسب المئوية للأحماض الدهنية في بعض الزيوت والدهون الشائعة :

الزيت	لوريك	ميرستيك	باليتيك	إستياريك	أرشيديك	أوليك	لينوليك	لينولينيك
الكتان	-	-	-	٩	-	٢٣	٢٠	٤٨
القرطم	-	-	٥	١	١	٢٠	٧٠	-
فول الصويا	-	-	٩	٢	١	٣٢	٥٣	٣
عباد الشمس	-	-	٥	٢	١	٣٥	٥٧	-
الذرة	-	-	٦	٢	١	٣٧	٥٤	-
السمسم	-	-	٨	٣	١	٤٧	٤١	-
القطن	-	١	٢١	٢	١	٢٥	٥٠	-
الشلجم	-	-	١	١	-	٢٢	٢٢	٣
فول سوداني	-	-	٨	٤	٣	٥٥	٢٥	-
زيتون	-	١	٩	١	١	٨٠	٨	-
النخيل	-	٢	٤٢	٤	-	٤٢	١٠	-
دهن لبن البقر	٣	١٠	٣١	١٠	-	٢٧	١	-
دهن لبن الماعز	٦	١٢	٢٨	٦	-	٢١	٤	-

obeikandl.com

والجدير بالذكر أن زيت بذرة القطن – زيت الفول السودانى – زيت الذرة – زيت السمسم – زيت عباد الشمس – زيت الزيتون – زيت النخيل تحتوى على أحماض أوليك ولينوليك بدرجة عالية – وأن زيت الكتان – زيت البيرللا – زيت فول الصويا – زيت بذرة القنب – تحتوى على حامض اللينولينيك بدرجة عالية – وأن زيت الشلجم – زيت الخردل – زيت رافيسون تحتوى على حامض إيروسيك بتركيز عالى .

ويستغل تركيب الاحماض الدهنية لليبيدات فى معرفة العائلة النباتية وكذلك الاصناف التى تتبع عائلة واحدة التى تم إستخلاص الليبيدات منها فمثلا إستخدم تركيب الاحماض الدهنية لليبيدات المستخلصة من بعض حبوب اللقاح فى معرفة العائلات النباتية التى جمعت منها فمثلا: حبوب اللقاح من البرسيم المصرى (العائلة البقولية) – الفول (العائلة البقولية) – الخردل Mustard (العائلة الصليبية) – عباد الشمس (العائلة المركبة) – الكتان (العائلة الكتانية) – الموالح (العائلة Rutaceae) تم استخلاص الليبيدات منها وفصلت الاحماض الدهنية وتم التعرف عليها وصفيا وكميا بواسطة جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازى .

والجدول (٩) يبين تركيب الاحماض الدهنية لحبوب اللقاح التى تتبع عائلات نباتية مختلفه

النسبه المئوية للاحماض الدهنيه فى بعض حبوب اللقاح

الحماض الدهنى	البرسيم	الفول	الخردل	عباد الشمس	الكتان	الموالح
كابريك	–	–	٠,٨٤	٠,١٣	–	–
لوريك	–	٠,٢	٠,٢٣	٠,٠٩	٠,٠٦	٠,٤٣
ميرستيك	٢١,٢٢	١٢,٢٤	٢١,٣٤	٤٧,٦٢	١٠,٩٧	١٤,١٧
ميرستواوليك	–	٢,٤٩	٤,٧٤	–	١,١٢	–
باليتيك	١٨,٣٩	٢٣,٥٠	١٥,٩١	١٠,٢٧	٢١,٥٨	١٧,٢٨
باليتواوليك	٥,٢٦	٤,٧٩	٦,١٢	٢٠,٢٧	٢,٥٥	٤,٧٥
إستياريك	٣,٠٧	٤,٦٧	٩,٢٢	٥,٠٢	٢,٣٠	٤,٠٥
أوليك	١٠,٢٢	١٤,٢٩	٣,٩٠	٧,٥٨	١٤,٢١	١٨,٤٣
لينوليك	٩,٦٤	١٢,٩٩	٦,٥٤	٥,٣٨	٣,٤٤	٢٧,١٨
لينولينيك	٣٢,٣١	٤٢,٨٢	٢٩,٤٥	٣,٦٣	٤٢,٩٠	١١,٢٥
أر اشيديك	–	–	١,٧٢	–	٠,٨٨	٢,٢٧

كما استخدم الجزء الغير متصبن من الليبيدات المستخلصه من حبوب اللقاح السابق الذكر لمعرفة المصدر النباتى التى جمعت منه ويظهر ذلك من الجدول (١٠) :

النسبة المئوية لمكونات المواد الغير متصبنه فى ليبيدات بعض حبوب اللقاح

المكون	البرسيم	الفول	الخردل	عباد الشمس	الكتان	الموالح
أولا : الهيدروكربونات						
٢٠	–	–	–	١٠,٠٩	–	–
٢١	٩,٥٩	٩,٠٢	–	١٤,٧٢	٦,٤١	–
٢٢	٢,٢٤	١,٤٦	٢,٠٦	٣,٠٢	١,٤٦	٣,٢٢
٢٢	٤,١٦	١١,٩٨	٤,٣٨	٨,٨٠	٩,٠١	٨,٩٦
٢٣	٠,٤٤	٠,٩٥	–	٠,١٤	١,١٨	٠,٩٩
٢٤	٢,٠٨	–	١,٣٠	٠,٦٥	–	٠,٣٠
٢٥	٣,٢٦	٧,٩٣	٩,٥٤	٦,٦٣	٩,٩٩	١٣,٨٧
٢٦	٠,٢٥	–	–	–	–	–
٢٦	٦,٠٧	٢٦,٧٦	٢,٨٨	١٢,٣٦	١٨,٥٥	٢١,٣٩
٢٦	١,٠٥	–	١,٥٤	٠,١٦	٠,٠٩	١,٠٧
٢٨	٢,١٦	٢,٦٠	٢,٩٩	٤,١٦	٥,٠٦	٦,١٠
٢٩	٠,٨٤	–	٠,٣٤	–	–	٠,٤٦
إسكوالين	١,٣٤	٦,٣٠	١,٠٦	٦,٣٧	٦,٦١	٥,٨٥
٣٠	٠,٤٩	٠,١٢	٦,٦٣	٠,٥٣	٠,٢٨	٣,٢٨
٣١	٢,٥٢	٤,٤٥	١,٠٥	٥,١٠	٣,٥٦	٣,٢٥
٣١	٠,١٠	٠,٠٨	–	٠,٥٥	٠,٦٤	٠,٢٣
٣١	١,٤٤	١,٢	١,٥٠	٠,٧٨	١,٧٧	١,٥٥
٣٢						
ثانيا : الاستيرولات						
كولستيرول	–	٢٩	١,٠٨	٠,٧٤	٠,٤٤	٠,٣٨
ستيجماستيرول	–	١,٢٩	–	١,٦٣	٢,٩٣	٢,٧٦
بيتا سيتوستيرول	٢,٢٤	٧,٣٦	١٢,٠٤	١١,٢٩	٥,٦٧	٦,٨٦

Farag et al (1980 b)

وقد تستخدم التركيزات الكلية للهيدروكربونات والتركيزات الكلية للاستيرولات وهى مكونات المواد غير المتصبنه ونسبهم الى بعض فى تمييز المصدر النباتى لحبوب اللقاح كما فى الجدول التالى

النسبة المئوية والنسب ما بين الهيدروكربونات

والاستيرولات الكلية لحبوب اللقاح جدول (١١)

المصدر النباتى	الهيدروكربونات الكلية (أ)	الاستيرولات الكلية (ب)	أ : ب
البرسيم	٤٠,٥٦	٥٩,٤٤	١:٠,٦٨
الفول	٨١,٧٥	١٨,٢٥	١:٤,٤٨
الخردل	٣٧,٦١	٦٢,٣٩	١:٠,٦٠
عباش الشمس	٧٨,٤٦	٢١,٥٤	١:٣,٦٤
الكتان	٧٢,٢٧	٢٧,٧٣	١:٢,٦١
الموالح	٧٤,٩٨	٢٥,٠٢	١:٢,٩٩

واستخدام تركيب الاحماض الدهنيه والمواد غير المتصبنه أيضا فى التعرف على الفطريات التى تتبع جنس واحد وأجناس مختلفة كما فى الجداول التالية :

جدول(١٢)

الحماض الدهنى	A.flavus	A.mellus	A.nidulans	A.niger	P.oxalicum	F.moniliforme
كابريك	–	٠,٢٦	٠,٢	–	٠,٤	١
١١ : صفر	–	–	–	–	–	٢,٩
ميرستيك	٠,٥	–	٠,١٥	٠,٦٠	٠,٤	١,٩
بنتاديكانويك	٠,٠٥	–	٠,١٢	٠,٣٠	٠,٢	١,٤
بنتاديسينويك	–	–	٠,٧٠	–	٠,٨	–
باليتيك	١٥,٨٠	١٣,٩٠	١٩,٨٠	٢٠,٥٠	٣٦,٥	٠,٩
باليتواوليك	٢,٠٠	٣,٨٠	٣,٣٠	٣,٤٠	٤,٢	٨,٢
مارجاريك	٠,٤٠	–	٠,٢٠	٠,٥٠	٠,٢	–
إستياريك	١٧,٦٠	٤,٨٠	١١,٧٠	١٥,١٠	١٤,٤	٥,٢
أوليك	٢٥,١٠	٢٣,٩٠	٣٩,٤٠	٣٤,٥٠	٣٣,٧	٣٠,٨
لينوليك	١٥,٦٢	١٩,٩١	١٢,٦٠	١٨,٤٠	٥,٦	٣٥,١
أراشيديك	٢٢,٩٣	٣٠,٨٠	٩,٤٠	٦,٧٠	٣,٦	١٣,٦
بهنك	–	٢,٦٤	٢,٤٣	–	–	–

Farag et al (1981 a)

obeikandl.com

النسبة المئوية لمكونات المواد غير المتصبنة

فى ليبيدات بعض الفطريات

جدول(١٣)

الحماض الدهنى	A.flavus	A.mellus	A.nidulans	A.niger	P.oxalicum	F.moniliforme
الهيدروكربونات						
٢١	–	–	–	ر٦ –	–	–
٢٢	–	٣٣,٢٩	٣٠,٣٠	٢٠,٣٠	–	٤٠,٠
٢٣	٨,٧٩	–	–	–	–	٠,٨
٢٤	١١,٦٢	٢,٧١	٢,٢٧	–	–	٠,٨
٢٥	–	–	–	١,٦٨	–	–
٢٨	٢٧,٦٣	٢٧,٤١	٢٢,٧٣	–	٦٤,٢٢	٥,٦٠
٢٩	٤,٧١	١,٠٢	١,٥٢	–	–	٠,٥٣
٣٠	–	١,٣٦	١,٥٢	٠,٥١	–	–
٣١	٢,٥١	–	–	–	٥,٥٥	–
٣٢	٣,٩٢	٤,٤١	٢,٥٣	١,٢٥	٧,٣٩	–
٣٣	١,٨٨	–	–	–	٣,٧٠	–
الاستيرولات						
كولستيرول	٦,٤٤	١٦,٢٠	٤,٥٥	–	٣,٧٠	٢٨,٣٣
كامبستيرول	٤,٤٠	٨,١٤	٢٩,٥٣	٢٨,٢٦	٢,٧٧	–
إستجماستيرول	١,٨٨	٦,١٠	–	–	٠,٥٥	٣,٢٠
بيتا سيتوستيرول	٢١,٩٨	٣,٣٦	٥,٠٥	٣٤,٨١	٨,٣٢	٣,٧٢
٪للهيدروكربونات	٦١,٠٦	٧٤,٤٧	٦٠,٠٧	٣٠,١٤	٨٠,٩٧	٤٨,٢٦
كامبستيرول/ ستيجماستيرول	٥:١	٠,٤:١	٠,١٧:١	١,٢٣:١	١:٣	–

Farag et al (1981 b)

وفيما يلى الطرق التى تستخدم للتعرف على نوعية الاحماض الدهنية والمواد غير المتصبنة.

١ - التعرف على نوعية الاحماض الدهنيه

يعتبر تقدير الاحماض الدهنية جزء أساسى فى تحليل الجلسريدات ويعتبر CLC هو الوسيله المفضله لتحليل الاحماض الدهنية وأنه يلزم لتحليل الاحماض الدهنية تحويلها الى صورة إستر الميثايل .

طريقة تحضير إستر الميثايل للاحماض الدهنية :

توجد عدة طرق لتحويل الجلسريدات الثلاثة الى إستر الميثايل للاحماض الدهنية منها التحليل الميثانولى Methanolysis فى وجود حامض هيدروكلوريك ، حامض كبريتيك ، بوتاسا كاوية . ميثوكسيد صوديوم أو ثالث فلوريد البورون كعامل مساعد وفيما يلى أحد ابسط الطرق التى تعتمد على استخدام الميثانول فى وجود بوتاسا كاوية للعالم Brockerhoff .

- يذاب ١ - ٤٠ مجم جلسريد ثلاثى فى ٥ر سم^{٣} إثير ويضاف ١ سم^{٣} بوتاسا كاوية (٥ . ٠ع) مذابة فى كحول ميثايل .
- ترج محتويات المخلوط وتترك لمدة ١٠ دقائق على درجة حرارة الغرفة ويضاف ١ سم^{٣} من ١ع حامض هيدروكلوريك .
- تستخلص إسترات الميثايل للاحماض الدهنية بواسطة ٣ × ١ سم^{٣} إثير البترول - وتجمع المستخلصات فى أنبوبة ويبخر المذيب بواسطة النتروجين - ثم تذاب إسترات الميثايل بواسطة ثانى كبريتيد الكربون للتحليل بواسطة GLC .

وتظهر مشكلة بنوع خاص للاحماض الدهنية التى تحتوى على ١٠ ذرات كربون أو أقل حيث أن إستر الميثايل لها متطايرة وتذوب بقله فى الماء وهذا يؤدى الى حدوث فقد أثناء عملية الاستخلاص وتبخير المذيب وتوجد طريقتين للتغلب على مشكلة الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة وهما :-

١ - تحلل الاحماض الدهنية بواسطة GLC على صورة إسترات لكحولات طويلة السلسلة مثل كحول البيوتايل .

٢ - لا يجرى عملية تبخير للمذيب أثناء تحضير إستر الميثايل وتحقن كمية كبيرة من المستخلص الكلى أو مخلوط التفاعل فى جهاز GLC .

ظروف الفصل للأحماض الدهنية بجهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازى GLC (Farag et al 1986)

لفصل إسترات الميثايل للاحماض الدهنية يستخدم عمود أبعاده (١.٥ متر × ٤مم) معبأ بمادة دياتوميت Diatomite C قطر حبيباتها (120 - 100) ومغطاه بمادة عديد الاثيلين جليكول أديبات (١٠ ٪) Poly ethylene glycol adipate (PEGA) ويستخدم للفصل نظام حرارى حيث يسخن العمود من درجة حرارة إبتدائية ٧٠ م إلى درجة حرارة عظمى ١٩٠م وترتفع درجة الحرارة بمعدل ٨ م / دقيقة ثم يستمر الفصل على درجة الحرارة النهائية ١٩٠ م لمدة ١٥ دقيقة باستخدام النيتروجين كغاز حامل بمعدل سريان ٣٠ مل / دقيقة والجهاز مزود بكاشف من نوع (FID) Flame ionization detector .

٢ - المواد غير المتصبنة

Unsaponifiable matter

تعرف محتويات الزيوت والدهون من المواد غير المتصبنه بانها المركبات التى تذوب فى مذيبات الدهون ولكن لا تتصبن بواسطة القلوى ولا تتطاير بالتسخين على ٨٠ م . وتتكون هذه المواد أساسا من كحولات اليفاتيه عاليه فى عدد ذرات الكربون - الاستيرولات - الصبغات - الهيدروكروبونات ... الخ .

توجد طريقتين لإستخلاص المواد غير المتصبنة تبعا لنوع المذيب وهما الإستخلاص بواسطة إثير البترول والاثير . وكلا الطريقتين تعطيان كميات من المواد غير المتصبنه تقريبا متساوية فى حالة الدهون العادية التى تحتوى على كميات عادية ولكن تعتبر طريقة الاستخلاص بواسطة إثير البترول غير مرضية لاستخلاص المواد غير المتصبنه للدهون التى تحتوى على كميات عالية من المواد غير المتصبنه مثل زيوت الكائنات البحرية أو أى أنواع أخرى من الدهون التى تحتوى على كميات أكثر من العادية وفى هذه الحالة يفضل الاستخلاص بالاثير حتى يعطى كمية منها تقارب النتائج الصحيحة ، تحتوى أغلب الزيوت والدهون النقية على أقل من ٢٪ مواد غير متصبنه .

فى بعض الاحيان يضاف زيت معدنى كنوع من الغش وللكشف عن هذا الغش يجرى اختبار وصفى qualitative test كما يلى :

١ - يوضع فى أنبوبة إختبار ١٠ نقط زيت نباتى أو دهن مصهور ثم يضاف ٥ سم٣ من ٠.٥

مول بوتاسا كحولية ويسخن على حمام مائى يغلى ثم الرج من وقت لآخر لعدة دقائق للتأكد من تمام التفاعل .

٢ - يضاف الى محلول الصابون الساخن $\frac{١}{٢}$سم^{٣} ماء فى كل مره حتى يصبح الحجم الكلى المضاف ١٠ سم^{٣} ثم يرج المحلول ويلاحظ ماذا يحدث بعد كل اضافة ماء - اذا تكونت عكاره فهذا يدل على وجود زيوت معدنية .

أولا : طريقة الاستخلاص بواسطة اثير البترول Petroleum ether

١ - يوزن ٥ جم عينه متجانسه ويضاف اليها ٣٠ سم^{٣} ٩٥٪ كحول و ٥ سم^{٣} بوتاسا كاوية مائية ٥٠٪ (وزن / وزن).

٢ - يغلى بانتظام تحت مكثف عاكس لمدة ساعة حتى يحدث تصبن كامل للدهن .

٣ - ينقل محلول الصابون الى قمع فصل والنقل كميا يغسل دورق التصبن بواسطة ٤٠ سم^{٣} كحول ٩٥٪ ، ٤٠ سم^{٣} ماء مقطر ساخن ثم بكمية قليلة من إثير البترول ثم يضاف الى قمع الفصل ٥٠ سم^{٣} من إثير البترول .

٤ - يرج قمع الفصل جيدا لمدة دقيقه ويترك حتى تنفصل الطبقات - ثم تنقل طبقة الاثير البترول الى قمع فصل آخر وتستخلص الطبقة المائية على الاقل ٤ مرات بواسطة اثير البترول ويجمع مستخلص إثير البترولى الكلى ويغسل ٣ مرات كل مرة ٢٥ سم^{٣} بواسطة ١٠٪ كحول مع الرج الشديد وإهمال طبقة الكحول فى كل مرة .

٥ - ينقل المستخلص إثير البترول الى كأس معروف الوزن ويبخر للجفاف باستعمال حمام مائى ثم يوضع فى الفرن تحت تفريغ على درجة ٧٥°م حتى ثبات الوزن .

٦ - بعد الوزن يذاب الراسب فى ٥٠ سم^{٣} ٩٥٪ كحول يحتوى على دليل فينولفيثالين سبق معادلته إلى اللون الاحمر الفاتح ثم يعاير بواسطة ٠,٠٢ ع صودا كاوية حتى تصل الى نفس اللون .

وزن الاحماض الدهنية المستخلص (جم) = عدد ملليمترات ٠,٠٢ صودا كاويه ×٠,٠٠٥٦

النسبة المئوية للمادة غير المتصبنه =

$$\frac{\text{وزن المتبقى - وزن الاحماض الدهنية} \times ١٠٠}{\text{وزن العينه}}$$

ثانيا: استخلاص المواد غير المتصبنه بواسطة الاثير Diethyl ether

١ - يوزن بالضبط ٢ - ٢,٥ جم عينه ويضاف اليها ٢٥ سم٣ كحول + ٣١,٥جم من محلول بوتاسا كاوية مركزة (٥٠٪ وزن / وزن) ثم يرج ثم يسخن فى حمام مائى تحت مكثف عاكس مع التحريك من وقت لآخر حركة مروحية لمدة نصف ساعة .

٢ - ينقل المحلول وهو ساخن الى قمع فصل ويغسل دورق التصبن بحوالى ٥٠ سم٣ ماء ثم ٥٠ سم٣ إثير وينقل إلى قمع الفصل .

٣ - يقفل قمع الفصل ويرج جيدا بشده مع الاحتراس من تولد ضغط داخل القمع وتترك الطبقات لكى تنفصل ثم تنقل الطبقة العلوية الى قمع فصل آخر يحتوى على ٢٠ سم٣ ماء وتكرر عملية الاستخلاص مرتين كل مرة ٥٠ سم٣ كحول - ثم يجمع المستخلص الاثيرى .

٤ - ترج محتويات قمع الفصل ثم يترك لتنفصل الطبقات وبعد الاتزان تهمل طبقة الماء ثم تجرى عملية غسيل لطبقة الاثير مرتين بواسطة الماء كل مرة بـ ٢٠ سم٣ ماء وتهمل فى كل مرة طبقة الماء ثم تغسل طبقة الاثير ٣ مرات كل مرة بواسطة ٢٠ سم٣ بوتاسا مائية ٠,٥ ع ويغسل بالماء ٢٠ سم٣ بعد كل مرة غسيل بالقلوى . قد يتكون مستحلب فى هذه الحالة وبالتالى يجب ترك قمع الفصل جانبا حتى يحدث فصل للطبقات - بعد الغسيل فى المرة الثالثة بالقلوى تغسل طبقة الاثير بالماء عدة مرات حتى تصبح متعادلة بالنسبة لدليل الفينولفيثالين .

٥ - ينقل المستخلص الاثيرى الى دورق سبق وزنه يبخر الاثير وعند تمام تبخر الاثير يضاف ٢ أو ٣ سم٣ أسيتون ويبخر للجفاف فى وجود تيار من الهواء . ثم تكمل عملية التجفيف فى فرن تفريغ على درجة ٧٥ - ٨٠°م حتى الوزن الثابت .

٦ - بعد الوزن يذاب المتبقى فى الدورق بـ ٢ سم٣ إثير ثم يضاف ١٠ سم٣ كحول متعادل الى اللون القرمزى الفاتح باستعمال دليل الفينولفيتالين ثم تعاير محتويات الدورق بواسطة ٠,٠٢ ع بوتاسا كاوية حتى نصل الى نفس اللون القرمزى .

٧ - يحسب وزن المواد غير المتصبنه المضبوطة بعد طرح الاحماض الدهنية الحره على أساس ١ سم٣ من ٠,٠٢ ع صودا كاوية تكافىء ٠,٠٥٦ جم حامض أوليك - ومن المعادلة التالية يمكن حساب النسبة المئوية للمواد غير المتصبنه .

المواد غير المتصبنة =

$$\frac{\text{وزن المواد غير المتصبنه – وزن الاحماض الدهنية – وزن البلانك} \times ١٠٠}{\text{وزن العينة .}}$$

ظروف الفصل بواسطة التحليل الكروماتوجرافى الغازى GLC (Farag et al 1986)

تفصل المواد الغير متصبنه باستخدام عمود أبعاده (١.٤ متر × ٤مم) معبأ بمادة Diatomite-C قطر حبيباتها (100 - 120 mesh) ومغطاه بمادة سيليكون من نوع OV - 17 بتركيز ١ ٪ ويستخدم للفصل نظام حرارى حيث يسخن العمود من ٧٠ مْ (حرارة إبتدائيه) الى ٢٧٠ مْ (حرارة عظمى) بمعدل ١٠ مْ / دقيقة . ثم يستمر التسخين على درجة الحرارة العظمى Isothermally لمدة ١٥ دقيقة – وبمعدل سريان للنيتروجين كغاز حامل مقدار ٣٠ مل / دقيقة .