الملخص العربـــــى

يعتبر البصل والثوم من محاصيل الخضر الرئيسية فى مصر ولاهمية الزيوت المستخلصة منهما ظهرت محاولات لغشهما ببعض مواد الغش الشائعة الاستخدام مثل زيت البصـــل القديم وزيت الثوم القديم وزيت الذرة وكحول الايثايل وزيت البرافين • ولذلك فقـــد أجريت هذه الدراسات لاعطاء صورة واضحة لمدى نقاوة زيوت البصل والثوم المستخلصـــة وقد تم اضافة مواد الغش السابق ذكرها الى زيت البصل وزيت الثوم بنسب ١٠ ، ٢٠ ، ٣٠ ٪ وتم تقدير الصفات الطبيعية والكيماوية على عينات زيت البصل وزيت الثوم لمقارنة الزيـــت النقى بالزيوت المغشوشة وذلك لامكان معرفة درجة النقـــاوة •

ويمكن تلخيص النتائج كالاتـــى :

الجزء الاول : زيت البصل الطيـــار :

قدرت الصفات الطبيعية لزيت البصل الطيار حديث الاستخلاص والتى شملـــت الكثافة النوعية ومعامل الانكسار ورقم الحامض وكانت ٠٫٩٦٥ ، ١٫٤٦١١ ، ٧٫٢٢ على التوالى • ولقد وجد أن زيادة كميات مواد الغش المضافة لزيت البصل أدت الى نقـــص نسبى فى الكثافة النوعية ومعامل الانكسار ورقم الحامض باستثناء العينات التى تم غشهـــا بالزيوت المخزنة حيث زاد بها الكثافة النوعيـــة ورقم الحامـــض •

ومن ناحية أخرى فقد انخفضت درجة الذوبان فى الكحول للعينات المغشوشـــة بالزيت المخزن وزيت الذرة وزيت البرافين عند مقارنتها بدرجة الذوبان لزيت البصل الطيار حديث الاستخلاص بينما العينات التى تم غشها بكحول الايثايل لم تتغير درجة ذوبانهـــا فى الكحـــول •

من ناحية أخرى فان ذوبان جميع العينات فى المذيبات العضوية مثل الايثيـــر ورابع كلوريد الكربون والبنكسان والبنزين والكلوروفورم لم تتأثر حيث ان جميع العينات كانـــت ذائبـــة تمامـــا •

التحليل الطيفى بالاشعة فوق البنفسجية لزيت البصل الطيار حديث الاستخـــلاص وزيت البصل المخزن والعينات التى تم غشها بمواد الغش السابق ذكرها أعطت اعلـــى

امتصاص على طول موجة ٢٧٨ ميللى ميكرون . ولقد اختلف معدل الامتصاص اختلافا يتناسب مع كمية مواد الغش المضافة وذلك عند استعمال نفس تركيزات الزيت فى القياس .

التحليل الطيفى بالاشعة تحت الحمراء لزيت البصل الطيار أظهر مجاميع نشطة مختلفة وكانت المجاميع السائدة هى :

Trans double bond, C-0H stretching, propyl sulphide, CH_3- (bending), active methelene group, carbonyl group and CH_3-CH_2- alkane.

لم تظهر مجاميع جديدة فى التحليل الطيفى بالاشعة تحت الحمراء لزيت البصل الطيار الحديث المخلوط بالزيت المخزن فى حين أن العينات التى تم غشها بزيت الذرة أظهرت مجموعة جديدة على طول موجة ١٧٤٠ سم$^{-1}$.

(C=0 stretching of aliphatic esters)

بالاضافة الى أن الغش بزيت الذرة أدى الى اتساع منحنيات الامتصاص فى المنطقة من ٩١٠ - ٩٨٠ سم$^{-1}$ (Trans double bond) و ٢٨٤٠ - ٣٠٠٠ سم$^{-1}$ (-CH-stretches) .

عند استعمال الايثانول كمادة للغش زادت كثافة منحنيات الامتصاص عند زيادة كمية الايثانول المضاف فى حين أنه عند استعمال زيت البرافين كمادة للغش ظهرت أربعة منحنيات جديدة على طول موجة ٧٠٥ ، ١١٢٥ ، ١٢٧٠ ، ١٧٣٠ سم$^{-1}$ وهذه تشير الى وجود المجاميع التالية على التوالى

alkenes, C-0 in primary alcohols, C-0-C antisymmetrical stretching and C=0 stretching in aliphatic esters

وهذه المجاميع تميز زيت البرافين التجارى المستخدم فى الغش .

التحليل الكروماتوجرافى بالغاز لزيت البصل الطيار حديث الاستخلاص فصل ٢٣ مركب أمكن التعرف على ١٦ مركب فى حين ان سبعة مركبات لم يتم التعرف عليها . ومن المركبات الرئيسية التى امكن التعرف عليها مرتبة تنازليا حسب تركيزها كما يلى :

ميثيل تايوريـــن ـ ميثيل بروبيل ترای سلفيـد ـ أن ديكانون ـ داى بروبيل . ترای سلفيد كحول البروبيـــل .

التحليل الكروماتوجرافى بالغاز لزيت البصل الطيار المخزن كان مطابقا للزيـــت حديث الاستخلاص مع انخفاض تركيز جميع المركبات فيما عدا كحول البروبيل ـ وبروبيـــل داى سلفيد بروبان وبروبيل ترای سلفيد فقد زاد تركيزها .

التحليل الكروماتوجرافى بالغاز لعينات زيت البصل الطيار المغشوشة بالايثانـــول كانت فيها نسب المركبات منخفضة ويرجع هذا الانخفاض كنتيجة لتخفيف العينات بالكـــول الذى ظهر كمنحنى منفرد يتبع مباشرة منحنى المذيب المستخدم . ولقد اختفى منحنـــى الكحول بعد غسيل العينات بمحلول مشبع من كلوريد الصوديوم وتجفيفها بكبريتات الصوديوم اللامائية وذلك قبل حقنهـــا .

تم تقدير الجليسرول فى عينات زيت البصل الطيار وعينات زيت البصل المغشـــوش بزيت الذرة ولم يتم الاستدلال على الجليسرول فى زيت البصل الطيار النقى فى حيـــــن ان مقدار الجليسرول فى العينات التى تم غشها بزيت الذرة زادت كمية الجليسرول المقدرة بزيادة نسبة زيت الذرة المستعمل كمادة للغـــش .

ولقد أظهرت التقديرات الوصفية للايثانول باختبار الايدوفورم نتيجة سالبـــة بالنسبة لعينة زيت البصل الطيار والعينات المغشوشة بزيت البصل المخزن وزيت البرافيـــن بينما ظهرت بلورات رقيقة صفراء اللون فى عينات زيت البصل المغشوشة بالايثانول .

تقدير كحول الايثايل كميا بالطرق الحجمية واللونية أظهرت أن الطرق الحجميـــة أقل حساسية من الطرق اللونية كذلك كما هو متوقع زادت نسبة الكحول نسبيا عند زيـــادة كمية الايثانول المضاف كمادة غش .

قدر زيت البرافين كميا بالتحليل الكروماتوجرافى بالطبقة الرقيقة حيث زادت كميته زيادة تتناسب مع زيادة كمية زيت البرافين المستعملة فى غش زيت البصل الطيار .

<u>الجزء الثانى</u> : <u>زيت الثوم الطيـــار</u> :

الصفات الطبيعية لزيت الثوم الطيار حديث الاستخلاص التى شملت الكثافة النوعيـة ومعامل الانكسار والدوران الضوئى ورقم الحامض وكانت قيمها على التوالى ١٫٠٧٧٠ .

٦٦٥ر١ ، صفر و ٨٨ر٠ ولقد لوحظ انه عند اضافة كميات متزايدة من مواد الغش المختلفة انخفضت هذه القيم السابقة نسبيا ماعدا العينات التى تم غشها بالزيت المخزن فقد زاد رقم الحامض لها . ومن ناحية اخرى فقد انخفضت درجة الذوبان فى كحول الايثايل لزيت الثوم المخزن والعينات التى تم غشها بالزيت المخزن وزيت البرافين عند مقارنتها بدرجة ذوبان زيت الثوم الطيار حديث الاستخلاص . وعلى العكس فان درجة الذوبان للعينات التى تم غشها بكحول الايثايل لم تتغير . اما بالنسبة لذوبان العينات فى بعض المذيبات العضوية مثل الايثير ورابع كلوريد الكربون والهكسان والبنزين والكلوروفورم لم تتغير حيث ان جميع العينات ذائبة تماما .

التحليل الطيفى بالاشعة فوق البنفسجية لزيت الثوم الطيار وزيت الثوم المخزن والعينات التى تم غشها بمواد الغش المختلفة أعطت اعلى امتصاص عند طول موجة ٢٧٨ ميللى ميكرون .

ولقد اختلف معدل الامتصاص نسبيا حسب التركيزات المستعملة فى الغش وذلك عند استعمال تركيزات متساوية فى القياس .

التحليل الطيفى بالاشعة تحت الحمراء لزيت الثوم الطيار أظهر مجاميع نشطة وكانت المجاميع السائدة النشطة هى :

$-(CH_2)_n$-rock, trans double bond, C-0 stretching in primary alcohol, alkenes, CH_3-stretching and C-H stretching.

ولم يحدث اى تغير فى كثافة درجة الامتصاص عند استعمال الزيت القديم كمادة غش بينما العينات التى تم غشها بزيت الذرة ظهرت أربعة منحنيات امتصاص جديدة على طول موجة :

١٠٩٠ سم$^{-1}$ (C=0 in primary alcohol) ، ١٤٦٠ سم$^{-1}$ (OH bending in carboxylic acid) ، ١٧٤٠ سم$^{-1}$ (C=0 stretching in aliphatic esters) ، ٣٤٥٥٠ سم$^{-1}$ (OH bonded) وهذه المجاميع تميز زيت الذرة المستعمل فى الغش .

العينات المستعمل فيها كحول الايثايل كمادة للغش ازدادت كثافة منحنيات الامتصاص بزيادة كمية الايثانول المضاف • بينما ظهرت أربعة منحنيات جديدة عند استعمال زيت البرافين فى الغش على طول موجة ٧٠٠، ١١٢٠، ١٤٦٠ ، ١٧٢٥سم$^{-1}$ والتى تشير الى وجود المجاميع الاتية على التوالى :

Alkenes, C-0 in primary alcohol , OH binding in carboxylic acids and C=O stretching in aliphatic esters.

وهذه المجاميع تميز زيت البرافين التجارى المستخدم فى الغش •

التحليل الكروماتوجرافى بالغاز لزيت الثوم الطيار فصل ٢٥ مركب امكن التعرف على ١٣ مركب طيار ولم يمكن التعرف على ١٢ مركب • ومن المركبات الرئيسية التى امكن التعرف عليها مرتبة ترتيبا تنازليا حسب التركيز •

داى اللايل ثيوفين - داى ميثيل ثيوفين - ٢ بروبينيل - ٢ - بروبان ثيوسلفونيت - داى اللايل ترأى سلفيد - داى بروبايل ترأى سلفيد •

وبالنسبة لزيت الثوم الطيار المخزن لم تظهر مركبات جديدة ولكن حدث نقص فى تركيز جميع المركبات ماعدا داى ميثيل ثيوفين فقد زادت نسبيه •

تقدير الجليسرول فى عينات زيت الثوم الطيار والعينات التى تم غشها بزيت الذرة اعطى نتائج مماثلة تماما لما سبق ذكره بالنسبة لزيت البصل الطيار •

تقدير الكحول وصفيا باختبار الايودوفورم اعطى نتيجة سالبة مع عينات زيت الثوم الطيار النقى والعينات المغشوشة بزيت الثوم القديم وزيت الذرة وزيت البرافين • بينما العينات المغشوشة بكحول الايثايل اعطت مباشرة بلورات رقيقة صفراء اللون •

تقدير كحول الايثايل كميا بالطرق الحجمية واللونية اعطى نفس النتائج التى سبق ذكرها فى نتائج زيت البصل الطيار •

تقدير زيت البرافين كميا بطريقة التحليل الكروماتوجرافى بالطبقة الرقيقة اوضح أن كمية زيت البرافين المقدرة تزيد بكمية تتناسب مع كمية زيت البرافين المستخدم فى غش زيت الثوم الطيار •

ويمكن تلخيص ماسبق فيما يلـــــى :

أهم طرق التقدير التى تصلح للكشف عن الغش فى كل من زيت البصل الطيـــــار وزيت الثوم الطيار هى : درجة الذوبان فى كحول الايثايل ـ الكثافة النوعية ـ معامـــل الانكسار ـ رقم الحامض ـ اختبار الايودوفورم بالاضافة الى التحليل الطيفى بالاشعـــة فوق البنفسجية وكل هذه الاختبارات السابقة يمكن اعتبارها اختبارات تمهيديـة .

فى حين ان التقديرات الكمية لكل من كحول الايثايل سواء حجميا او لونيـــــا والجليسرول بواسطة اكسدة حامض البيرايوديك وتقدير زيت البرافين بالتحليـــــل الكروماتوجرافـى بالطبقة الرقيقة والتحليل الكروماتوجرافى بالغاز والتحليل الطيفـــــى بالاشعة تحت الحمراء يمكن اعتبارها اختبارات تأكيدية لكشف وتقدير مواد الغش السابـق ذكرها المستعملة فى غش الزيوت العطريـة .

٣٣٦

دراسات كيميائية على غش زيت الثوم وزيت البصل

رسالة مقدمة من

حبشي نجيب حبشي

بكالوريوس علوم وتكنولوجيا الاغذية - جامعة عين شمس ١٩٦٧

ماجستير علوم وتكنولوجيا الاغذية - جامعة القاهرة ١٩٨١

للحصول على

درجة الدكتوراه

في

الكيمياء الحيوية الزراعية

من كلية الزراعة بمشتهر

جامعة الزقازيق

١٩٨٨