تقدير نسبة الحموضة ورقم البيروكسيد والكثافة النوعية لثلاثة أصناف من زيت الزيتون المختار من مزارع ترهونة

عيسى مسعود علي الفرعوني[1]، خالد عبدالله ميلاد ميلاد[2]، نوري محمد حسين ميلاد[3]، حمزة عبدالقادر الكيلاني[4]

[1] قسم علوم الأغذية والتغذية، كلية الزراعة، جامعة الزيتونة، ترهونة، ليبيا

[2،3،4] المعهد العالي للتقنيات الزراعية الخضراء، ترهونة، ليبيا

eissaswisi@gmail.com

المستخلص:

أجريت هذه الدراسة لتقدير نسبة الحموضة ورقم البيروكسيد والكثافة النوعية والامتصاصية بالأشعة فوق البنفسجية لزيت الزيتون لثلاثة أصناف (أربيكانا – كورتينا– شملالي)، تم عصر واستخلاص الزيت من الأصناف قيد الدراسة في معصرة حديثة في شهر 2022/11، أظهرت نتائج التحاليل والدراسة عند مقارنة الأصناف الثلاثة أن صنف الشملالي منخفض في رقم الحمض 0.73 ملجم/كجم والامتصاصية للأشعة الفوق بنفسجية (أقل من مستوى تحسس جهاز القياس) ومرتفع في قيم الكثافة النوعية 92 كجم/لتر (20س/ماء عند درجة حرارة 20) ورقم البيروكسيد 7 مللي مكافئ/كجم، بينما كانت نتائج صنف أربيكانا مرتفعة في رقم الحمض1.99 ملجم/كجم والكثافة النوعية 93 كجم/لتر (20س/ماء عند درجة حرارة 20) ومتوسطة في رقم البيروكسيد 2.9 مللي مكافئ/كجم والامتصاصية للأشعة الفوق بنفسجية 0.0240 نانومتر، أما نتائج صنف كورتينا كانت منخفضة في قيم الكثافة النوعية 86 كجم/لتر (20س/ماء عند درجة حرارة 20) ومتوسطة في رقم الحمض 1.02 ملجم/كجم ورقم البيروكسيد 4.9 مللي مكافئ/كجم ومرتفعة في الامتصاصية للأشعة الفوق بنفسجية 0.0270 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: *نسبة الحموضة، رقم البيروكسيد، الكثافة النوعية، الامتصاصية.*

المقدمة:

حظيت ثمار الزيتون وشجرتها المباركة بالذكر في القرآن الكريم حيث ذكرها سبحانه وتعالى في آيات عديدة، حيث يقول تبارك وتعالى: ﴿اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مَثَلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِن شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونِةٍ لَّا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ نُّورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَن يَشَاء وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ﴾ سورة النور (الآية 35).

تحتوى ثمرة الزيتون (الجزء اللحمي والبذرة) على 10 – 35 % زيت، حيث يحتوى الجزء اللحمي على زيت نسبته بين 25 – 50 % حسب نوع الثمرة، كذلك يحتوى زيت الزيتون على 1 % من أملاح (الكالسيوم، البوتاسيوم والماغنسيوم) وفيتامينات ذائبة في الدهن مثل (أ ، د ، هـ ، ك). يعد زيت الزيتون من أجود أنواع الزيوت لاحتوائه على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة إذ تمثل 56 – 83 % وتسمى بالأحماض الأساسية وهو من الزيوت الثابتة التي لا تتطاير والسائلة عند درجة حرارة الغرفة، تصنف جودة زيت الزيتون على أساس درجة الحموضة في الزيت المتمثلة بالنسبة المئوية لحامض الأوليك إذ أن ارتفاع درجة الحموضة يقلل من جودة الزيت. تنتج ثمار أشجار الكورتينا زيتاً يتميز بجودة عالية وتصل نسبه الزيت فيه من 18 الى 22**%**، ويحتوي على مستويات عالية من البوليفينول (polyphenols) تجعله في حالة استقرار، تزرع اشجار الكورتينا في مناطق مختلفة من العالم مثل الأرجنتين، البيرو، ليبيا ومصر. زيت الأربيكانا حساس للأكسدة وهذا يجعله غير ثابت خلال التخزين

بسبب انخفاض محتوى الزيت من الفينولات، كما أن زيته يتصف بانخفاض نسبة حمض الأوليبك وارتفاع نسبة الأحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة مثل حمض اللينوليك، ويمتاز الزيت بلونه الفاتح ومذاقه الحلو وانخفاض في الطعم المر والحار ويمتاز بنكهة فاكهيه. زيتون الشملالي يتبع الفصيلة الزيتونية وهو من أحسن الأصناف من حيث الإنتاج ونسبة الزيت ومقاومة الأمراض ولديه قدرة على تحمل الظروف القاسية، وهو منتشر في مناطق واسعة في شمال أفريقيا، ليبيا، تونس والجزائر. يتم استخلاص الزيت من الثمار عن طريق الضغط الميكانيكي للثمرة، وتختلف هذه الطريقة عن عملية الاستخلاص الكيميائي من حيث محافظتها على معظم المكونات الدقيقة الموجودة في ثمار الزيتون لذلك يحتفظ الزيت بجميع خواصه الكيميائية والطبيعية (Krichene et al.,2010). يحتوى زيت الزيتون على حمض الأوليك (oleic acid) الذي يقلل من نسبة الكوليسترول منخفض الكثافة الضار ويزيد نسبة الكوليسترول مرتفع الكثافة النافع مما يعمل على تقليل الإصابة بأمراض الأوعية الدموية، كذلك يعمل على التقليل من الإصابة بسرطان الثدي. فضلاً عن ذلك فإن وجود الفينولات وفيتامين (هـ) وغيرهما من مضادات الأكسدة الطبيعية التي تمنع تأكسد الدهون وتكوين الجذور الحرة التي تعمل على تلف خلايا الجسم (Fadda et al.,2012; Cicerale et al.,2013).

تعتبر النسبة المئوية للحموضة الحرة من المعايير الهامة جداً للحكم على جودة الزيت، وتؤدي زيادة نسبة الأحماض الحرة إلى زيادة سرعة أكسدة الأحماض غير المشبعة، وتقدر برقم الحموضة الذي يعرف بعدد مليغرامات البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في غرام واحد من الزيت، بينما تقدر نسبة الحموضة على أساس حمض الأوليبك وتعتبر هذه الدالة أيضاً من المعايير المهمة جداً للحكم على جودة الزيت، حيث أن زيادة نسبة الأحماض الحرة تؤدي إلى سرعة أكسدة هذه الأحماض ويترافق ذلك مع توقع بارتفاع رقم البيروكسيد للزيت ذو الحموضة الحرة المرتفعة(أحمد ومروان، 2002). إن من أهم العوامل التي تؤثر على هذه النسبة درجة نضج الثمار حيث بينت دراسة (Rotondi & Lercker، 2002) أن زيادة درجة النضج تؤدي إلى نشاط أنزيم الليبيز (Lipase) الذي يعمل على تفكيك الروابط الأستيرية في الجلسيريدات الثلاثية ويتسبب في زيادة نسبة الأحماض الدهنية الحرة، والتي تنتج عن النشاط الأنزيمي نتيجة توفر العوامل المساعدة (رطوبة ، حرارة، زمن وغيرها) خلال عملية تعبئة ونقل الثمار وعصر واستخراج وتخزين الزيت، وقد أكد كل من (Kiritsakis,1990; Boussenadji,1995; Par et al.,1998) إن مرحلة نضج الثمار من العوامل الرئيسية المؤثرة في نوعية الزيت. كما بينت دراسة قام بها (Famian et al., 2002)عن العلاقة بين كمية ونوعية الزيت تبعا لفترت نضج وجمع الثمار.

ذكر (الزبيدي، 2006) أن تخزين الثمار قلل جودة الزيت نتيجة لزيادة الأحماض الدهنية المشبعة (ميرستك، استيارك وبالمتيك) بنسبة (39.38%، 30.64% و26.56%) على التوالي والانخفاض في الأحماض الدهنية غير المشبعة (بالمتيوليك، أوليك ولينوليك) بنسبة (14.86%، 15.31% و8.21%) على التوالي بسبب تحللها أو أكسدتها أثناء التخزين، كما ازدادت الحموضة في الثمار المخزنة إلى (8.35%) مقارنة مع (0.78%) في الثمار الطازجة، وأشارت النتائج إلى انخفاض الرقم في الثمار الطازجة معنوياً (73.25%) مما شجع على التحلل الإنزيمي للثمار وبالتالي ساعد على تلفها.

يعرف رقم البيروكسيد بأنه كمية الأوكسجين الفعالة في الزيت والمكافئة لكمية اليود الحر الذي تحرر من يوديد

البوتاسيوم لكل 1كغ مادة دهنية تعبر عن نسبة البيروكسيدات المتشكلة نتيجة أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة. إن الأحماض الدهنية الحرة هي أكثر عرضة للأكسدة من الأحماض الدهنية المرتبطة على شكل جلسيريدات، والعوامل التي تؤدي لزيادة نسبة الحموضة تؤدي بالنتيجة لزيادة رقم البيروكسيد، ومن أهم العوامل التي تساعد على أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة الحرارة المرتفعة حيث أثبت (Uceda et al., 1999 ; Bosk, 1996) أن ارتفاع درجة الحرارة عن 35م° أثناء العصر يؤدي إلى ضياع النكهة، تدهور نوعية الزيت، ارتفاع البروكسيد، انخفاض الثابتية والتزنخ أيضاً، وبينت بعض الدراسات أن المواد الصلبة المعلقة تلعب دور في التحلل المائي حيث وضح (Frega et al., 1999) بأن المواد الصلبة المعلقة تقوم بالارتباط مع الأحماض الحرة مما يجعلها تترسب وبالتالي تقلل من حدوث الأكسدة.

يلعب مؤشر الامتصاصية بالأشعة فوق البنفسجية دوراً مهماً في تحديد جودة زيت الزيتون، ويستخدم في تحديد درجة الاكسدة (Alvarruiz et al., 2003). تتميز بعض الأحماض الدهنية بقدرة عالية على امتصاصية الاشعة فوق البنفسجية عند بعض الأطوال الموجية، حيث تعطي الامتصاصية عند طول موجي K_{232} نانومتر كمية نواتج الأكسدة الأولية الأساسية (الهيدروبيروكسيدات) ويعطي الامتصاصية المرتفعة عند طول موجة K_{270} نانومتر كمية نواتج الأكسدة الثانوية (المركبات الكربونيلية) وعلى العكس من ذلك لا تعط الزيوت الطبيعية وغير المؤكسدة امتصاصاً مرتفعاً عند هذه الموجات، وبالتالي فإن من مؤشرات جودة الزيت هو انخفاض الامتصاصية، وتنص المواصفة القياسية العالمية على أن الامتصاصية يجب أن لا تتجاوز 2.5 على طول الموجة 232 نانومتر وأن لا تتجاوز ≥ 0.25 على طول موجة 270 نانومتر وقيمة R=10 كحد أدنى. تعتبر الامتصاصية من مؤشرات جودة الزيت واحتمال خلطه بزيوت مكررة أو زيت بيرين أو زيت ردئ.

تبلغ كثافة زيت الزيتون حوالي 0.916 كغ / لتر، حيث تتوافق هذه الكثافة مع درجة حرارة 17 ^{0}م ، كما يتمدد زيت الزيتون مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي تقل كثافته، وبالتالي كلما زادت درجة الحرارة قلت كثافة زيت الزيتون والعكس صحيح (Harwood et al., 2000; Salvador et al.,2000).

المواد وطرق البحث:

1. تجميع العينات:

تم جمع عينات من ثمار الزيتون لثلاثة أصناف وهي كورتينا(إيطالي)، أربيكانا (أسباني) وشملالي (تونسي) في شهر 2022/11م من مزارع مدينة ترهونة بواقع 40 كيلوجرام لكل صنف، واستخلص منها الزيت في معصرة حديثة.

2 . طريقة التحليل:

تم تقدير الحموضة، رقم البيروكسيد والكثافة النوعية وفقاً لطريقة المجلس الدولي لزيت الزيتون (IOC,2001). كما تم حساب مؤشرات الامتصاصية بالأشعة فوق البنفسجية UV عند الاطوال الموجية K_{232}, K_{270} نانومتر باستخدام جهاز التحليل الطيفي الضوئي وفقاً لطريقة (COI/T.20/Doc.N.19) (IOC, 2006).

التحليل الإحصائي:

أستخدم برنامج Statistical Analysis System (SAS) لتحليل البيانات إحصائيا، وكان التصميم المستخدم (CRD) التصميم العشوائي الكامل، وقد استخدم اختبار دنكن للمقارنة بين المتوسطات.

النتائج والمناقشة:

رقم الحمض:

أوضحت نتائج تحليل رقم الحمض المبينة في الجدول (1) أن أعلى قيمة لرقم الحمض كانت في صنف أربيكانا، حيث بلغت 1.99 ملجم/كجم وأقل قيمة لرقم الحمض سجلت في صنف الشملالي، والتي لم تتجاوز 0.73 ملجم/كجم، بينما كانت متوسطة في صنف كورتينا 1.02 ملجم/كجم وبمتوسط عام للأصناف الثلاثة 1.25 ملجم/كجم.

جدول (1) متوسط قيم رقم الحمض ملجم/كجم لعينات زيت الزيتون قيد الدراسة.

التحليل	الصنف	Mean ± Std. Error المتوسط الحسابي ± الخطأ القياسي
رقم الحمض	شملالي	0.73±.00577 A
	اربيكانا	1.99±.00577 B
	كورتينا	1.02±.00577 c

*المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية عند مستوى معنوية (p> 0.01)

رقم البيروكسيد:

نلاحظ من خلال جدول (2) أن نتائج تحليل رقم البيروكسيد سجلت أعلى قيمة في زيت صنف الشملالي 7 ملي مكافئ/كجم وأقل قيمة كانت في زيت صنف أربيكانا 2.9 ملي مكافئ/كجم، بينما كانت النتائج في زيت صنف كورتينا 4.9 ملي مكافئ/كجم، ومن خلال النتائج المتحصل عليها يتضح أن كل العينات لم يتجاوز رقم البيروكسيد 20 ملي مكافئ/كجم وهو الحد الأقصى المسموح به في المواصفات القياسية الليبية.

جدول (2): متوسط القيم لرقم البيروكسيد ملي مكافئ/كجم لعينات زيت الزيتون قيد الدراسة.

التحليل	الصنف	Mean ± Std. Error المتوسط الحسابي ± الخطأ القياسي
رقم البيروكسيد	شملالي	7 ±.057 a
	اربيكانا	2.9 ±.057 b
	كورتينا	4.9 ±.057 c

*المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية عند مستوى معنوية (p> 0.01)

نتائج تحليل الكثافة النوعية:

بينت نتائج التحليل الموضحة في الجدول (3) أن قيمة الكثافة النوعية كانت مرتفعة في زيت صنف كل من الشملالي وأربيكانا وهي 0.92 كجم/لتر و0.93 كجم/لتر على التوالي وهي أعلى من القيم المحددة في المواصفات القياسية الليبية 0.910 كجم/لتر – 0.916 كجم/لتر ومنخفضة في صنف كورتينا 0.86 كجم/لتر.

جدول (3) متوسط للكثافة النوعية كجم/لتر لعينات زيت الزيتون قيد الدراسة.

التحليل	الصنف	Mean ± Std. Error المتوسط الحسابي ± الخطأ القياسي
الكثافة	شملالي	0.92 ± .0057 a
	اربيكانا	0.93 ± .0057 a
	كورتينا	0.86 ± .0057 b

*المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية عند مستوى معنوية (p> 0.01)

نتائج قياس الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية:

أوضحت نتائج قياس امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لزيت الزيتون صنف الشملالي المبينة في الجدول(4) أن القيم كانت أقل من مستوى تحسس جهاز القياس، بينما سجلت في زيت صنف أربيكانا 0.0240 نانومتر وصنف كورتينا 0.0270 نانومتر .

جدول (4) متوسط قيم الامتصاص للأشعة الفوق بنفسجية لعينات زيت الزيتون قيد الدراسة.

التحليل	الصنف	Mean ± Std. Error المتوسط الحسابي ± الخطأ القياسي
الامتصاص	شملالي	.0000 [a]
	اربيكانا	0.0240 ±0.0006 [b]
	كورتينا	0.0270 ±0.0006 [c]

*المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية عند مستوى معنوية (p> 0.01)

الخلاصة:

أظهرت جميع نتائج تحاليل (نسبة الحموضة، رقم البيروكسيد والكثافة النوعية) لزيت الزيتون للأصناف الثلاثة قيد الدراسة بأنها كانت أقل من القيم المحددة في المواصفات القياسية الليبية لزيت الزيتون، وعند مقارنة قيم الاصناف مع بعضها تميز زيت صنف كورتينا بجودة عالية مقارنة مع باقي الأصناف يليه صنف الشملالي.

المراجع:

أحمد، أحمد عاشور ومروان، العارف غيث. (2002). أساسيات كيمياء الأغذية. دار أويا للطباعة والتوزيع. طرابلس. ليبيا.(402- 420).

الزبيدي، عذراء عبدالله. (2006). تأثير خزن الثمار في بعض صفات زيت الزيتون. كلية الزراعة. جامعة بغداد.

المواصفة القياسية الليبية (2002). رقم (8) لزيت الزيتون المعد للطعام. المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية . ليبيا.

Alvarruiz, A.; Fernandez, E.; Montero, F.; Granell, J.; & Pardol, J.E. (2003). Analytical evaluation of Cornicabra virgin olive oil from Castilla-La Mancha, Spain. Eueopaen Food Researches Technology, (12): 48-52.

Boskou, D. (1996). Olive 0il: chemistrg and technology (pp. 59-60) Champaign IL: AOCS Press.

Boussenadji, R. (1995). Contribution to the Analytical Understanding of Algerian 0live Oil. Olivae. 57:50-53.

Cicerale, S., Conlan, X. A., Barnett, N. W., & Keast, R. S. (2013). Storage of extra virgin olive oil and its effect on the biological activity and concentration of oleocanthal. *Food research international*, *50*(2), 597-602.

Duncan, D. B. (1955). Multiple range and multiple F tests. *biometrics*, *11*(1), 1-42.

Fadda, C., Del Caro, A., Sanguinetti, A. M., Urgeghe, P. P., Vacca, V., Arca, P. P., & Piga, A. (2012). Changes during storage of quality parameters and in vitro antioxidant activity of extra virgin monovarietal oils obtained with two extraction technologies. *Food Chemistry*, *134*(3), 1542-1548.

Famiani, F., Proietti, P., Farinelli, D., & Tombesi, A. (2000, September). Oil quality in relation to olive ripening. In *IV International Symposium on Olive Growing 586* (pp. 671-674).
Frega, N., Mozzon, M., & Lercker, G. (1999). Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *76*, 325-329.
Harwood, J. (2000). *Handbook of olive oil: analysis and properties* (p. 4). R. Aparicio (Ed.). Gaithersburg, MD, USA: Aspen.
IOOC. (2001). Trade standard applying to olive oil and olive pomace oil.
Kiritsakis, A., & Markakis, P. (1991). Olive oil analysis. In *Essential oils and waxes* (pp. 1-20). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
Krichene, D., Allalout, A., Mancebo-Campos, V., Salvador, M. D., Zarrouk, M., & Fregapane, G. (2010). Stability of virgin olive oil and behaviour of its natural antioxidants under medium temperature accelerated storage conditions. *Food Chemistry*, *121*(1), 171-177.
Salvador, M. D., Aranda, F., Gomez-Alonso, S., & Fregapane, G. (2000). Quality characteristics of Cornicabra virgin olive oil. *Res. Adv. Oil Chem*, *1*, 31-39.
Uceda, M.; Hermoso, A.; Garcia, O.A., & Jmenez, B. (1999). Intraspecific. Acta Horticulturae, 474:652-659.

Estimation of acidity, peroxide number and specific density of three varieties of olive oil selected from Tarhuna farms

Abstract:

This study was conducted to estimate the acidity, peroxide number, specific gravity and UV absorbance of olive oil of three varieties (Arbicana - Cortina - Shemlali). The oil was pressed and extracted from the varieties under study in a modern press in November 2022. The results of the analyses and study showed when comparing the three varieties that the Shemlali variety is low in acid number 0.73 mg/kg and UV absorbance (below the sensitivity level of the measuring device) and high in specific density values 92 kg/L (20C/water at 20°C) and peroxide number 7 mEq/kg, while the results of the Arbicana variety were high in acid number 1.99 mg/kg and specific density 93 kg/L (20C/water at 20°C) and medium in peroxide number 2.9 mEq/kg and UV absorbance 0.0240 nm. The results of the Cortina variety were low in specific gravity values 86 kg/L (20 °C/water at 20 °C), medium in acid number 1.02 mg/kg, peroxide number 4.9 mEq/kg, and high in ultraviolet absorbance 0.0270 nm.

Keywords: *acidity, peroxide number, specific density, absorbance.*