تقييم إمكانية حدوث هجرة متبادلة بين زيت الزيتون البكر والبولي إيثيلين عالي الكثافة

نبيل بطي[1]

الملخص

هَدَفَ البحث إلى كشف احتمال حدوث هجرة متعاكسة بين المواد المضافة إلى البولي إيثيلين عالي الكثافة المستخدم في صناعة عبوات تعبئة زيت الزيتون البكر والزيت المعبأ، وقد صممت التجربة بالاعتماد على حبيبات البولي إيثيلين من جهة للحصول على أعلى سطح تماس ممكن بزيت الزيتون، وباستخدام نوعين منها أحدها أبيض اللون والثاني أحمر، كما دُرسَ تأثير كل من زمن التماس بين الحبيبات والزيت وزمن تخزين الزيت من جهة أخرى. ولتحديد ما يجري فعلاً عند تخزين الزيت في العبوات البلاستيكية بأبسط الطرائق، درس كل من رقم الحموضة، ورقم البيروكسيد، ولزوجة الزيت، وكشف وجود مركبات الدايينات المهاجرة على موجة امتصاص UV(232nm)، فضلاً عن دراسة العدّ الكلي للأحياء الدقيقة (لكشف احتمال وجود مثبطات نمو)، والاختبارات الحسية. كما قيست إمكانية حدوث هجرة للزيت إلى حبيبات البولي إيثيلين.

وقد خلصت الدراسة ومن خلال التحاليل الإحصائية إلى وجود فروق معنوية (P>0.01) بتأثير زمن تماس زيت الزيتون بسطوح حبيبات البولي إيثيلين البيضاء والحمراء في الهجرة المتبادلة وفي نتائج الاختبارات جميعها (P>0.05) ماعدا الحسية منها. كما تبيّن وجود فروق معنوية (P>0.01) مقارنة بين البولي إيثيلين الأبيض والأحمر على الاختبارات جميعها ماعدا رقم البيروكسيد.

الكلمات المفتاحية: البولي إيثيلين، زيت الزيتون، زمن التماس، الهجرة.

[1] قسم علوم الأغذية، كلية الزراعة، جامعة دمشق، ص. ب 30621، دمشق، سورية.

Evaluation of Some Migration Parameters Between the Virgin Olive Oil and the High Density Polyethylene

N. Bati[(1)]

ABSTRACT

The aim of this research was to investigate the possibility of any additives migration from the High Density Polyethylene (HDPE)- usually used as an olive oil container in the local market of Syria- into virgin olive oil. The experiment was designed from (HDPE) beads for maximum inter surface exchange between the oil and the (HDPE). Two variables were considered: 1- the type of (HDPE) white and red, and 2- the immersion time. Although the migration process is very complex, a simple methodology and new design were used to manifest the migration phenomenon successfully. Acidity index, peroxide value, viscosity, 232nm UV absorption of Dienes (migration parameter), total microbial count (growth inhibiter index) and finally sensory evaluation tests of the treated olive oil; and (HDPE) beads weight change were measured. Statistical analysis showed significant differences (P>0.01) on the effect of immersion time and the type of (HDPE) white and red on all the testing results with the exclusion of the sensory evaluation (P>0.05). This indicates the danger of consuming such an oil because toxicity is not sensory detectable. Moreover, Significant difference has been emerged (P>0.01), when comparing the effect of white and red (HDPE) on all the conducted tests excluding the peroxide value.

Key Words: Polyethylene, Olive oil, Immersion time, Migration

[(1)] Food Science Dept. Fac. Agr. P.O.Box 30621 Damascus, Syria.

المقدمة

يعدُّ زيت الزيتون البكر من المواد الغذائية الأساسية والمستخدمة على نطاق واسع في سورية ومنطقة المتوسط والعالم. ويزداد الطلب التسويقي العالمي عليه بسبب غناه بالعناصر الغذائية الصحية للإنسان. إلا أن تعرض زيت الزيتون لظروف تعبئة وتخزين سيئين يؤديان إلى تدنٍ في معايير جودته مما يحد من معدل تسويقه عالمياً، كما أنه يصبح عاملاً سلبياً يؤثر في صحة المستهلك (Firestone, 2005).

وتعدُّ سورية من أوائل دول العالم في زراعة أشجار الزيتون وفي إنتاج زيت الزيتون، ونتيجة تركز إنتاجه في مناطق محددة في سورية، ينقل المنتج ويُوزَّع إلى مناطق الاستهلاك سواء أكانت ضمن سورية أو خارجها بواسطة عبوات صفيح معدنية أو عبوات البولي إيثيلين تيري فتالات أو عبوات البولي إتيلين عالي الكثافة التي تحوي على العديد من المواد المضافة كمحسنات خواص زيادة على مادة البوليمر الأساسية (Simoneau, 2009 and 2008). لأنَّ هذه العبوات أسهل في التداول من العبوات الزجاجية إذ يمكن تشكيلها بسهولة إلى أحجام وأشكال مختلفة، كما أنها غير قابلة للكسر مما يضمن عدم ضياع المنتج خلال عملية التسويق، إلا أن عميلة النقل غالباً ما تجري في الظروف الجوية العادية وبعض الأحيان ضمن درجات حرارة مرتفعة مما يسبّب التعرض لخطر هجرة المواد الموجودة في العبوات إلى الزيت، ويزيد الوضع سوءاً أن المواد المضافة إلى البولي إتيلين عالي الكثافة تضاف دون الأخذ بالحسبان الطبيعة الكيميائية لمادة التعبئة والمادة الغذائية، ودون فهم الآلية والشروط الكامنة لهجرة هذه المكونات الضارة إلى المادة الغذائية بشكل عام والزيت بشكل خاص (Pasiero, 2006)؛ (Feigenbaum *et al*., 2002)؛ (Tawfik, 2005)؛ وقد سعت الدراسات إلى إيجاد ارتباط بين العبوات المصنوعة من مادة البولي إتيلين بشكل عام ومعدل هجرة مكوناته إلى الزيت، وظروف حدوثه وأثاره في نوعية زيت الزيتون، لأنّ المادة الدهنية التي يحتويها زيت الزيتون تتصف بأنّها ذات بنية كيميائية معقدة (Tawfik, 2005)، ويتعلق معدل هجرة مكونات اللدائن إلى المادة الزيتية طرداً بدرجة حرارة التخزين والمدة الزمنية للتخزين ودرجة رطوبة الزيت، كما يتفوق البولي إتيلين على بقية أنواع اللدائن في معدل الهجرة (Tawfik, 2005)؛ (O'Brien *et al.*, 1999)؛ (Castle *et al.*, 1992). ولتحديد معدل هجرة المواد المضافة من البولي إيثيلين تيري فتالات إلى الزيت بشكل عام وزيت الزيتون بشكل خاص، تُقاس امتصاصية هذه المواد بالأشعة فوق البنفسجية باستخدام جهاز المطياف الضوئي (Albarino, 1973)؛ (Sidwell, 1992)؛ (O'Brien *et al.*, 1999)؛ (Reeves, 1997). وفي مثل هذه الدراسات يُحذّر - بحسب توصيات وكالة سلامة الغذاء الفرنسية - من استخدام مواد زيتية بديلة عن زيت الزيتون في تحديد مدى فعالية الهجرة

بينه وبين اللدائن المتنوعة وخاصة على درجة حرارة اختبار مرتفعة بسبب الاختلاف في التركيب الكيميائي وفعالية الزيت (Piringer and Baner, 2008)، واختلاف طول سلسلة الأحماض الدهنية المشبعة (Tawfik, 2005)، فضلاً عن التركيب الكيميائي المعقد للدائن (Castle *et al.*, 2004)؛ (Pasiero, 2006).

أهمية البحث

ونظراً إلى عدم وجود دراسات مرجعية متخصصة محلية تحدد مدى سلامة زيت الزيتون البكر من التلوث والثبات الكيميائي في أثناء عملية التخزين والنقل ضمن عبوات البولي إيثيلين عالي الكثافة، ووجود دراسات عالمية معقدة تستخدم في تحديد التغيرات التي تطرأ على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والصحية للزيت بتماس اللدائن (Pasiero, 2006)، لذلك جاء البحث بهدف:

1- دراسة التغيرات الفيزيائية والكيميائية التي تطرأ على زيت الزيتون البكر بنتيجة التماس مع سطوح حبيبات (HDPE) كبديل عن الأوعية المستخدمة في التعبئة.

2- دراسة تأثير مدة التماس السطحي في الصفات الفيزيائية والكيميائية لزيت الزيتون البكر ضمن الشروط ذاتها، فضلاً عن دراسة التغيّرات الكمية التي قد تطرأ على وزن حبيبات البولي إيثيلين.

مواد البحث وطرائقه

من أجل الحصول على أكبر مساحة تماس بين مادة البولي إيثيلين عالي الكثافة وزيت الزيتون البكر، استُعينَ بمجموعتين من حبيبات من مادة البولي إيثيلين عالي الكثافة إحداهما بيضاء اللون والأخرى حمراء اشتُريتا من السوق المحلية. كما استُعين بعينات من زيت الزيتون البكر المعصور على البارد من مصدر موثوق به.

وقد حُسب أعظم سطح تماس بين الزيت وحبيبات البولي إيثيلين عالي الكثافة التي تمثل السطح الداخلي لعبوة التعبئة، وفق ما يأتي: سطح حبيبة البولي إيثيلين الكروية = $4\pi r^2$ إذ r: نصف قطر حبيبة البولي إيثيلين المقيسة =0.208 سم وπ~3.14 وهكذا تكون مساحة سطح الحبيبة =4*3.14*(0.208)²= 0.5434سم² ومساحة العبوة قياس 20 ليتراً من الداخل = 4309 سم² (مقدرة بقياس مباشر للسطوح الداخلية الستة في عبوة الزيت) وعدد الحبيبات الواجب إضافتها إلى البيشر للحصول على مساحة العبوة المطلوبة =7935 حبيبة بولي إيثيلين. ومن أجل تسهيل عملية القياس بتخفيف عدد الحبيبات المستخدمة تبيّن أن: المساحة التي تشغلها 1000 حبة بولي إيثيلين=1000*0.5434 = 543,4 سم²، وهذه المساحة تعادل = 543,4 سم² ÷ 4309 سم² = 0.1261 أو 1\7,9297 من المساحة الداخلية للعبوة.

وقد طبقت الاختبارات الآتية:

1 - التغيير في وزن حبيبات البولي إتيلين (الأبيض والأحمر) نتيجة امتصاص مكونات زيت الزيتون أو هجرة المواد المضافة من البولي إيثيلين إلى الزيت، إذْ وُزنت حبيبات البولي إيثيلين قبل غمر الحبيبات بزيت الزيتون وبعده بدقة تصل حتى 4 فواصل عشرية، وقد غسلت طبقة الزيت الرقيقة بتماس الحبيبات بالكحول الإيتيلي لأنّه لا يذيب البولي إيتيلين. وحُسب الفرق في الوزن بالميليغرام.

2- اللزوجة التي درست كمؤشر لحدوث هجرة البوليميرات من البولي إيثيلين للزيت، باستخدام جهاز ViscoTech, Hispania, S. L. V1L, SociedadUni. Personal C/. Vidriers, n˚21 – POL. Ind. (La Cometo) 43700 EL Venaell, Tanagona. لقياس مقاومة الزيت لدوران المغزل المعدني L2 داخل عينة الزيت بسرعة R=100 دورة بالدقيقة ISO 2555, 1989(E).

3– الكشف عن عدم احتمال نمو الأحياء الدقيقة بطريقة العد الكلي، وذلك بنتيجة وجود مواد غريبة أو سامة مهاجرة من سطح حبيبات البولي إيثيلين إلى زيت الزيتون المراد اختباره ومقارنة النتائج بتلك للزيت الشاهد(AOAC, 1990).

4- اختبار الرائحة والشفافية: استُعين بلجنة تذوق مكونة من تسعة أشخاص لتبيان أي تغير في شفافية الزيت بالعين المجرّدة أو في رائحة الزيت؛ وذلك بعد معاملة الزيت بحبيبات البولي إيثيلين البيضاء منها والحمراء، بوجود عينة شاهد غير معاملة، وذلك خلال مدة التخزين.

5- اختبار الامتصاصية بالأشعة فوق البنفسجية بطول الموجة 232 nm بهدف الكشف عن بيروكسيدات الدايين (Firestone, 2005) كمؤشر لأكسدة الزيت وهجرة الدايينات من البولي إيثيلين في أثناء التخزين؛ وذلك باستخدام طريقة (IOOC, 2006) وطريقة معدلة عن (بطي، 2010) وذلك باستخدام مصباح الأشعة فوق البنفسجية بدلاً عن الليزر. وقد أُخذت القراءة بحسب التسلسل الزمني: (0.5 شهر–2.0 شهر - 3.0 أشهر– 4.5 أشهر).

6- تقدير الحموضة الحرة مقدرة كنسبة مئوية لحمض الأوليك الحر وفق طريقةAOCS Cd3D-63 (1990).

7- رقم البيروكسيد: مقدراً بالميللي مكافئ أوكسجين فعال/كغ زيت وفق طريقة AOCS Cd3D-62 (1990).

التحليل الإحصائي:

نُفّذ التحليل الإحصائي باستخدام برنامج SPSS لنتائج الاختبارات جميعها الفيزيائية والكيميائية المطبقة على زيت الزيتون وحبيبات البولي إيثيلين باستخدام عاملين بثلاثة مكررات. وكان العامل الأول لون حبيبات البولي إيثيلين (أبيض وأحمر)، والعامل الثاني

زمن تماس زيت الزيتون بحبيبات البولي إيثيلين.؟ وحُسب أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى ثقة (P>0.01) لكل من العاملين. وقد حسب كل من المتوسط الحسابي والانحراف المعياري للنتائج جميعها، كما حُسبَ معامل الارتباط r.

النتائج والمناقشة

يظهر الجدول (1) متوسطات قيم الاختبارات المطبقة على زيت الزيتون البكر وحبيبات البولي إيثيلين عالي الكثافة ذات اللون الأبيض، ويظهر الجدول (2) متوسطات قيم الاختبارات المطبقة على زيت الزيتون البكر وحبيبات البولي إيثيلين عالي الكثافة ذات اللون الأحمر، إذْ جرت التجارب بمعدل ثلاثة مكررات.

يظهر الجدول (1) تفاعلاً معنوياً (P>0.01) في معظم التحاليل بين زيت الزيتون البكر وحبيبات البولي إيثيلين البيضاء الممثلة لعبوة الغالونات البيضاء. فقد انخفضت النسبة المئوية للحموضة الحرة من 0.47% في عينة الشاهد إلى 0.47، 0.43، 0.43، 0.42، خلال مدد التماس هذه، وهي 0.5، 2.0، 3.0 و4.5 أشهر، بحسب التسلسل، وكان معامل الارتباط=0.93- (r) مرتفعاً ولكنه سلبي. وقد يعزى انخفاض الحموضة الحرة إلى ادمصاصها ضمن مسامات حبيبات البولي إيثيلين بسبب زيادة في وزن هذه الحبيبات، أو بسبب عملية بلمرتها (Simoneau, 2009) المشار إليها أيضاً بزيادة مؤشر اللزوجة.

كما حصل تفاعل معنوي (P>0.01) مماثل بين زيت الزيتون البكر وحبيبات البولي إيثيلين البيضاء في انخفاض قيم قرائن البيروكسيد خلال مدد التخزين ذاتها من 7.40 في الشاهد إلى 7.07، 5.40، 5.40 و5.20 بحسب التسلسل الزمني للتخزين (Albarino, 1973). وكان معامل الارتباط (r)=0.91- وهو مرتفع ولكنه سلبي أيضاً. ويعزى سبب هذا الانخفاض كما هو الحال في الحموضة الحرة إلى هجرة البيروكسيدات واحتمال ادمصاصها ضمن مسامات البولي إيثيلين، أو إلى بلمرتها (Simoneau, 2009) بدليل ارتفاع مؤشر اللزوجة معنوياً (P>0.01) من 76.0، 87.0، 87.0، 87.3 و88.0، بحسب التسلسل، وخلال المدد الزمنية المدروسة. وكان معامل الارتباط (r)=0.66 موجباً بدليل زيادة البوليميرات مع مدد التماس بالبولي إيثيلين الأبيض. وقد تكون الزيادة في وزن الحبيبات مؤشراً إيجابياً لخفض رقم البيروكسيد والحموضة الحرة وقد زاد وزن هذه الحبيبات من 0.00 في الشاهد إلى 0.66، 7.30، 8.96 و53.30 ملغ بعد أربعة أشهر ونصف من التخزين. وكان معامل الارتباط (r)=0.86 موجب ومرتفع وهذا يؤكد عملية الهجرة من الزيت إلى البولي إيثيلين أيضاً. مع الزيادة في الامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية على طول الموجة 232 nm من 270 في الشاهد وبتسلسل 270، 300، 360 وحتى 390 خلال مدد التخزين بدمج كل من طريقة (IOOC, 2006) والطريقة المعدلة عن (بطي، 2010) وهذا الناتج يتفق مع (Albarino, 1973)، كما كان معامل الارتباط

(r)=0.97 موجباً ومرتفعاً، بدليل تراكم الدايينات -C=C=C- بأنواعها جميعها في زيت الزيتون وخاصة تلك الواردة من البولي إيثيلين على اعتبار أن رقم البيروكسيد قد أظهر انخفاضاً بنتيجة التماس. ويؤكد حصول هذه الهجرة الضارة انتقال بعض المواد السامة والمثبطة لنمو الأحياء الدقيقة (P>0.01) من حالة نمو كثيف 53 مستعمرة في عينة الشاهد إلى 6.0، 2.6، 2.3، إلى 1 مستعمرة بحسب التسلسل الزمني المطبق، وكان معامل الارتباط (r)=0.82- سالباً ومرتفعاً نسبياً، بدليل الانخفاض الكبير في عدد الأحياء الدقيقة خلال مدة التخزين الأولى، واستمرار انخفاضها مع طول مدة التخزين؛ وهذا يتفق مع (Feigenbaum *et al.*, 2002) ومع زيادة الامتصاصية بنتيجة تراكم بعض المواد غير الملائمة لنمو هذه الأحياء الدقيقة(Firestone, 2005) كما يظهر في الجدول (1). وقد كشفت لجنة التذوق عدم وجود فروق معنوية (P>0.05) بين عينات الرائحة والنقاوة، وهذا دليل على عدم قدرة الإنسان على الكشف الحسي لهذه التغييرات الضارة. ومن هذه التحاليل نكتشف وجود هجرة غير حميدة من البولي إيثيلين عالي الكثافة الأبيض إلى زيت الزيتون البكر بدليل انخفاض معنوي قوي في نمو الأحياء الدقيقة مترافق مع زيادة في معدل الدايينات المهاجرة من البولي إيثيلين إلى الزيت، ويزداد معدل هذه الهجرة وهذا التأثير مع إطالة مدة التخزين. أمّا انخفاض مؤشري البيروكسيد والحموضة الحرة فيعدُّ إيجابياً وجيداً، أمَّا الزيادة في رقم اللزوجة الناتج عن الزيادة في البوليميرات فتعدُّ مؤشراً سلبياً.

وبدراسة جميع مؤشرات هجرة وتفاعل مكونات زيت الزيتون البكر مع مكونات حبيبات البولي إيثيلين الأحمر في الجدول (2)، تبيّن انخفاض معنوي (P>0.01) في % للحموضة الحرة من 0.47 في كل من عينة الشاهد والأسبوعين إلى 0.44، 0.44، 0.43 خلال مدد التخزين 0.5، 2، 3 و4.5 أشهر، على التسلسل. وكان معامل الارتباط مرتفعاً وسالباً (r)=0.95- وهذا ما يؤكد هجرة بعض الأحماض الدهنية الحرة من الزيت إلى البولي إيثيلين. كما لوحظ انخفاض معنوي مماثل لرقم البيروكسيد من 7.40 ميللي مكافئ/ كغ زيت إلى 7.07، 5.40، 5.40 و5.20 ميللي مكافئ/ كغ زيت، خلال مدد التخزين؛ وهذا يتفق مع (Albarino, 1973). وكان معامل الارتباط (r)=-0.91 مرتفعاً وسالباً. وهذا الانخفاض في كل من الحموضة الحرة ومؤشر البيروكسيد دليل هجرة هذه المكونات إلى مسامات البولي إيثيلين أو بلمرتها بحسب (Simoneau, 2009) بدليل زيادة اللزوجة مع زيادة مدد التخزين (P>0.01)، إذ ارتفعت اللزوجة من 76 سانتي بويز في عينة الشاهد إلى 87، 87، 87.33 و88.0 سانتي بويز خلال مدد التماس المدروسة. وكان معامل الارتباط (r)=0.66.

والنتيجة المفاجئة وغير المتوقعة هي الزيادة في وزن الحبيبات الحمراء للبولي إيثيلين (P>0.01) من 0.00 في الشاهد إلى 0.63، 6.40، 8,80 و48.20

الجدول (1) متوسطات قيم الاختبارات المطبقة على زيت الزيتون البكر وحبيبات البولي إيثيلين البيضاء

الاختبارات المطبقة على الزيت والبولي إيثيلين الأبيض	متوسطات قيم الاختبارات المطبقة على زيت الزيتون وبولي إيثيلين الأبيض خلال المدد الزمنية المدروسة مع الانحراف المعياري				
	الشاهد	0.5 شهر	2 أشهر	3 أشهر	4.5 أشهر
رقم الحموضة	0.47 a (±0.01)	0.47 a (±0.02)	0.43 b (±0.01)	0.43 b (±0.02)	0.42 c (±0.02)
رقم البيروكسيد	7.40 a (±0.02)	7.07 a (±0.03)	5.40 b (±0.2)	5.40 b (±0.3)	5.20 c (±0.00)
اللزوجة الحركية (SP)	86.0 a (±0.03)	87.0 b (±0.00)	87.0 b (±0.00)	87.3 b (±0.5)	88.0 c (±0.00)
الزيادة في وزن حبيبات البولي إيثيلين (مغ)	0.00 a (±0.00)	0.66 b (±0.0)	7.30 c (±0.3)	8.96 d (±0.3)	53.30 e (±0.4)
الامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية 232 nm	270 a (±0.08)	270 a (±0.09)	300 b (±0.11)	360 c (±0.08)	390 d (±0.07)
العد الكلي لمستعمرات الأحياء الدقيقة (مستعمرة)	53 a (±0.1)	6.0 b (±0.1)	2.6 c (±0.5)	2.3 d (±0.3)	1.0 e (±0.0)
(الرائحة)	(±2)9a	(±1)9a	(±1)8a	(±2)9a	(±1)8a
(النقاوة)	(±2)9a	(±1)9a	(±2)10a	(±1)9a	(±1)9a

(e, d, c, b, a) أحرف مختلفة على سطر واحد تشير إلى وجود فرق معنوي (P>0.01) وللحسية (P>0.05)

ملغ خلال مدد التماس المختبرة. وكان معامل الارتباط (r)=0.87 موجباً ومرتفعاً أيضاً. أمّا ما يخص اختبار الامتصاصية بالأشعة فوق البنفسجية فقد ازدادت هذه الامتصاصية خلال مدد التخزين من 270 في عينة الشاهد مروراً في 290، 320، 380 و468، على التسلسل، وهذا يتفق مع (Albarino, 1973). وكان معامل الارتباط (r)=0.98 مرتفعاً وموجباً، وهذا دليل قوي على هجرة مواد لها خاصية الدايينات. إلا أن مركبات الدايين -C=C=C- هذه مرافقة أيضاً لانخفاض في رقم البيروكسيد، كما هي الحال مع حبيبات البولي إيثيلين البيضاء. فهذا يشير إلى أن هذه الدايينات لها طبيعة أخرى مختلفة عن البيروكسيدات الناتجة عن تأكسد الدهون وهذا يتفق مع (Albarino, 1973). وقد يؤكد احتمال هجرتها من المواد المضافة إلى البولي إيثيلين إلى عينات الزيت المغمورة فيه. ويؤكد ذلك حصول انخفاض معنوي (P>0.01) في عدد المستعمرات من 53 في عينة الشاهد إلى 4، 2.3، 2، و1 مستعمرة خلال مدد التماس (Firestone, 2005) بسبب عملية الهجرة هذه ولوجود مثبطات نمو أيضاً بدليل ثبات العوامل الأخرى، وهذا يتفق مع (Feigenbaum *et al.*, 2002). وكان معامل الارتباط (r)=0.64- سالباً ولكن انخفاض في معامل الارتباط هنا ناتج عن الانخفاض الحاد في نمو الأحياء الدقيقة من الأسبوعين الأولين للتجربة. وتؤكد قيم لجنة التذوق عدم

وجود فروق معنوية (P>0.05) بين رائحة الزيت المعالج ونقاوته في العينات جميعها، وهذا قد يؤكد عدم تفكك البيروكسيدات لعدم ظهور أي رائحة لنواتج تفككها بسبب ادمصاصها داخل حبيبات البولي إيثيلين الأحمر عالي الكثافة. وهذه النتائج تتطابق مع تلك للبولي إيثيلين الأبيض.

وبمقارنة نتائج التجربتين يظهر وجود بعض التطابق بناتج التفاعل بين زيت الزيتون البكر وكلا النوعين من البولي إيثيلين عالي الكثافة الأبيض والأحمر. وبشكل خاص في رقم الحموضة ورقم البيروكسيد واللزوجة والقراءة الحسية. وقد ظهرت بعض الفروقات (P>0.01) في زيادة الوزن والامتصاصية والعد الكلي للمستعمرات.

ومن هذه التحاليل نكتشف وجود هجرة غير حميدة من البولي إيثيلين عالي الكثافة الأبيض والأحمر إلى زيت الزيتون البكر بدليل انخفاض معنوي قوي في نمو الأحياء الدقيقة مترافق مع زيادة في معدل الداييّنات المهاجرة من كلا نوعي البولي إيثيلين إلى الزيت، ويزداد معدل هذه الهجرة وهذا التأثير مع إطالة مدة التخزين. أمّا انخفاض مؤشري البيروكسيد والحموضة الحرة في كلتا الحالتين فيعدُّ إيجابياً، أمّا الزيادة في رقم اللزوجة الناتج عن الزيادة في البوليميرات فيعدُّ مؤشراً سلبياً لأنّ البوليميرات ضارة مهما كان مصدرها الزيت أو البولي إيثيلين.

الجدول (2) متوسطات قيم الاختبارات المطبقة على زيت الزيتون البكر وحبيبات البولي إيثيلين الحمراء

الاختبارات المطبقة على الزيت والبولي إيثيلينالأحمر	متوسطات قيم الاختبارات المطبقة على زيت الزيتون وبولي إيثيلين الأحمر خلال المدد الزمنية المدروسة مع الانحراف المعياري				
	الشاهد	0.5 شهر	2أشهر	3أشهر	4.5أشهر
رقم الحموضة%	0.47 a (±0.03)	0.47 a ±0.02)	0.44 b (±0.02)	0.44 b (±0.01)	0.43 c (±0.04)
رقم البيروكسيد	7.40a (±0.04)	7.07b (±0.01)	5.40 c (±0.30)	5.40 c (±0.30)	5.20 d (±0.02)
اللزوجة الحركية (SP)	86.0 a (±0.30)	87.0 b (±0.10)	87.0 b (±0.20)	87.6 b (±0.50)	88.0 c (±0.70)
الزيادة في وزن حبيبات البولي إيثيلين الأحمر (مغ)	0.00 a (±0.2)	0.63 b (±0.2)	6.40 c (±0.3)	8.80d (±0.1)	48.20 e (±0.2)
الامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية 232 nm	270 a (±0.07)	290 b (±0.08)	320 c (±0.04)	380 d (±0.07)	468 e (±0.05)
العد الكلي لمستعمرات الأحياء الدقيقة (مستعمرة)	53 a (±3.00)	4.0 b (±1.0)	2.3 c (±0.01)	2.0 d (±0.50)	1.0 e (±0.00)
(الرائحة)	(±1)9a	(±1)9a	(±1)8a	(±1)9a	(±1)8a
(النقاوة)	(±1)10a	(±1)9a	(±1)9a	(±1)8a	(±1)9a

(e, d, c, b, a) أحرف مختلفة على سطر واحد تشير إلى وجود فرق معنوي (P>0.01) والحسية (P>0.05)، سانتي بويز (SP)

ويوضح الجدول (3) متوسطات قيم الاختبارات المطبقة على زيت الزيتون البكر وحبيبات البولي إيثيلين عالي الكثافة البيضاء والحمراء على درجة حرارة 70 مئوية مدة 12 يوماً.

ومن مراجعة الجدول (3) نجد حصول تطابق في معظم الاختبارات المنفذة وتباين في بعضها الآخر. إذْ حصل تطابق في انخفاض (P>0.01) النسبة المئوية للحموضة الحرة ورقم البيروكسيد وارتفاع في مؤشر اللزوجة في كل من الحالتين المذكورتين في الأعلى؛ وهذا يتفق مع (Simoneau, 2009).

وبدراسة التغيّرات في وزن الحبيبات الحمراء المخزنة في زيت الزيتون البكر مقارنة بتلك البيضاء المخزنة ضمن الشروط نفسها، كان معدل زيادة الوزن بالنسبة إلى الحبيبات الحمراء أعلى قليلاً من تلك البيضاء.

أمّا عند قراءة الامتصاصية بالأشعة فوق البنفسجية فقد تبيّن وجود تراكم معنوي (P>0.01) في حالة عينات الزيت بتماس الحبيبات الحمراء عند مقارنتها بالعينات التي هي بتماس مع الحبيبات البيضاء إذ ارتفعت القراءة من 270 في الشاهد إلى 468 بعد أربعة أشهر ونصف من التخزين مع الحبيبات الحمراء. في حين ارتفعت إلى 390 في حالة الحبيبات البيضاء دليل أنها أكثر أماناً، وبشكل عام هذه الزيادة تتفق مع نتائج (firestone, 2005).

ولوحظ أيضاً حدوث انخفاض في النسبة المئوية للحموضة في كل من عينات الزيت التي هي بتماس مع الحبيبات البيضاء (إذ وصلت قيمتها إلى 0.51) والعينات التي بتماس مع الحبيبات الحمراء (إذ وصلت قيمتها إلى 0.53) أي إنَّ قيمتها أكبر في عينات الزيت التي بتماس مع الحبيباتالحمراء. كذلك الأمر بالنسبة إلى اللزوجة والامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية.

إذ وصلت قيمة اللزوجة إلى 87.0 والامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية إلى 290 في العينات التي بتماس مع الحبيبات البيضاء، ووصلت قيمة اللزوجة إلى 87.3 والامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية إلى 310 في العينات التي بتماس مع الحبيبات الحمراء، إلا أن قيمة رقم البيروكسيد كانت في العينات التي بتماس مع الحبيبات البيضاء 8 وفي العينات التي بتماس مع الحبيبات الحمراء 7.60. وكانت كثافة نمو الأحياء الدقيقة ضعيفة مع كلتا الحالتين بدليل وجود مثبطات نمو في الزيت، وهذه النتائج تتفق مع(firestone, 2005) ووجود هذه المثبطات ناتجة عن عملية الهجرة. ففي هذه الدراسة وجد 5 مستعمرات في البيئة الحاوية على الزيت الذي كان بتماس مع الحبيبات البيضاء (Feigenbaum *et al.*, 2002). في حين وجد 4 مستعمرات في البيئة الحاوية على الزيت الذي كان بتماس مع الحبيبات الحمراء. أمّا بالنسبة إلى رائحة عينات الزيت التي بتماس مع الحبيبات البيضاء، وكذلك الحمراء، فقد وُجدتْ تغيّرات معنوية (P>0.05) محسوسة

كرائحة تزنخ مشيرة إلى حدوث عملية تأكسد في الزيت المخزن، إلا أن التغييرات في نقاوة الزيت لم تكن محسوسة معنياً (P>0.05).

الجدول (3) متوسطات نتائج الاختبارات بالدرجة 70 ْم مدة 12 يوماً

الاختبارات المطبقة على الزيت وحبيبات البولي إيثيلين	متوسطات قيم الاختبارات للعينات (البيضاء)	متوسطات قيم الاختبارات للعينات (الحمراء)	متوسطات قيم الاختبارات للشاهد
% الحموضة	0.51 b (± 0.01)	0.53 b (± 0.02)	0.47 a (±0.00)
رقم البيروكسيد	8 b (± 0.12)	7.60 b (± 0.31)	7.40 a (± 0.11)
اختبار اللزوجة(SP)	87.0 b (± 1.5)	87.3 b (± 0.61)	86.0 a (± 1.3)
زيادة وزن الحبيبات المعاملة بالزيت (مغ)	1.10 b (± 0.01)	1.30 b (± 0.01)	0.00a (± 0.01)
الامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية 232 nm	290 b (± 1.7)	310 b (± 2.01)	270 a (± 0.9)
متوسط عدد مستعمرات الأحياء الدقيقة (مستعمرة)	**5**b (± 0.3)	4 b (± 0.2)	53a (± 3.5)
اختبار الرائحة	(±3) 9 b	(±3) 9 b	(±2) 5 a
اختبار الشفافية	(±2) 8 b	(±2) 8 b	(±2) 4 a

(e, d, c, b, a) أحرف مختلفة على سطر واحد تشير إلى وجود فرق معنوي (P>0.01) وللحسية (P>0.05)

وعند رفع درجة حرارة التماس إلى 70 درجة مئوية بين الزيت وكلا النوعين من البولي إيثيلين عالي الكثافة الأبيض والأحمر مدة 12 ساعة فقط، فقد ظهرت بعض التغييرات في خصائص الزيت تعادل تلك الناتجة عن التخزين مدة تقل عن الشهرين في ظروف حرارة الغرفة.

الاستنتاجات والتوصيات

1 – هناك هجرة غير حميدة من البولي إيثيلين عالي الكثافة (الأبيض والأحمر) إلى زيت الزيتون البكر.

2 – يزداد معدل الهجرة غير الحميدة مع إطالة مدة التخزين.

3- تخزين زيت الزيتون البكر بتماس البولي إيتيلين عالي الكثافة على درجة حرارة 70 مئوية زاد من معدل الهجرة غير الحميدة، ومن معدل فساد الزيت.

ولابدَّ من التوصية بتوعية المستهلك بنقل زيت زيتون عبوات البولي إيتيلين إلى عبوات زجاجية مع تخزينها بعيداً عن الضوء في مكان بارد للمحافظة على جودة الزيت. كما نوصي بتأسيس مخبر بحثي قادر على تحليل المواد المهاجرة من اللدائن والعبوات الأخرى بهدف حماية الزيت والمستهلك.

REFERENCES المراجع

بطي نبيل. (2010). جهاز كشف الغش في زيت الزيتون والحليب السائل بالاعتماد على قياس المقاومة الضوئية الليزرية. براءة الاختراع قرار وزارة الاقتصاد والتجارة رقم/1567/ تاريخ -06-2010, 03دمشق، الجمهورية العربية السورية.

AOAC., (1990). Official Methods of Analysis, 15th ed. AOAC, Arlington, VA.

AOCS Cd3D-63 (1990), Free Fatty Acid Evaluation, *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 6th Edition, 2nd printing.

AOCS Cd3D-62 (1990). Peroxide Value Evaluation, *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 6th Edition, 2nd printing

ISO 2555, (1989 E), Determination of apparent viscosity by the Brookfield Test Method.

AlbarinoR. V. (1973). Ultraviolet spectroscopy of molten polyethylene: analysis of an antioxidant, Appl. Spectrosc. 27, Issue 1, pp 46-50

Castle, L.; HedgcockSE.; KwiatkowskaCA.; SharmanM. And Smith ID. (1992). An improved olive oil overall migration test for plastics using Karl Fischer titration. Food and Chemical Toxicology, 24 (1):23-26

CastleL.; Macathur R.; Mead E. M. and Read W. A. (2004). Measurement uncertainty associated with overall migration testing. Food additives and contaminants, 21(3): 256-264

Feigenbaum A.; Scholler D.; Bouquant J.;B rigot G.; Ferrier D.; Franz R.; Lillemark R.; Riquet A. M.; Petersen J. H.; VanLierop B. and Yagoubi N. (2002). Safety and quality of food contact materials. Part I: Evaluation of analytical strategies to introduce migration testing into good manufacturing practice. Food Additives and Contaminants, 19(2): 184-201.

Firestone, D. (2005). Bailey's Industrial Oil and Fat Products (6th ed.: Shahidi, F.) Olive oil, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. 6:303-331

IOOC. (2006). International olive oil council activities: (COI-T.20-DOC. NO.19) World olive oil consumption. www.Internationaloliveoil.org.

O'brien A.; Goodson A. and Cooper I. (1999). Polymer additive migration to foods--a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for high density polyethylene (HDPE). Food Additives and Contaminants. Sep;16(9):367-80.

Pasiero P. (2006). Compilation of analytical methods for model migrants in foodstuffs: Review of analytical methodologies (Simoneauc. and Franzr. Ed.), Modeling migration from plastics into foodstuffs as a novel and cost efficient tool for estimation of consumer exposure from food contact materials, Europian communities, Italy.1-84.

Piringer O. G. and Baner A. L. (2008). Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals, AVI Press, pp 632.

Reeves B. J. (1997). An ultraviolet spectrophotometric method as an alternative test for determining overall migration from aromatic polyester packaging materials into fatty food oils. Food Additive and Contaminants. Aug-Oct; 14(6-7): 591-599.

Simoneau C. (2009). Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs, JRC scientific and technical reports, ACRL-NRL-FCM publication (1stEd.) en: Italy,1-58

Simoneau C.; Beldì G.; Franchini F. and Hannaert P. (2008). Suitability of new sources of olive oil intended to be used as simulant D in migration testing, OPOCE, EUR, Scientific and Technical Research Reports. EU. JRC45928.

Sidwell J. A. (1992). Food contact polymeric material, overall (global) migration of the constituents of plastics packaging into olive oil, Rapra Technology LTD. Vol. 6.No. 1.Report 61.pp 112.

TawfikS. M. (2005). Interaction of packaging materials and Vegetable oils. Global migration and oil absorption. Journal of Food Technology.3 (4) PP 506- 510.

Received	**2012/06/24**	**إيداع البحث**
Accepted for Publ.	**2012/12/19**	**قبول البحث للنشر**