

## المميزات الطيفية لزيت الزيتون وبعض الزيوت النباتية في المجال 200-2000 نانومتر

فواز سيوف<sup>(1)</sup>

### الملخص

قارنت هذه الورقة بين أطيايف امتصاص زيت الزيتون وزيت دوار الشمس، والنخيل والذرة والخرادل المأخوذة في المجال 200-2000 نانومتر بغرض التعرف على المميزات الطيفية الخاصة بكل منها. تبين النتائج أن الميزات الرئيسية تنحصر في المجال 300-700 نانومتر، وبقيّة المميزات في الأطيايف الأخرى قليلة الوضوح ولكنها لا تفقد أهميتها كأطيايف امتصاص لمجموعة الحموض الدسمة لها. وأن لكل زيت قمة أو مجال يميزه عن غيره من الزيوت انطلاقاً من طيف الامتصاص. النتائج التجريبية مجموعة من الملاحظات الطيفية التي تشكل جزءاً من قاعدة البيانات الهادفة إلى تمييز الزيوت المختلفة وفصلها.

**الكلمات المفتاح:** زيت الزيتون، زيوت نباتية، أطيايف امتصاص، الحموض الدسمة.

<sup>(1)</sup> المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته - جامعة دمشق

## **Spectral characteristic of Olive Oil and Some other Vegetable Oils in Range 200-2000 nm**

**F. Saiof<sup>(1)</sup>**

### **ABSTRACT**

**This study comparing between spectral absorption olive oil and spectral absorptions for other vegetable oils as sun flower, corn, palm, and mustard oil. Results show that main characteristic restrict between (300-700 nm), for other characteristic in spectral absorption, other characteristic in spectral absorption is less distinct but it does not lost their importance as spectral absorption for fatty acids. Every oil have main distinction feature peak in spectral absorption and make it differ from others. The experimental results are same notices, in general data base. It needed for characters and separated different oils.**

**key word:** Olive oil, Vegetable oil.

---

<sup>(1)</sup> High institute for laser technology and their applications

## المقدمة

يحتاج الفيزيائيون في دراساتهم المتعلقة بالزيوت النباتية إلى استخدام التقانات الطيفية المختلفة، ويتعاونون مع بقية التخصصات العلمية لتحديد الحموض الدسمة ومعقداتها بمساعدة وسائل إضافية، ومن المفيد توافر معرفة كافية لقمم الامتصاص المميزة وعلاقتها بنوعية الزيت أو حالته أو التغيرات الطاقية لمكوناته.

وقد زاد اهتمام العلماء بزيت الزيتون في منطقة البحر الأبيض المتوسط، كونه محصولاً استراتيجياً في معظم دول المنطقة [1]، وظهرت أعداد كبيرة من المجموعات البحثية اهتمت كل منها بناحية وتقانة معينة، مثلاً استخدام طيف رامان [2] أو الرنين المغنطيسي NMR [3] وتحت الأحمر القريب [4] والبعيد [5]، هذا فضلاً عن دراسات غير طيفية مثل استخدام تقانة الكروموتورافيا [6]. وما زال الوسط العلمي بحاجة إلى مزيد من الدراسات الطيفية، لأن الزيوت النباتية معقدة من حيث المكونات المختلفة، من بروتينات وحموض وأملاح ومواد حافظة [7,8] إلى ما هنالك من مركبات متداخلة في طرائق الكشف الكيميائية والطيفية.

سبق ودُرست بعض المسائل الجزئية لزيت الزيتون في سورية، مثل أثر إضافات صغيرة من زيوت الصويا في قمم الامتصاص، وفي مجال فوق البنفسجي [9]، ثم أثر ضوء الشمس في التغيرات الطيفية للزيت نفسه [10]، مع دراسة مفصلة لظاهرة تألق زيت الزيتون بليزر الأرجون [11]، وفي أثناء هذه الأعمال ظهرت الحاجة إلى وجود توصيف ثابت ومؤكد للميزات الطيفية لزيت الزيتون والزيوت النباتية الأخرى في المناطق الطيفية المختلفة، وهذا ما سنقوم بجزء منه في هذه الورقة.

### الزيوت النباتية

تستخلص الزيوت من معظم المواد النباتية، وتدخل في التركيبة الغذائية والدوائية الأساسية للنشاط البشري. ومن الزيوت الغذائية اهتم الإنسان بزيت الزيتون، لعظم فوائده وكونه زيتاً مباركاً. لهذا ركزت الدراسات على معرفة البنية التفصيلية، والمواد الداخلة في تركيب زيت الزيتون [13]، ومنه إلى الزيوت الأخرى في أجهزة طيفية مختلفة [2-10]، وتتوافر الآن المراجع العلمية التي تذكر تفاصيل المواد الداخلة في تركيب الزيوت المختلفة [14]، ومع ذلك ما زالت بعض الدراسات تهتم بتقصي المكونات لأهداف بيولوجية وغذائية ودوائية [15]. ومن الملاحظ في هذه الحالات أن الزيوت النباتية تختلف بنسب مكوناتها من الحموض الدسمة الرئيسية فيها، كما يبين الجدول (1)، هذا فضلاً عن الاختلافات في نسب البروتينات والفيتامينات والفوسفيتات وما شابه من مواد قليلة التركيز جداً، ولكنها قد تشارك وتساعد فتميّز بعض الزيوت عن بعض باستخدام الاختبارات الكيميائية، أو الفيزيائية.

الجدول (1) نسب الحموض الدسمة في الزيوت النباتية المستعملة في هذه الورقة [14, 15].

الحمض الدسم	الزيتون	دوار الشمس	الذرة	النخيل
C12:0	-	-	0 - 0.1	0.2 - 0.0
C14:0	1.2 - 0.0	0.1 - 0.2	0.5 - 0.1	1.5 - 0.5
C16:0	16 - 8.0	7.0 - 5.0	7 - 12	45 - 35
C18:0	4.0 - 2.0	6.0 - 4.0	6.0 - 3.5	6.0 - 3.0
C20:0	1.2 - 0.0	0.6 - 0.2	1.0 - 0.2	0.3 - 0.0
C22:0	-	0.8 - 0.2	0.5 - 0.1	-
C16:1	2.0 - 0.2	0.5 - 0.1	0.5 - 0.1	1.8 - 0.6
C18:1	80 - 65	28 - 15	40 - 25	52 - 40
C18:2	15 - 5.0	70 - 60	55 - 45	12 - 8.0
C18:3	1.1 - 0.3	0.5 - 0.1	3.0 - 0.5	3.0 - 0.3

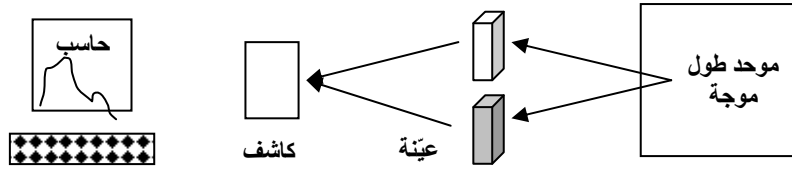
الزيوت النباتية	نسبة الأحماض المشبعة %	نسبة الأحماض الأحادية غير المشبعة %	نسبة الأحماض العديدة غير المشبعة %
زيت الزيتون	12	80	8
زيت الفستق السوداني	18	56	26
زيت الذرة	16	27	57
زيت عباد الشمس	10	18	72
زيت الخردل	12	69	19

هذه النسب، فضلاً عن أنها واسعة المجال، فهي غير متطابقة من أجل مراجع مختلفة، فالموسوعة الإلكترونية تورد قيماً مختلفة لبعض الحموض الدسمة في الزيوت، وهذا مفهوم، لأن البذور المسماة باسم واحد، لها عدة درجات جودة، من حيث مكان الزراعة، والقطعة الموسمية، وأساليب الزراعة المتبعة. ولكن التصورات العامة ثابتة، مثل كون نسبة حمض الأولئيك (C18:1) عالية جداً في زيت الزيتون، ووفرة حمض النخيل فيه (C16:0)، في حين أن زيت النخيل يتمتع بنسبة عالية من حمض النخيل نسبة إلى بقية الزيوت، فضلاً عن نسبة عالية أيضاً من حمض الأولئيك.

ولا تتجاوز نسبة المواد الأخرى (غير الحموض الدسمة) الثلاث أجزاء من الألف (أشباه الكاروتين، التوكوفيرولات، الستيروولات، الفوسفاتيدات والأغوال [16].

#### العمليات التجريبية

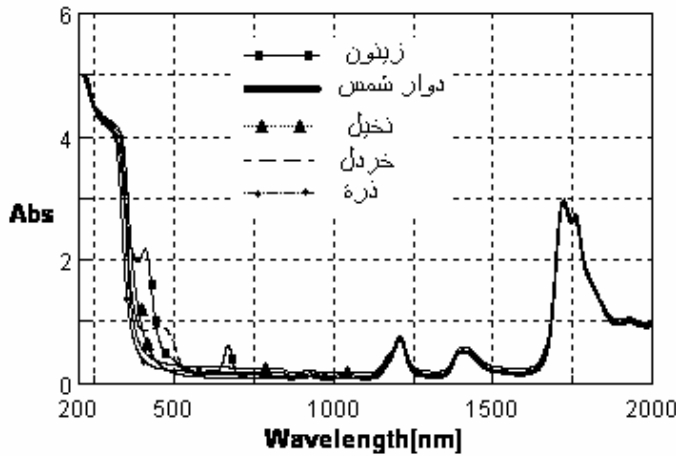
استُخدم جهاز مطياف (TU-1222) للمجال المرئي وفوق البنفسجي، وهو متوافر في المعهد العالي لبحوث الليزر في دمشق، ثم باستخدام الجهاز JASCO للمجال الواسع (200-2000nm)، وجهاز SHIMATZY للمجال الطيفي تحت الأحمر القريب والبعيد  $cm^{-1}$  (400-7500)، وكانت العينات حديثة التصنيع مثل زيت النخيل، والذرة، ودوار الشمس، والخردل، فضلاً عن زيت الزيتون، مأخوذة من السوق كسلعة جاهزة .



وضعت عينات الزيت (الزيتون، دوار الشمس، الذرة، الخردل، النخيل) في خلية من الكوارتز بأبعاد (1 x 1 x 5) cm، دون محلات عضوية، وفي درجة حرارة الغرفة، وكانت الخلية في موقع الخلية المرجعية من الكوارتز نفسه وفارغة. والجهازان الأول والثاني يعملان على مبدأ الحزمتين الضوئيتين، أما الثالث فعلى مبدأ الحزمة الضوئية الواحدة. كررت التجارب عدة مرات متفاوتة من حيث زمان العمل ومكانه، لأن تسجيل الأطياف كان على عدة أجهزة.

### النتائج والمناقشة

يبين الشكل (1) طيف عينات الزيوت في المجال الموجي (200-2000nm)، حيث تظهر التغيرات الرئيسية في المجال المرئي وفوق البنفسجي. وقد تطابقت نتائج الجهاز مع TU-1222 مع JASCO في المجال المرئي وفوق البنفسجي، ونتائج JASCO مع نتائج المطياف SHIMATZY في المجال تحت الأحمر القريب (200-900 nm). ولذلك اعتمدت النتائج من JASCO لأنها بصورة رقمية، فهي قابلة للتخزين والمعالجة في برامج أخرى.

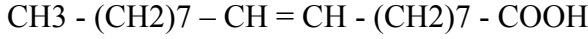


الشكل (1) طيف امتصاص الزيوت المجال الموجي (200-2000 nm)

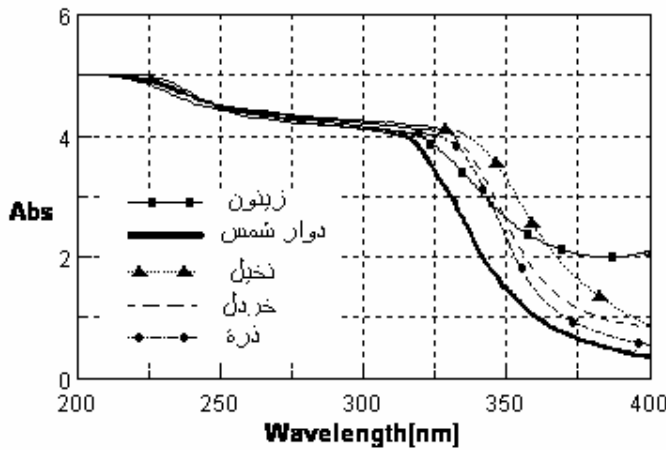
يمكن تقسيم النتائج وفق المجالات الطيفية إلى ثلاثة مجالات مناسبة:

أ- المميزات الطيفية في المجال فوق البنفسجي (200-400 nm):

تتمثل امتصاصية الزيوت في المجال فوق البنفسجي حتى 320nm، ذلك أن الانتقالات المميزة للروابط الجزيئية التي تمتص في هذا المجال متقاربة كون الحموض الدسمة متماثلة من حيث البنية العامة، ومختلفة بعدد الروابط المزدوجة من جهة، وعدد زمر (CH<sub>2</sub>) فيما بين الروابط المزدوجة وجزر الحمض العضوي (مثلاً حمض الأولينيك):



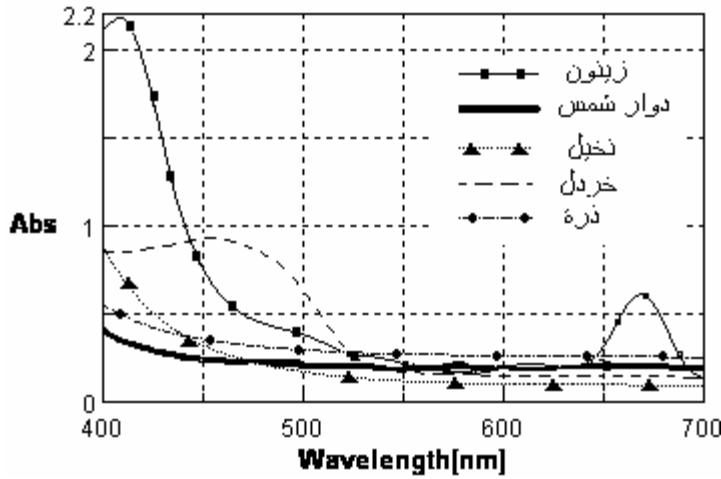
ومن جهة أخرى فإن الانتقالات  $n \rightarrow \pi$  تمتص في طول الموجة 320nm التي تشارك فيها الذرات الغنية بالإلكترونات [17]. وبعد طول الموجة ذلك تبدأ الامتصاصية بالتناقص بحدّة كما يبين الشكل (2)، ولكن بداية التناقص متسلسلة كما يأتي: عند طول الموجة 324 nm يبدأ زيت دوار الشمس بالتناقص يتبعه زيت الزيتون عند طول موجة 327 nm ثم زيت الذرة والخردل عند 339 nm، وآخرها النخيل عند 341 nm، هذا يعني أن زمراً كيميائية إضافية سببت انزياحاً في قمم امتصاص تلك الزيوت في المجال المدروس، فزيت النخيل يمتلك قمة تميّزه عند طول الموجة 341nm تجعل الامتصاص لا يتناقص إلا متأخراً. في حين أن امتصاص زيت الزيتون وزيت دوار الشمس أقل الجميع في هذا المجال. ولزيت الزيتون إضافات تميزه بعد 350nm. يؤدي انخفاض عدد الروابط المضاعفة (الأحادية والمتعددة) في هذه الزيوت دوراً مهماً في إزاحة القمم عدّة نانومتراً.



الشكل (2) طيف امتصاص الزيوت المجال الموجي (200-400 nm).

## ب- المميزات الطيفية في المجال (400-700 nm):

تتميز امتصاصية زيت الزيتون في هذا المجال عن بقية الزيوت، كما نرى في الشكل (3) حيث يمتلك زيت الزيتون قمتين مميزتين له مهما كان مصدر زيت الزيتون (412 nm, 670nm)، وهذا متفق مع الأعمال الأخرى التي عرضت طيف زيت الزيتون في هذا المجال [9,12]، في حين عرض [18] هذا الطيف مع الصويا خالياً من هاتين القمتين، ربما لأن زيت الزيتون الذي استخدمه كان قد دخلته كمية كبيرة من أشعة الشمس المباشرة [10]. وعموماً لزيت الزيتون خمس قمم امتصاص مميزة في المجال (400-700 nm) وهي (412,502,535,611,670nm). أما زيت الخردل فله قمة عريضة حتى 500nm يتجاوز فيها الامتصاص امتصاص زيت الزيتون مع قمة عند القيمة (456nm)، وهذه مميزة لزيت الخردل فقط. يمتلك زيت الزيتون والخردل أعلى نسبة حموض دسمة غير مشبعة برابطة مزدوجة واحدة، هذا فضلاً عن أن الكاروتين عموماً له امتصاص في بداية هذه المنطقة وهو مكون متفاوت القيمة للزيوت، وخاصة عند 465nm. أما قمة زيت الزيتون 670nm فقد تتوافق مع امتصاص الكلوروفيل الذي يتبقى في الزيت بعد عصره.



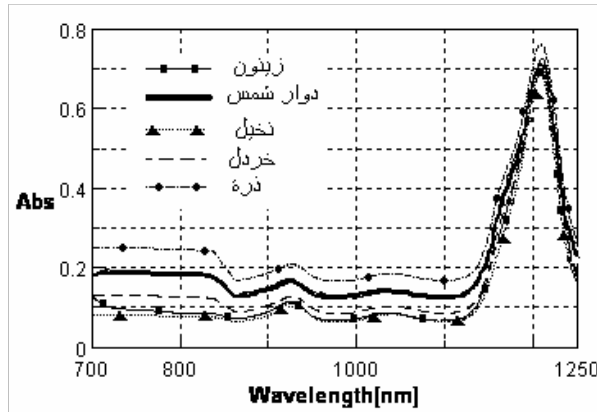
الشكل (3) طيف امتصاص الزيوت المجال الموجي (400-700 nm).

## ج- مميزات الطيف في المجال (700-1250 nm):

برصد الزمر الكيميائية المسؤولة عن الامتصاصات في المجال تحت الأحمر القريب حتى 2000 nm [19, 20] يمكن إجراء تقاطعات من الجدول (3) لنجد ما يأتي:

الزمر الكيميائية الممتصة	طول الموجة nm
(-CH <sub>3</sub> ), (-CH <sub>2</sub> -), -C=C-, (=CH <sub>2</sub> ), (-NH-), (-NH <sub>2</sub> )	929+1040
$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ (-CH <sub>3</sub> ) (-CH <sub>2</sub> -), (=CH <sub>2</sub> ),	1166
(≡CH), (-C≡H).	1212
(-CH <sub>3</sub> ) (-CH <sub>2</sub> -), (-OH diops, water or alcohol)	1392
(-CH <sub>3</sub> ) (-CH <sub>2</sub> -), (-OH diops, free, water or alcohol)	1414
$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ (=CH <sub>2</sub> ), (cycle -CH <sub>2</sub> ),	1666
(≡CH), (-CH <sub>3</sub> ), (-CH <sub>2</sub> -).	1721
(≡CH), (-C≡H), (-CH <sub>2</sub> -).	1760
(-NH <sub>2</sub> ), (-OH water), (=C=O).	1935

تمتلك الزيوت النباتية الخمسة المدروسة قمتين صغيرتين في المجال تحت الأحمر القريب (700-1250 nm) عند (929, 1040 nm)، يظهر في الشكل (4) أن القمة 1166 nm تكون ضعيفة في زيت النخيل وزيت الزيتون ويمكن القول: إن زيت الزيتون لا يملك قمة عند 1166 nm وتكون القمة واضحة عند بقية الزيوت. أما الامتصاص عند 1212 nm فهو واضح وقوي نسبياً، والقمة العظمى تتزاح عند الزيوت ولكنها تختلف عن زيت الزيتون الذي يقل عن بقية الزيوت بعدة نانو مترات فقط وهي متماثلة عند الزيوت النباتية الأخرى. لزيت الذرة عموماً امتصاصية أعلى من امتصاصية زيت الزيتون والنخيل بنحو 0.20، ولاسيما قبل 1100 nm.

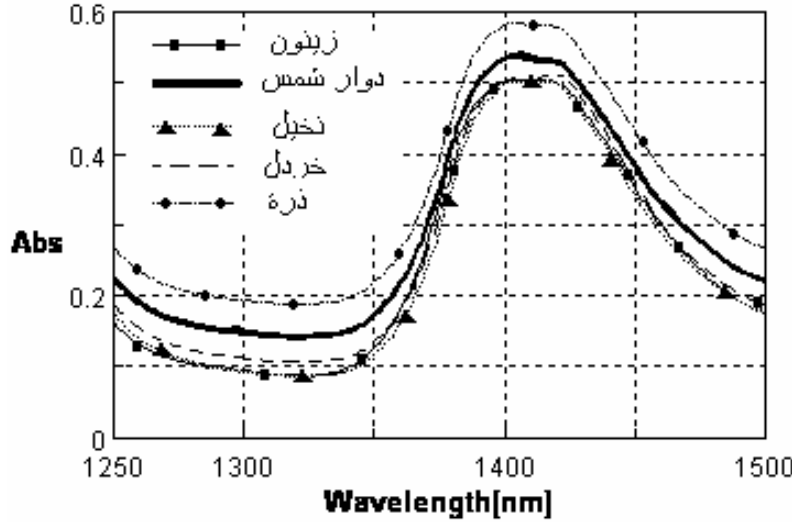


الشكل (4) طيف امتصاص الزيوت المجال الموجي (700-1250 nm).



د- مميزات الطيف في المجال (1250-1500 nm) :

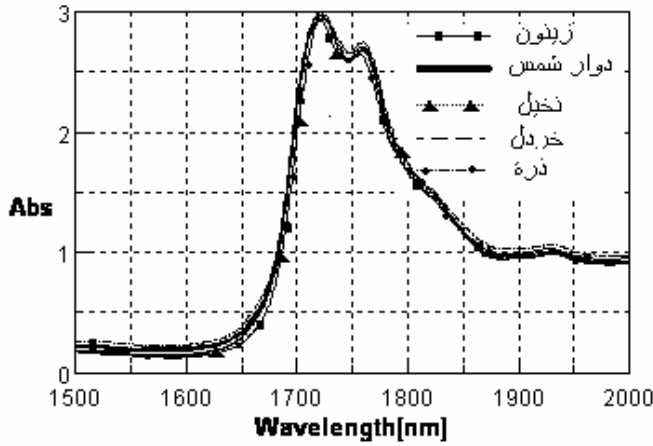
للزيوت المدروسة قمتان يوضحهما الشكل (5) وهما في هذا المجال عند الأطوال الموجية (1392,1414 nm) وتتشابه جميع العينات في امتصاصاتها كونه يعبر عن حركة (-CH<sub>2</sub>,-CH<sub>3</sub>,-OH) المفهومة من الجدول (3) [19,20]، ولا تتطابق القيمة العظمى للزيوت عند طول موجة واحدة كما كان عند القمة 1212 nm والانزياحات متقاربة معها أيضاً، وتبقى صغيرة لاتتجاوز 5nm، ولكن موقعها لزيت الزيتون أصغر الجميع.



الشكل (5) طيف امتصاص الزيوت المجال الموجي (1250-1500 nm).

هـ- مميزات الطيف في المجال (1500-2000 nm) :

لا تظهر قمة مميزة بعد 1414 nm حتى 1666 nm وهي قمة صغيرة غير واضحة عند زيت الزيتون وزيت النخيل، ثم تظهر قمتان كبيرتان عند (1721 nm, 1760 nm) كما نرى في الشكل (6) تتطابق عندها كل الزيوت دلالة على وجود تشابه كبير في الحركة الاهتزازية لروابط (-CH<sub>2</sub>) و(CH<sub>3</sub>) المعبر عنها في هذا المجال، وبالمثل نجد قمة صغيرة مميزة عند 1935 nm يمكن ملاحظتها من الشكل (1).



الشكل (6) طيف امتصاص الزيوت المجال الموجي (1500-2000 nm).

### الاستنتاجات

أ- تتحصر المميزات الطيفية المميزة للزيوت النباتية بما فيها زيت الزيتون في المجال الموجي (300-700 nm)، بعض الزيوت لها مناطق امتصاص واضحة التمييز كما في زيت الزيتون، وزيت الخردل، وبعضها متقارب جداً وقليل التفاصيل في هذا المجال مثل زيت الذرة وزيت دوار الشمس.

ب- يتميز زيت الزيتون بقيمتين (412 nm, 670 nm) تبقى واضحة مهما كان مصدر زيت الزيتون. ويتميز زيت الخردل بقمة عريضة في المجال (400-500 nm) لاتختفي تماماً بالمعالجات المختلفة (حرارية أو ضوئية، أو مزجها مع زيوت أخرى)، أما القمة المميزة لزيت النخيل 341nm، فيمكن أن يتفاوت وضوحها، لأنها متعلقة على الأغلب بالانزياح الذي تسببه الحموض الدسمة الحاوية على (C = C).

ت- تتشابه الزيوت في التفاصيل الكيفية لأطيافها في المجال (700-200 nm)، ويمكن الاعتماد على القيمتين 1166 nm و 1666 nm للتمييز مابين الزيوت التي تحوي نسبة عالية من حمض الأولئيك نسبة إلى الآخرين.

لا توفر هذه الدراسة كل المعلومات المطلوبة عن المميزات الطيفية للزيوت الأربعة المختارة. إذ لا بد من وجود دراسة طيفية متممة عن المجال تحت الأحمر البعيد والمجال المكروي وغيرها من التقانات الطيفية.

## المراجع REFERENCES

- 1- David Firestone, Assuring The Integrity Of Olive Oil Products, Wiley Award Address: Journal Of Aoac International Vol. 84, NO. 1, 2001
- 2- Ramon Aparicio, Vincent Baeten, Rapid Authentication Of Virgin Olive Oil By Fourier Transform Mid-Infrared (Ft-Mir) And Fourier Transform Raman Spectroscopy (Ft-Raman). Consejo Superior de Investigaciones Cientificas Instituto de la Grasa y Sus Derivados Avenida Padre García Tejero 441012 Sevilla Spain , 1998.
- 3- Luisa Mannina, Anatoli P. Sobolev and Annalaura Segre. olive oil as seen by NMR and chemometrics, Spectroscopy Europe 15/3 (2003).
- 4- Marena Manley, and Kerstin Eberle. Comparison of Fourier transform near infrared spectroscopy partial least square regression models for South African extra virgin olive oil using spectra collected on two spectrophotometers at different resolutions and path lengths. J. Near Infrared Spectrosc. 14, 111-126 (2006).
- 5- David Wooton, Wooton-Consulting; Stuart Barry, Northland Technical Laboratories; Samuel White, Perkinelmer Life And Analytical Sciences; And Robert Thomas, Scientific Solutions, "Using Infrared Spectroscopy in Used Engine Oils - Estimating Base Number". Practicing Oil Analysis Magazine. November 2005
- 6- Christian Dauwe, Guenter Reinhold, and Otu Okogeri, "Size exclusion chromatography in olive oil quality control", Application Note. December 200, University of Ioannina, Greece
- 7- Apostolos K. Kiritsakis Composition of olive oil and its nutritional and health effect, "New Horizons for an old Crop" , Proceeding of the 10th international Rapeseed Congress, Canderra, Ausralia, 1999 .
- 8- Robert W. Owen, Walter Mier, Attilio Giacosa, William E. Hull, Bertold Spiegelhalder and Helmut Bartsch. Identification of Lignans as Major Components in the Phenolic Fraction of Olive Oil, Clinical Chemistry. 2000; 46:976-988.
- 9 - بزرة. يحيى وليد ؛ عقيل. خالد ؛ معمولي. لمياء ؛ فواز. سيوف. (1999). الدراسة الطيفية لأنواع من زيت الزيتون السوري ومزاجه مع زيت الصويا بنسب صغيرة، مجلة باسل الأسد للعلوم الهندسية الزراعية، العدد 8.
- 10 - عقيل. خالد؛ سيوف. فواز. (2001). تأثير ضوء الشمس على الخصائص الطيفية المميزة لزيت الزيتون السوري، مجلة باسل الأسد للعلوم الهندسية الزراعية، العدد 13.
- 11 - الشبخة. هناء. (2002). تألق زيت الزيتون بشعاع ليزر الأرجون، أسبوع العلم الثاني والأربعون 2-4 تشرين الثاني.
- 12- Nikolaos K. Andrikopoulos,\* Nick Kalogeropoulos, Angeliki Falirea & Maria N. Barbagianni, Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes, International Journal of Food Science and Technology 2002, 37, 177±190.

- 13- Murkovic M, Lechner S, Pietzka A, Bratacos M, Katzogiannos E., Analysis of minor components in olive oil. J Biochem Biophys Methods. 2004 Oct 29;61(1-2):155-60.
- 14- Alfred A. CHRISTY, The Detection and Quantification of Adulteration in Olive Oil by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics, Sumaporn KASEMSUMRAN2), Yiping DU2) and Yukihiro OZAKI2), Analytical Sciences Vol. 20 (2004) , No. 6 p.935
- 15- Gülgün (Yildiz) Tiryaki, Method for Determining Oxidation of Vegetable Oils by Near-Infrared Spectroscopy, J. Amer. Oil Chem. Soc. (2001)
- 16- الشعار. محمد علي. (1994). تكنولوجيا الزيوت ومنتجاتها، القسم النظري، جامعة البعث.
- 17- قنديل. فاروق؛ القادري. صالح. (1991). الكيمياء العضوية (4) القسم النظري، جامعة حلب.
- 18- Gerard Downey, Food Authentication using Infrared Spectroscopic Methods, Ashtown Food Research Centre, Final Report, Research Report No 79m June 2006.
- 19- Parikh Y. M., Absorption spectroscopy of organic Molecules, Addison - Wesley Publishing Company.
- 20- Colthup N. B., Daly L. H., introduction to Infrared and Raman Spectroscopy . Academic Press. 1990.

Received	2008/02/24	إيداع البحث
Accepted for Publ.	2008/10/13	قبول البحث للنشر