الڤانيلين

"VANILLIN"

السيد مصطفى صالح
اخصائي بمعهد ابحاث وزارة التجارة والصناعة

« جميع الحقوق محفوظة »

مؤلفات المؤلف

تطلب منه شخصياً تليفون رقم ٦٠٦٠٩

وبالبريد ڤيلا سيزا شارع مصطفى باشا رقم ٤٣ بالزيتون

أو من المكتبات الشهيرة

محتويات البحث

تمهيـــد

أرقام الصفحات ... ... ٨ — ٩

— ١ —

نبذة عن وصف نبات القانيليا ، وكيف تتكون فيه الرائحة

أرقام الصفحات ... ... ١٠ — ١٢

— ٢ —

قانيليا بلانيفوليا

صفحة رقم ١٢

— ٣ —

القـــانيلونز

صفحة رقم ١٢

— ٤ —

تركيب القانيليا ، والنسبة المئوية للقانيلين فى بعض الثمار

صفحة رقم ١٣

— ٥ —

القـــانيلين

تحضيره صناعياً — خواصه وتفاعلاته — غشـه

أرقام الصفحات ... ... ١٤ — ١٧

— ٦ —

مسحوق السكر والقانيلين

صفحة رقم ١٨

— ٧ —

خلاصة الڤانيليا

تحضير الخلاصة — التركيب الكيميائى للخلاصة — تأثير قوة الكحول فى عمل الخلاصة — أوصاف الخلاصة النقية — غش الخلاصة .

أرقام الصفحات ... ... ١٨ — ٢٣

— ٨ —

الاختبارات الكيميائية

تقدير المواد الصلبة — الرماد الكلى — الرماد الذائب وغير الذائب فى الماء — قلوية الرماد الذائب — قلوية الرماد غير الذائب — الرماد عديم الذوبان فى الأحماض — اختبار درجة الحموضة — كشف الأسيتانيليد — تقدير كمية الكحول — الجليسرول — الهليوتروبين — المواد الراتنجية — أستيل أيزو أوجنول — حامض البنزويك — الڤانيلين — الكومارين — السكر — هيدرات الترپين .

أرقام الصفحات ... ... ٢٤ — ٣١

— ٩ —

استغلال الڤانيليا ومستحضراتها فى الصناعة

أسنس الفواكه — أسنس الڤانيليا — الروائح العطرية — كريمة الڤانيليا — صناعة المثلوجات القشدية — الأطعمة الغذائية — استعمالات أخرى .

أرقام الصفحات ... ... ٣٢ — ٣٥

المراجع

صفحة رقم ٣٦

تمهيـــد

لعل أوسع النباتات ذات الرائحة العطرية انتشاراً ، وأكثرها تداولا هى الڤانيليا ، فعلى الرغم من إدخالها فى كثير من الصناعات الغذائية ، وغيرها كإحدى مكسبات الرائحة ، فإنها من العوامل النشطة للعصارات المعدية والمعوية .

وترجع هـذه الرائحة إلى مادة الڤانيلين التى تعتبر من أهم محتويات ثمار نبات ڤانيليا بلانيفوليا «Vanilla Planifolia» .

ولم يكن استخدام الڤانيلين فى كثير من الصناعات وليد اليوم ، بل إنه كان يستعمل قديماً بنجاح تام قبـل كشف أمريكا ، وبمضى الزمن عم استعماله ، وعرفت مزاياه ، فانتقلت زراعة نباته إلى بعض البلاد الأوروبية وغيرها ، ولكنها لم تصادف ذلك النجاح الذى كان منتظراً لها نظراً لأنها تتطلب أجواء وتربة خاصـة ، لذلك كان النـاتج من الڤانيلين فى هذه البلاد يقل فى الجودة عما تنتجه مواطن النبات الأصلى ، وبخاصة بلاد المكسيك .

وقد وجد « و . بوس W. Busse » أن نسبة الڤانيلين فى ثمار الڤانيليا تختلف كميتها باختلاف أنواع الثمار ، كما بين أن جودة الڤانيليا لا تتوقف على ارتفاع نسبة الڤانيلين فيها ، إذ أن الرائحة لاتنسب إلى هذه المادة فقط ، بل إلى وجود مواد أخرى لم يستدل على بعضها إلى الآن ، فمثلا تعتبر ڤانيليا بلاد المكسيك من أرق الأنواع وأغلاها ثمنا ، بينما نجـد أن نسبة الڤانيلين فيها لا تزيد على ١٫٦٩ ٪ — ١٫٨٦ ٪ ، مع أنهـا فى « ڤانيليا تاهيتى » ترتفع إلى ٢٫٠٢ ٪ ، وهى من الأنواع المنحطة .

ولما كان محصول الڤانيليا صغيراً محدوداً لايفى بسد حاجات الأسواق ، خصوصاً فى صناعة الروائح العطرية ومستحضرات الزينـة والتجميل التى تتطلب مقادير كبيرة منها ، كما هو الحال فى صناعة الشيكولاتة ، والمثلجات اللبنية ، وبعض أنواع الحلوى والفطائر . أصبحت الحاجة ماسة إلى إنتاج أصناف أخرى صناعية تشبه فى تركيبها ورائحتها العطرية الأنواع الطبيعية من الڤانيليا ، فقام العلم بنصيبه ، وكان لجهود العلماء الموفقة أثر عظيم ،

فأمكن ابتكار مركبات صناعية تقوم على أسس طبيعية بواسطة تفاعلات كيميائية خاصة ، أو باتحاد مادة كيميائية عضوية أو غير عضوية ؛ لإنتاج هذه المواد ذات الروائح الزكية .

وللوصول إلى هـــذا الغرض عمل أولا على تحليـل العناصر الطبيعيـــة لمعرفة محتوياتها ، ثم البحث عن هذه المحتويات فى أصول أخرى نباتية أو معدنية أقل ثمناً من الأصول الطبيعية .

وباتحاد العناصر الجديدة بعضها ببعض بنسب خاصة تكونت الروائح الصناعية التى تشابه الروائح الطبيعية تماماً ، فالهليوتروبين مثلا استخرج من الكافور ، والڤانيلين ، من زيت القرنفل ومن الإيجنـول «Eugenol» وغيره ، والبنفسج من عشب الليمون «Lemon-grass» ، الخ ، كما أمكن استنباط مثل هذه المركبات الصناعيـة من قطران الفحم «Coal-Tar» .

وليس من شك فى أن رائحة الڤانيلين الطبيعى تفوق فى جودتها وقيمتها رائحـة الڤانيلين الصناعى ، وربما يرجع السبب فى ذلك إلى صعوبة الوصول إلى نتائج متماثلة تماماً فى النـاتج الطبيعى والناتج الصـناعى ، وذلك لأن فى الأصول النباتية بعض عناصر ذات روائح خاصـة ، فمثلا هنـاك أنواع معينة من الڤانيليا تحتوى على «Pepiperonal» أى الهليوتروبين كما تحتوى على الڤانيلين ، وكلاهما من الألديهيدات ذات الروائح الزكية ، هذا فضلا عن أنه بعملية استخراج الروائح من الأصول الطبيعية تفقد جزءا من رائحتها ، وإلى ذلك يعزى وجود الفرق بين الرائحة الطبيعية والصناعية .

وعلى الجملة ، فقد اكتسحت المنتجات الصناعية فى الوقت الحاضر المنتجات الطبيعية ، إذ أن الأخيرة تتطلب جهداً شاقاً كالبحث عن الأرض الملائمة لزراعة الأصول ، والعمل على خصبهـا وتحسين الإنتاج فيها ، فضلا عما يتطلبه العمل من آلات ومعامل كيميائية مع كثرة الأيدى العاملة مما يضاعف قيمة الإنتاج ويجعله موزعاً على نطاق ضيق .

وليس من شك فى أن هذه الصناعة الجديدة مازالت فى بداية أمرها ، والزمن كفيل بتحسينها ، وإنتاج مواد جديدة نافعة لم يسبق معرفتها ، أو تداولها .

— ١ —

نبذة عن وصف نبات الفانيليا ، وكيف تتكون فيه الرائحة

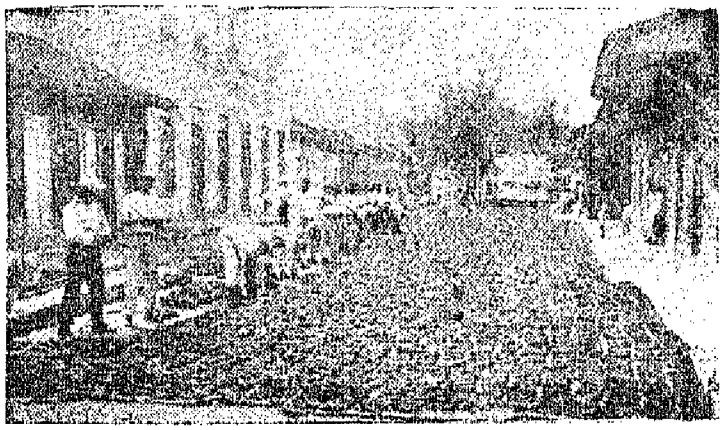
يحتاج هـذا النبات إلى طقس استوائى حار رطب ، وفى الغالب ممطر ، وتنجح زراعته فى الجهات الاستوائية من أمريكا ، كما تجود فى بلاد المكسيك ، وهو يزرع بكثرة فى جزر ريونيون وموراتيس والويشى ، وبعض الأقطار الأخرى .

ويتكاثر هذا النبات بواسطة العقل التى تغرس تحت الأشجار ، حيث تتكون لها بعد أسابيع قليلة الجذور ، فيأخذ النبات فى النمو ، ويتسلق بسيقانه على الأشجار أو التكاعيب التى أعدت له ، وأوراقه مسطحة ناعمة أما أزهاره فهى بيضاء مشوبة بخضرة .

وتلقح الأزهار فى بلاد المكسيك طبيعياً أى بواسطة النحل والطيور والهـواء ، وفى كثير من الجهات الأخرى يصعب التلقيح الطبيعى فتلقح صناعياً ، وتحتاج عمليـة التلقيح الصناعى إلى عدد كبير من الرجال والنسـاء والأطفال ، وذلك لزيادة السرعة فى انجاز هذه المهمة ؛ إذ أن الزهرة تتفتح يوماً واحداً فقط .

وخير وقت لعملية التلقيح هو ما بين الساعة ٨ صباحاً إلى الساعة ١ بعد الظهر ، ويستطيع العامل العادى أن يلقح فى اليوم حوالى ٢٠٠٠ زهرة ، وذلك بنقل حبـوب اللقاح من أعضاء التذكير إلى أعضاء التأنيث بواسطة قطعة خشبية صغيرة مدببة .

ويجب أن تتخذ الحيطة عند جمع الثمار فى الوقت المناسب الذى يتم فيه نضجها ، وإلا جفت الثمار وأخذ غلافها يتشقق ، كما يجب ألا تجمع قبل نضجها وإلا كانت فقيرة فى الرائحة .



عملية نشر الثمار

وتجمع الثمار عادة فى أواخر الخريف ، وعنـدما تجمـع يكون لونها أخضر مصفراً وقوامها لحمياً ، وليس لها رائحـــة ، أما خواصها ورائحتها ولونها فإنها تتكون تدريجيا بواسطة عملية التخمر

وتختلف عملية التخمر باختلاف البلاد التى تمارسها ، وخيرها ما كانت تتبع فى بلاد المكسيك ، وتتلخص فى وضع الثمار على هيئة أكوام فى مكان مظلل يقيها أشعة الشمس والمطر حتى تأخذ فى التجمد والنضج ، فتنقل وتنشر على « بطاطين » فى مكان تتسلط عليه أشعة الشمس إلى أن ينتصف النهار ، فتطوى « البطاطين » على الثمار ، وتترك معرضة لأشعة الشمس على هذه الحال بقية اليوم ، وفى المساء تعبأ الثمار فى صناديق ، وتترك لتنضح « لترشيح ما بها من رطوبة » طول الليل ، ثم تكرر هذه العملية يومياً إلى أن تنضج الثمار ، ويتحول لونها إلى بنى داكن .

أما فى الأيام التى لا تظهر فيها الشمس ، فيعمل على نضج الثمار فى أفران درجة حرارتها ١٤٠ فهرنهيت لتعذر تعريضها لأشعة الشمس .

وفى مدغشقر وريونيون تغمر الثمار فى ماء مغلى لمدة ثوان قليلة ، وبعد ذلك تصفى لمدة تختلف من ١٥ — ٢٠ دقيقة ، ثم تعرض يومياً لأشعة الشمس على نسيج من الصوف حتى تكتسب الثمار اللون البنى المطلوب .

وعند ما تأخذ الثمار فى الجفاف تفرز من طرفها سائلا لزجاً ، لذا يجب أن يوالى الضغط على الثمار من حين لآخر ، حتى يمكن التخلص من هذا الإفراز .

وبعد جفاف الڤانيليا ، تجعل فى حزم تحتوى الواحدة منها على ٥٠ أو ١٠٠ حزمة ، وقد اقترح استعمال «Calcium Chloride» فى تجفيف الثمار .

وبعد تمام نضج الثمرة يبدو شكلها الخارجى مصقولا لامعاً ذا سطح دهنى ناعم ، ولون بنى داكن عليه مسحوق أبيض كأنه بللورات . هذا المسحوق هو الڤانيلين الذى تعزى إليه الرائحة الزكية فى الڤانيليا ، أما من الداخل ، فالثمرة ذات جسم لحمى زيتى مملوء ببذور عديدة لامعة صغيرة الحجم .

وتمتاز الڤانيليا ذات الصفات العالية بالأوصاف السابقة مضافاً إليها الجسم الثخين والوزن الثقيل .

وليس من شك فى أن الڤانيليا تفقد هذه الخواص كلما طال الزمن عليها ، وأخذت فى القدم فتقل رائحتها وينكمش شكلها ويخف وزنها ، كما تفقد بللورات الڤانيلين التى تظهر عليها ، لذا يلجأ بعض المنتجين إلى إخفاء عيوب ثمار هذا النوع بشتى الوسائل

فبعضهم يقوم بتغليف الثمار بطبقة من زيت اللوز أو بلسم بيرو «Peru Balsam» ، أو بغمر البذور فى محلول من حامض البنزويك فى الكحول مدة لحظات قليلة ، فعند ما يتبخر الكحول تحلى بللورات الحامض نفس المنظر الذى يعطيه الڤانيلين الطبيعى .

ويبلغ مقدار ما ينتجه العالم من الڤانيليا من ٣٥٠ طن إلى ٥٠٠ طن فى العام تقريباً .

— ٢ —

ڤانيليا بلانيفوليا

Vanilla Planifolia

يزرع هذا النبات من أجل ثماره التى تحتوى على مادة الڤانيلين ، وهى المادة المكسبة للرائحة كما سبق أن أسلفنا .

وتختلف جودة أنواع هذه الفصيلة باختلاف الجهات التى تزرع فيها ، ومدى ما تناله من خدمة وعناية ، وتعتبر ڤانيليا دى لج «Vanilla de Leg» ، وهى التى تزرع فى بلاد المكسيك من أجود الأنواع ، إذ أنها تصلح لجميع الأغراض سواء أكانت غذائية أم صناعية ، ويلى هذا النوع ڤانيليا بوربون «Bourbon» ، وهى تكثر فى جزائر ريفيون «Réunion» ؛ وثمار هذا النوع أقصر من ثمار ڤانيليا بلاد المكسيك ، كما تقل عنها ثمناً ، ويلى ذلك ڤانيليا سيشل «Seychelles» ، وماروتيس «Maritius» ، ثم تاهيتى ، والنوع الأخير أحطها .

— ٣ —

الڤـــانيلونز

Vanillons

وهو النوع الذى ينمو على حالة طبيعية « شيطانى » ، ويطلق عليه ڤانيليا بمبونا «Vanilla Pompona» ، ويعتبر هذا النوع من أحط أنواع الڤانيليا وأرخصها ثمناً . ويقال إن الأنواع غير الناضجة تحتوى على مادة تسمى «Coniferin» ونوعين من الانزيمات ، فالانزيم الأول يحول الـ «Coniferin» إلى كحول الكونيفريل وجليكوز ، أما الانزيم الثانى فيعمل على أكسدة الأول مكوناً الڤانيلين .

تركيب الفانيليـــا

لقد قام كونج (Konig) بإجراء عدة تجارب لمعرفة محتويات الفانيليـــا فوصل إلى عدة نتائج نكتفى منها بذكر تحليل نوعين ، ثم النسبة المئوية للفانيلين فى بعض ثمار الفانيليا .

	ا	ب
مـــاء	٢٥ر٨٣	٣٠ر٩٤
مواد أزوتية	٤ر٨٧	٢ر٥٦
دهن وشمع	٦ر٧٤	٤ر٦٨
سكر مختزل	٧ر٠٧	٩ر١٢
مواد غير أزوتية	٣٠ر٥٠	٣٢ر٩٠
سليلوز	١٩ر٦٠	١٥ر٢٧
رمـاد	٤ر٥٣	٤ر٧٣

النسبة المئوية للفانيلين فى بعض ثمار الفانيليا

فانيليا دى لج	١ر٦٩ ٪	— ١ر٨٩ ٪
« بوربون	١ر٩١ ٪	— ٢ر٩٠ ٪
« يافا	٢ر٧٥ ٪	
« سيلون	١ر٤٨ ٪	
« تاهيتى	١ر٥٥ ٪	— ٢ر٠٢ ٪

على أن قيمـــة الفانيليا لا تتوقف على ما تحتويه من الفانيلين ، وإنما على نوعه وخواصـه ، وأحسن الفانيلين هو الموجود فى فانيليا بلاد المكسيك ، ويوجد فى ثمار الفانيليا علاوة على الفانيلين حمض الفانيليك «Vanillic acid» ومواد راتنجية ، والدهن ، والسكر ، ونسبة تختلف من ٤ ٪ — ٥ ٪ أملاح .

الڤانيلين

Vanillin

$$G_6H_3\ (CHO)\ (OCH_3)\ (OH)$$

الڤانيلين هو مصدر الرائحة الطبيعية التى تمتاز بها ثمار الڤانيليا ، وهو عبارة عن الدهايد الڤانيليك «Aldehyde of vanillic» ، أو «Methylprotocatechuic acid» ويبدو دائماً على هيئة بللورات دقيقة لونها أبيض ثلجى على سطح ثمار الڤانيليا التى تعرف بـ «Vaniloes» ، وقد أمكن عزل هذه المادة فى عام ١٨٥٨ على حالة نقية .

ويستخلص الڤانيلين من الثمار إما بحكها بالرمل ، أو بواسطة الأثير ، أو بمزيج من الأثير والكحول ، وهو يوجد على حالة أثرية فى البنجر ، والاسبرجس ، وبمقادير مختلفة فى الداليا ، وفى ثمار وجذور «Avena Sativa» ، وفى البلسم ، وقد لوحظ أخيراً وجوده فى أخشاب بعض الأشجار .

تحضير الڤانيلين صناعياً

يحضر الڤانيلين الآن صناعياً بمقادير مناسبة بعدة طرق ثبت أن بعضها مصدر ربح وفير ، وإذا وازنا بين السعر الذى كان يباع به الڤانيلين عام ١٨٧٦ وهو عشرة جنيهات للأوقية الواحدة ، وبين السعر الذى يباع به فى الوقت الحاضر ، وهو ثلاثة شلنات فقط ، أدركنا مدى انتشار هذه الصناعة ، وكثره الإقبال عليها .

ولعل أول طريقة صنع بها الڤانيلين كانت تنحصر فى استخراجه من مادة جلوكوسيدية تعرف بكونيفرين «Coniferin» ، أو كحول الكونفريل «Coniferyl alcohol» ، وذلك بواسطة التأكسد بحامض الكروميك «Chromic acid» ، أما الطريقة الشائعة الاستعمال فى تحضير الڤانيلين الذى يكثر تداوله فى الأسواق فى الوقت الحاضر ، فتقوم على استخلاصه من الإيجنول «Eugenol» ، وهو عبارة عن فينول موجود فى زيت القرنفل ، وكذلك من زيت أوراق القرفة «Cinnamon» بواسطة التحميض بأستيك أنهايدريد «Acetic Anhydride» ، وأكسدة الأسيتات ببرمنجنات البوتاسيوم ، وحامض الكبريتيك .

كما أمكن تحضـــيره بواسطة إذابة ١٤٫٢ كيلو من الدهايد البروتوكاتشك «Protocatechuic aldehyde» فى محلول مركز من كربونات الصوديوم ، وخلط المزيج بكمية من ديميثايل سلفات «Dimethyl Sulphate» تقدر بنحو ١٢٫٦ كيلو ، ويسخن المزيج كله فى حمام مائى ، ثم يحمض ، وبعد ذلك يستخلص بواسطة الأثير ، وللحصول على الڤانيلين يبخر الأثير ، ويستخلص من الباقى بواسطة الكلوروفورم .

بعض خواصه وتفاعلاته

يتبلور الڤانيلين فى مجموعات تنصهر على درجة ٨٠° — ٨١° سنتجراد ، وهو ذو طعم حاد ورائحة قوية ، سريع الذوبان فى الأثير ، والكحول ، والكلوروفورم ، كما يذاب بسهولة فى الماء الساخن .

وللڤانيلين خواص وتركيب الألدهايد العطرى ، وبتسخينه مع حامض الكلورديريك المخفف « يفضل أن يكون تحت ضغط » يتحلل الڤانيلين إلى ميثايل كلوريد والدهايد البروتوكاتشك ، وعنـــدما ينصهر بالبوتاســـيوم هايدروكسيد يتحول إلى حامض البروتوكاتشك . وإذا أضيف قليل من الثيوفين «Thiophene» ، وحامض الكبريتيك المركز إلى محلول من الڤانيلين اكتسب المحلول لوناً أخضر مشوباً بزرقة .

وبتسخين الڤانيلين بحامض الكلورديريك وفلوروجلوسينول «Phloroglucinol» ينتج لوناً أحمر .

مشتقات الڤانيلين

للڤانيلين مشتقات كثيرة نذكر منها ما يأتى :

١ — يكون الڤانيلين أملاحاً مع الزنك والرصاص والصوديوم والمغنسيوم

٢ — بروموڤانالين «Bromovanillin» ، وينصهر على درجـة ١٦٠ — ١٦١ عديم الرائحة .

٣ — (٢) نتروڤانلين «Nitrovanillin — 2» ، وينصهر على درجة ١٣٧° .

٤ — (٥) نتروڤانلين «Nitrovanillin — 5» ، وينصهر على درجة ١٧٦° .

٥ — ڤانلين — ب — فينيتدين «Vanillin —P— phenetidine» ، وينصهر على درجة ٩٧° .

٦ — بنزالديفانيلين «Benzaldivanillin»، وينصهر على درجة ٢٢١٫٥ — ٢٢٢٫٥

٧ — أثير الميثـــايل الفانليني «Methyl Ether of Vanillin» ، وينصهر على درجة ٤٧° .

غش الفانيلين

سبق أن بينا بأن الفانيلين ينصهر على درجة ٨٠ — ٨١ سنتجراد ، وأنه سريع الذوبان فى الأثير ، فإذا ثبت خلاف ذلك كان الفانيلين مغشـوشاً ، وفيما يلى أهم المواد التى يغش بها :

أولا — الكومارين

$C_9 H_6 O_2$

من الوسائل الشائعة فى غش الفانيلين استعمال الكومارين سواء أكان طبيعياً من نبات التونكا أم مركباً صناعياً .

ويعتبر الكومارين الأساس الأول الذى يبنى عليه كثير من أنواع خلاصات الفانيليا المنتشرة الآن فى الأسواق ، ويستخرج من ثمار أشجار كبيرة تعرف بـ «Coumarouna Adorata» موطنها الأصلى «Guina» ، وتحتوى ثمرة هذا النبات على حبة واحدة ، يبلغ طولها من ٣ سم إلى ٤ سم ذات لون بنى قاتم ، وغلاف رقيق لامع خشن الملمس .

والكومارين ذو رائحة زكية وطعم محروق ، يذوب بسهولة فى الماء الساخن والأثير والكلوروفورم والكحول ، كما يذوب بصعوبة فى الماء البارد .

ويبدو الكومارين على هيئـــة بلورات دقيقة عديمة اللون ، وهو عبارة عن «Anhydride of Coumaric acid»

وقد أمكن تحضير هذه المادة صناعياً ، وذلك بتسخين ساليسليك الدهايد «Salicylic aldehyde» مع أسيتات الصوديوم «Sodium acetate» وأستيك أنهايدريد «Acetic anhydride» ، فيتكون «Aceto-coumaric acid» الذى يتحول إلى حامض الأستيك والكومارين .

ثانياً — حامض البنزويك

Benzoic acid

لايتوقف الغش على التلاعب فى خلاصـة الفانيليا أو بلورات الفانيلين فحسب ، ولكن نبات الفانيلين نفسه عرضة للغش كذلك ، فكثير من المنتجين يعمدون إلى

إكساب النبات الفقير فى مادة الفانيلين أو التى عزلت عنه ، « مادة بللورية » ثلجية الشكل ، تشبه بللورات الفانيلين الطبيعى ، وذلك باستعمال حامض البنزويك ، على أن هذا التلاعب أمكن الكشف عنه كيميائياً .

ثالثاً — الأسيتانيليد

Acetanilide

وجد كل من ونتن «Winton» ، وبيلى «Baily» مادة الأسيتانيليد أو «Antifebrin» مستعملة فى غش الفانيلين بمقادير مختلفة قد تصل إلى ١٥ر٠٪ ، وعلى الرغم من أنها عديمة القيمة كمادة مكسبة للرائحة فهى مضرة بالصحة .

رابعاً — السكر

يستعمل السكر فى غش الفانيلين النقى فى كثير من الدول خصوصاً فى أمريكا ومصر ، وذلك لأن مسحوقه يماثل فى كثير من الوجوه بللورات الفانيلين الدقيقة .

خامساً — أستيل أيزو ايجنول

Acetyl-iso-Eugnuol

قد أثبت العلامة كبلر «Kebler» أن الفانيلين يغش بواسطة استيل أيزو إيجنول ، مع إضافة قليل من الفانيلين حتى يكسبه الرائحة المعروفة .

سادساً — مواد أخرى

وهناك مواد أخرى مثل حمض السلسيك والاسبرين والهليوتروبين ، والتربين ، وغيرها من المواد المستعملة فى غش الفانيلين لايتسع المقام لذكرها ، وقد اكتفينا بسرد أكثرها استعمالا وتداولا .

— ٦ —

مسحوق السكر والڤانيلين

تعرض الڤانيليا فى الأسواق على هيئة مسحوق من الڤانيلين والسكر ، ويضاف الأخير عادة بنسبة كبيرة جداً ، وعلى العموم فيجب ألا تقل نسبة الڤانيلين فى هذه الحالة عن ١ ٪ ، وتحتم قوانين بعض الدول الإشارة على وجود السكر ومقداره فى المسحوق .

وتوجد طرق كثيرة للحصول على مثل هذا المسحوق نكتفى بذكر واحدة منها .

المقادير :

١٠٠ جرام من الڤانيلين .

٢ كيلو جرام من مسحوق السكر الناعم .

٥٠٠ جرام من الكحول الساخن .

الطريقة :

يذاب الڤانيلين فى الكحول الساخن ، ثم يضاف إلى المحلول مقدار السكر المعلوم ، ويعرض الجميع لهواء ساخن درجة حرارته ٤٠ سنتجراد إلى أن يتم الجفاف ، فيؤخذ مسحوق الڤانيليا الناتج ، ويعبأ بحذر وعناية بحيث لا تصل إليه رطوبة الجو ، وإلا فسد بفعل التخمر الذى يحصل عادة من وجود السكر .

— ٧ —

خلاصة الڤانيليا

تستخلص الڤانيليا من الثمار بواسطة الكحول ، أو إحدى المواد المذيبة الأخرى والسكر ، ولكى تكون الخلاصة نقية يجب ألا تضاف أى مادة أخرى ، مع إمكان استثناء الجلسرين «Glycerol» ، ومع كل ذلك فقد برهنت التجارب على أن أجود الخلاصات ما كانت خالية منه .

يستعمل فى تحضير خلاصة الفانيليا عدة طرق تختلف باختلاف البلاد المنتجة ، على أن أكثر الطرق استعمالا هى ما اتبعتها فارما كوبيا « دستور الأدوية » بالولايات المتحدة «U.S. Pharmacopia» وتتلخص فى الآتى :

ا — المقادير

فانيليا « تقطع إلى قطع صغيرة » ... ... ١٠٠ جرام

سكر « مسحوق خشن » ... ... ٢٠٠ «

كحول ... ... ٦٥٠ «

ماء ... ... ٣٥٠ «

ب — الطريقة

١ — يمزج الكحول بالماء بالنسب المبينة قبل ذلك .

٢ — تنقع الفانيليا فى ٥٠٠ سم^3 من المزيج لمدة ١٢ ساعة ، وبعد ذلك يصفى السائل ويترك .

٣ — تنقل الفانيليا إلى هاون وتمزج بالسكر ، حتى يتكون منهما مزيج متماثل . ثم ينقل هذا المزيج إلى مصفاة ، ويصب عليه السائل الاحتياطى الذى لم يسبق نقل الفانيليا فيه ، وهو « ٥٠٠ سم^3 » من الكحول والماء ، وعندما ينتهى هذا السائل يصب السائل الآخر الذى سبق نقع الفانيليا فيه ، حتى يحصل فى النهاية على ١٠٠٠ سم^3

التركيب الكيميائى لخلاصة الفانيليا النقية

قام كل من ونتن «Winton» ، وبيرى «Berry» بإجراء عدة اختبارات لمعرفة التركيب الكيميائى لخلاصة الفانيليا المحضرة بطريقة فارما كوبيا الولايات المتحدة ، وذلك لعدة أنواع من الفانيليا ذات درجات وأطوال مختلفة ، فوصلا إلى النتائج المدونة فى الجدول رقم ١ و والجدول رقم ٢ :

جـــدول رقم ١

نوع الثمار	عدد الثمرات	طول الثمرة	نسبة الفانيلين	رقم الرصاص الطبي	وحـــدة اللون: اللون الكلي في الخلاصة أحمر	اللون الكلي في الخلاصة أصفر	في مرشح الرصاص أحمر	في مرشح الرصاص أصفر	النسبة المئوية للون الكلي في مرشح الرصاص أحمر	النسبة المئوية للون الكلي في مرشح الرصاص أصفر	نسبة اللون الاحمر الى الاصفر في الخلاصة	نسبة اللون الاحمر الى الاصفر في مرشح الرصاص	النسبة المئوية للون الكلي عديم الذوبان في كحول الأمايل
المكسيك . .	١٣	١٩	٠,١٧	٠,٥٨	٣٢	٩٧	١,٥	٠,٥	٥	٧	٣,١	٤,٥	٢١,٢
البوربون . .	١٦	١٦	٠,١٨	٠,٥٢	٣٠	٩٤	١,٩	٧,٠	٦	٨	٣,٢	٣,٨	٢٦,٦
سيشل . .	٩	١٦	٠,١٩	٠,٥١	٣٣	١٠٧	١,٨	٧,٩	٥	٨	٣,٢	٤,٥	٢٥,٦
مدغشقر . .	٩	١٦	٠,٢٢	٠,٥٠	٣٤	١١١	٢,٠	٨,٧	٦	٨	٣,٢	٤,٥	٢٦,٨
الكومبس .	١٦	١٥	٠,١٨	٠,٥٩	٣١	٩٩	١,٩	٧,٧	٦	٨	٣,٢	٤,١	٢٦,٧
جنوب أمريكا	٣		٠,٢١	٠,٥٢	٤٦	١٣٤	٢,٣	٥,٨	٥	٦	٢,٩	٣,٨	٢٣,٣
سيلان . .	٣	١٦	٠,٠٨	٠,٦٢	٤٨	١٦٢	٤,٣	١٨,٢	٨	١١	٣,٤	٤,٣	٣٦,١
يافا	٣	١٥	٠,٢٣	٠,٥٠	٤٤	١٥٠	٢,٩	١,١	٦	٨	٣,٤	٤,٢	٣٤,٥
تاهيتى . . .	٢	—	٠,١١	٠,٤٧	١٦	٤٥	٠,٦	٣,٣	٤	٨	٢,٩	٥,٥	١٧,٤
فانلون . . .	١	—	٠,٠٦	٠,٥٢	٤٢	١٠٧	١,٤	٦,٦	٣	٦	٢,٥	٤,٧	٢٢,٢
ثمار التونكا .	٢	—	—	٠,١١	٥	١٩	٠,٥	٢,٤	١٠	١٣	٣,٧	٤,٨	٣٠,٨

جـــدول رقم ٢

نوع الثمـــار	درجة الحموضة في الخلاصة . عدد سم٣ من القلوى $\frac{1}{10}$ أساسى في كل ١٠٠ سم٣: الكل	ما يعادل الفانيلين	ما يعادل غير الفانيلين	الرمـــاد جرام لكل ١٠٠ سم٣: الكل	الذائب في الماء	عديم الذوبان في الماء	درجة قلوية الرماد . عدد سم٣ من الحمض $\frac{1}{10}$ أساسى لكل ١٠٠ سم٣: الكل	الذائب في الماء	عديم الذوبان في الكحول
المكسيك . . .	٤٦	١١	٣٥	٠ر٣٥٩	٠ر٣٠١	٠ر٠٥٨	٤٥	٣٥	١٠
بوربون . . .	٤٠	١١	٢٩	٠ر٣١٧	٠ر٢٥٩	٠ر٠٥٨	٤٠	٢٧	١٣
سيشل	٣٩	١٢	٢٧	٠ر٢٩٣	٠ر٢٤٣	٠ر٠٥٠	٣٩	٢٧	١٢
مدغشقر . . .	٤٥	١٤	٣١	٠ر٢٨٤	٠ر٢٣٩	٠ر٠٤٥	٣٩	٢٨	١١
كوميرس . . .	٤٠	١٢	٢٨	٠ر٣٣٣	٠ر٢٧٢	٠ر٠٦١	٤٥	٣١	١٤
جنوب أمريكا .	٤٩	١٤	٣٥	٠ر٣٢٥	٠ر٢٧٦	٠ر٠٤٩	٤٠	٢٨	١٢
سيلان	٣٩	٥	٣٤	٠ر٤٠٩	٠ر٣٥٤	٠ر٠٥٥	٤٩	٣٨	١١
يافا	٤٨	١٥	٣٣	٠ر٣١١	٠ر٢٦٥	٠ر٠٤٦	٤٢	٣٤	٨
تاهيتى	٣١	٧	٢٤	٠ر٢٥٤	٠ر٢١٤	٠ر٠٤٠	٣٣	٢٦	٧
فانلون	٣٨	٤	٣٤	٠ر٢٦٣	٠ر٢١٤	٠ر٠٤٨	٣٨	٣٠	٧
ثمار التونكا . .	٥	—	٥	٠ر١٤٧	٠ر١٣٩	٠ر٠٠٨	١٥	١٣	٢

وبالنسبة لأن عملية الاستخلاص بهذه الطريقة لا تكون تامة كما ينبغى ، فقد رئى نقع الفانيليا المتخلفة عن العملية السابقة فى كحول قوته ٦٠ ٪ لمدة خمسة شهور ، وقد حللت الخلاصة التى نتجت عن هذه الطريقة فكانت نتائجها كالآتى :

	طول الثمرة	نسبة الفانيلين	رقم الرصاص الطبيعى	وحدة اللون				النسبة المئوية للون الكلى فى مرشح الرصاص		نسبة اللون الأحمر إلى الأصفر		النسبة المئوية للون الكلى عديم الذوبان فى كحول الأمايل
				اللون الكلى فى الخلاصة		فى مرشح الرصاص						
				أحمر	أصفر	أحمر	أصفر	أحمر	أصفر	فى الخلاصة	فى المرشح	
النهاية العظمى	٢٣	٠ر٠٧	٠ر١١	١٧	٦٢	٠ر٥	٢ر٢	٧	٦	٥ر٧	٦ر٥	
النهاية الصغرى	١٠	٠ر٠١	٠ر٠٣	٤	٢١	٠ر١	٠ر٨	٢	٢	٢ر٥	٣ر٠	
المتوسطة	١٦	٠ر٠٣	٠ر٠٥	٩	٣٢	٠ر١٣	١ر٢	٣	٤	٣ر٤	٤ر٦	

وقد أجرى ونتن «Winton» عدة تجارب لمعرفة تأثير المواد التى تتركب منها الخلاصة فى نتائج التحاليل فانتهى إلى ما يأتى : —

١ — إذا حذف السكر فإنه لا يحدث أى تغيير فى نتائج التحليل .

٢ — إذا استبدل السكر بالجلسرين لا يحدث أى تغيير ، غير أن القيمة اللونية تزداد نسبياً .

٣ — إذا استبدل الكحول المستعمل فى تحضير الخلاصة « ٦٣ ٪ » بكحول مخفف « ٣٥ ٪ » ، فإن نسبة الفانيلين لا تتغير ، ولكن رقم الرصاص المعتاد ، ونسبة اللون فى مرشح الرصاص عديم الذوبان فى كحول الأمايل والأملاح تزداد ، بينما تقل القيمة اللونية والحموضة للخلاصة نفسها .

تأثير قوة الكحول فى عمل الخلاصة

كثير من الصناع يستعملون كحولا مخففاً ، ذا قوة أضعف من تلك القوة التى استعملتها الفارماكوبيا بالولايات المتحدة ، فباستعمال كحول درجته أقل من ٤٥ ٪ لا يؤدى إلى إنتاج خلاصة ذات قوام غروى ، كما أنها تستلزم وقتا طويلا لإتمام عملية

الاستخلاص ، وربما تمر عدة شهور حتى يمكن أن تستخلص الرائحة واللون ، لأنهما يستخلصان ببطء .

ومما يساعد على توفير استعمال الكحول استخدام المواد القلوية مثل بيكربونات البوتاسيوم «Potassium Bicarbonate» .

أوصاف خلاصة الفانيليا النقية

روعى فى الخلاصة النقية أن تكون أوصافها كما يأتى :

١ — لا تقل نسبة الفانيلين عن ١٠ر٠٪ ، كما يجب ألا تزيد على ٣٥ر٠٪

٢ — لا يقل رقم الرصاص المتعادل عن ٤٠ر٠ ، كما يجب ألا يزيد على ٨٠ر٠

٣ — لا تقل نسبة الرماد الكلى عن ٢٠ر٠ كما يجب ألا تزيد على ٤٣ر٠

٤ — لا تقل نسبة الحموضة عن ٢٨

٥ — لا تزيد نسبة اللون عديم الذوبان فى كحول الأمايل على ٣٥ ٪

غش خلاصة الفانيليا

كثيراً ما يعمد بعض الذين سولت لهم نفوسهم الكسب المادى من طريق غير مشروع ، إلى غش خلاصة الفانيليا ، وذلك باستعمال مواد تشابه الفانيلين فى المظهر والرائحة بشكل يصعب تمييزه ، إلا إذا استعين على ذلك بإجراء عدة اختبارات كيميائية .

وتعرف خلاصة الفانيليا المغشوشة بالآتى :

١ — وجود الكومارين «Coumarin» ، ويعرف بخلاصة حبوب التونكا «Tonka Bean»

وفيما يلى محتويات كل من الفانيلين والكومارين فى عدة خلاصات صناعية رخيصة الثمن منتخبة من عدة « عينات » قام بتحليلها «Leach» ، وتختلف نسبة الكحول فيها من ٥ ٪ إلى ٢٠ ٪ بالوزن .

	فانيلين	كومارين
ا	٠ر٠٤٠	٠ر٠٧٤
ب	لا شىء	٠ر١٧٢

حـ	لا شيء	٠ر٣٣٠
ء	٠ر٢٥٠	لا شيء
هـ	٠ر٠٢٥	٠ر١٤٤

٢ — التفاعلات الكيميائية الخاصة بالمواد الراتنجية .

٣ — تكوين راسب بسيط عند استعمال أسيتات الرصاص .

٤ — ازدياد أو انخفاض نسبة الفانيلين .

كما تغش بالمواد الآتية :

أولا — استعمال الكحول المخفف

تمتاز الفانيليا النقية باحتوائها على مواد راتنجية تقدر من ٤ ٪ — ١١ ٪ وهى ذات لون بنى أو أحمر داكن . تذوب فى الكحول درجة ٥٠ ٪ ، ولكنها ترسب فى المحاليل المخففة « أقل من هذه النسبة » ، وعلى ذلك فعندما يستعمل كحول ضعيف كوسيلة من وسائل الغش فى تحضير خلاصة الفانيليا ، تلجأ المصانع إلى استعمال بوتاسيوم هيدروجين كربونيت ، أو أى مادة قلوية أخرى لكى تجعل المحلول نافذ التأثير .

ثانياً — استعمال الفانيلين الصناعى وعصير القراصيا

كثيراً ما تلجأ بعض المصانع إلى استعمال خلاصات صناعية ، قوامها الفانيلين الصناعى والكومارين ، مع استخدام كحول مخفف ، وقد تلجأ لتحسين هذه الخلاصة باستخدام عصير القراصيا أو المواد المماثلة لتكسبها جسما ، وأخيراً تعمد إلى تلوينها بالكراملاء ، أو بالألوان المعدنية .

ثالثاً — مخلفات الفانيلين النقية

ترى كثير من المصانع الاستفادة بمتخلفات ثمار الفانيلين بعد استخلاص الخلاصة النقية منها ، وذلك بنقعها فى الماء الساخن واستخلاصها ثانياً ، ثم تقوى رائحتها بإضافة الفانيلين الصناعى إليها ، أو الكومارين ، أو هما معاً ، وأخيراً تلون .

الاختبارات الكيميائيـــة

أولا — تعيين المواد العضوية

أعد طبق بلاتينى مسطح القرار به عشرة جرامات من الرمل ، ومزود بقضيب من الزجاج للتقليب ، ثم زن الطبق بمحتوياته ، دون مقدار وزنه ، وأخيراً ضع فيه ١٠ جرامات من « العينة » .

احفظ الطبق فى حمام مائى مع ملاحظة استمرار التقليب على فترات ، حتى تجف « العينـة » ، ثم بعـد ذلك ينقل الإناء إلى فرن درجـة حرارته ١٠٠ سنتجراد ، ويحفظ فيـه لمدة ٧ إلى ٨ ساعات ، أو حتى يصير وزن الطبق ثابتاً . والفرق بين وزنه الأول ووزنه الثانى هو وزن المواد الصلبة الكلية . ولمعرفة نسبة وجودها فى « العينة » تجرى العملية الآتية :

$$\frac{\text{وزن المواد الصلبة}}{\text{وزن العينة}} \times ١٠٠ = \text{النسبة المئوية للمواد الصلبة الكلية}$$

ثانيا — الرماد « الأوضح »

١ — الرماد الكلى

تؤخـذ خمسة جرامات وتوضع فى طبق بلاتينى مسطح القرار معلوم وزنه ، وتسخن بحذر حتى يتبخر ما بها من المـاء وتتفحم ، وبعد ذلك تنقل إلى فرن كهربى ، وتحفظ فيـه ، إلى أن تتحول إلى رماد متماثل اللون ، خال من الكتل ومن ذرات الكربون غير المحترقة ، وبعد تبريدها فى مجفف يوزن الطبق وفرق الوزنين هو وزن الأملاح « الرماد الكلى » .

وتستغرق هذه العملية عدة ساعات ، وأهم مايجب ملاحظته فى إجرائها ألاّ تكون درجة الاحتراق مرتفعة جدا ، وإلا نتج عن ذلك فقد فى بعض المواد المتطايرة ككلورور القلويات «Chlorides of the alkalies» ، وغير ذلك . لذا يجب أن تنظم درجة حرارة الاحتراق من ٦٠٠ إلى ٦٥٠ سنتجراد .

ب — الرماد الذائب وغير الذائب فى الماء

لتقدير نسبة الأملاح الذائبة وغير الذائبة فى الماء يضاف ٢٥ سم٣ من الماء المقطر إلى الطبق البلاتينى السابق ذكره فى العملية السابقة ، والمعروف وزن الرماد الكلى فيه ، بعد ذلك تحكم تغطيته بزجاجة ساعة ، ويعرض للنار حتى يغلى الماء ، وهنا يرشح ويغسل الراسب بماء ساخن حجمه مساو لحجم السائل المترشح ، وأخيراً يوضع الراسب وورقة الترشيح فى الطبق ، ويجفف ثم يحرق مرة ثانية حتى يثبت الوزن ، وبعد التبريد يوزن الطبق ، فمقدار نقص الوزن فى الرماد الكلى هو نسبة الأملاح الذائبة فى الماء ، والباقى من مقدار الوزن الكلى هو نسبة الأملاح غير الذائبة .

حـ — درجة قلوية الرماد الذائب

تحتوى بعض « العينات » على مقادير ملموسة من الأحماض العضوية ، التى تتحول عند الاحتراق إلى ثانى أكسيد الكربون ، فيتحد مع الأملاح القلوية الموجودة فى الرماد مكوناً كربونات وفى الغالب كربونات البوتاسيوم ، وعلى ذلك فإن انخفاض نسبة الأملاح القلوية فى الرماد الكلى يدلنا على نقطة هامة وهى غش « العينة » ، كما أن زيادتها تدل على احتمال معالجة الصنف بالطرق الكيماوية ، كما هو الحال فى الكاكاو . وعلى ذلك فتحديد نسبة قلوية الأملاح من الأهمية بمكان ، وتجرى عملية التحديد كالآتى :

بعد تبريد السائل المترشح للأملاح الذائبة فى الماء عادله بحامض الكلوردريك $\frac{1}{10}$ أساسى ، ويوضع الحمض فى سحاحة مقسمة ساقها إلى سنتمترات مكعبة وأعشارها لسهولة العمل بها ، ويستعان على إتمام العملية بالكاشف « ميثايل أورانج » .

وتقاس درجة القلوية بعدد السنتمترات المكعبة من الحمض $\frac{1}{10}$ أساسى اللازمة لمعادلة رماد جرام واحد من الرماد فى « العينة » .

د — قلوية الرماد غير الذائب

أضف ٢٥ سم٣ من حامض الكلورودريك ($\frac{1}{10}$ أساسى) إلى الرماد غير الذائب المعروف وزنه فى الطبق البلاتينى ، ثم غطه بزجاجة ساعة ، وعرضه للنار حتى درجة الغليان ، وبعد التبريد عادل الحامض الزائد بمحلول أيدروكسيد الصوديوم ($\frac{1}{10}$ أساسى) مستعملا « ميثايل أورانج » كدليل .

وتحتسب درجة القلوية فى هذه الحالة بالفرق بين عدد السنتمترات من حامض الكلورودريك وأيدروكسيد الصوديوم ، الذى يخص رماد جرام واحد من العينة .

هـ — الرماد عديم الذوبان فى الأحماض (الرمل)

لهذا الاختبار قيمته ؛ إذ بواسطته يمكن معرفة إذا كانت المادة المراد اختبارها نقية أو أضيفت إليها مواد معدنية بقصد غشها .

الطريقة :

يؤخذ الرماد عديم الذوبان فى الماء ، والمعروف مقدار وزنه ، ويضاف إليه ٢٥ سم^3 من حامض الكلورودريك $\frac{1}{10}$ أساسى « كثافته النوعية ١٫٠٥٠ » ، ويغطى الإناء بزجاجة ساعة ، ويعرض لنار هادئة ؛ حتى يغلى الحامض لمدة خمس دقائق ثم يرشح ، ويغسل الراسب بالماء الساخن ، وأخيراً يوضع الراسب وورقة الترشيح فى الطبق ، ويجفف ويحرق بحذر حتى يثبت الوزن ، وبعد التبريد يوزن الطبق ، فمقدار نقص الوزن فى الرماد المستعمل هو نسبة الرماد الذائب فى الحامض ، والباقى من مقدار الوزن هو نسبة الرماد غير الذائب .

ثالثا — اختبار درجة الحموضة

خذ ١٠ سم^3 من الخلاصة وخففها إلى ٢٠٠ سم^3 بالماء المقطر وعادلها بمحلول قلوى $\frac{1}{10}$ أساسى مستعملا « فينول فيثالين » ككاشف .

رابعا — كشف الأسيتانيليد أو الأنتيفبرين

١ — بانخفاض درجة الانصهار فى « العينة » .

٢ — بتسخين المادة إلى ٦٠ درجة بمحلول من صوديوم هايدروكسيد قوة ٥ ٪ ، وفى هذه الحالة يتكون « أنيلين » ، فيختبر بالطرق العادية .

ويمكن فصل الفانيلين من الأسيتانيليد فصلا تاماً بواسطة رج محلول الفانيلين الأثيرى مع محلول مركز من الصوديوم هايدروجين سلفايت الذى يذيب الفانيلين فقط ، كما يمكن معرفة كمية الأسيتانيليد الموجودة فى الفانيلين ، من كمية النتروجين الموجودة بالعينة .

٣ — اختبارات رتزرت «Ritsert's test» .

ا — خذ من نقطة إلى ثلاث نقط من محلول كلورور الجير « المسحوق البيض » «Chloride of Lime» (١ — ٢٠٠) ، وأضفها بدقة واحتراس إلى جزء من خلاصة الفانليا بالكيفية التي لا ينجم عنها خلط السائلين بعضهما ببعض ، فإذا تكون لون أزرق جميل عند موضع اتصال السائلين دل ذلك على وجود الأسيتانانليد .

ب — خذ نقطة من محلول برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate Solution وأضفها إلى جزء ثان من خلاصة الفانليا ، فإذا تكون لون أخضر دل ذلك على وجود الأسيتانانليد .

حـ — يخلط جزء ثالث من خلاصة الفانليا بنقطة صغيرة من محلول حامض الكروميك قوة ٣ ٪ «3 % Solution of chromic acid» ، ويدل على وجود الأسيتانانليد تكون لون أخضر مصفر ، لا يلبث أن يتحول بعد خمس دقائق إلى أخضر قاتم ، مع تكوين راسب أزرق داكن إذا أضيفت إليه نقطة من محلول هايدروكسيد البوتاسيوم «Potassium Hydroxide Solution» .

ويمكن الاعتماد على اختبارات رتزرت عندما تقترن باختبار درجة الانصهار «Melting Point».

خامسا — تقدير كمية الكحول

خذ ٢٥ سم٣ من « العينة » وخففها إلى ٥٠ سم٣ بالماء ، وقطر من هذا المزيج ٢٠ سم٣ في إناء مدرج سعته ٢٥ سم٣ . أضف ٥ سم٣ من الماء إلى السائل المقطر حتى يصل حجمه إلى العلامة ، ثم اختبر كثافته النوعية على درجة حرارة ١٥٫٦ سنتجراد ، وبواسطة جدول الكحول استخرج نسبته في « العينة » .

سادسا — الجليسرول

يمكن كشف وجود الجليسرول في العينة بتبخير خمسة جرامات منها إلى درجة الجفاف مع إعادة تسخين المواد الجافة حتى يصير وزنها ثابتاً ، فإذا ظهرت المادة الراسبة على حالة رطبة لزجة فإنه يحتمل وجوده . وفي هذه الحالة يجرى البحث عن الجلسرين بالطرق الكيماوية المعروفة .

سابعا — الهليوتروبين

قام ا . لابات «A. Labat» بإجراء الاختبار الآتى للتمييز بين الفانيلين والهليوتروبين :

يضاف إلى ٢ سم٣ من حامض الكبريتيك المركز « كثافته النوعية ١٫٨٤ » سنتيمتر واحد من المحلول الكحولى المراد اختباره ، و١٫٠ سم٣ من محلول كحولى من حامض الجاليك Gallic acid « ٢٠ ٪ » ، ويغلى المزيج فى حمام مائى لمدة ٢ إلى ٣ دقائق . فإذا تحول لون السائل إلى أصفر بنى ، أو بنى دل ذلك على وجود الفانيلين ، أما إذا تحول اللون إلى أزرق أو أخضر زمردى فإن ذلك يدل على وجود الهليوتروبين .

ثامنا — المواد الراتنجية

تختلف نسبة هذه المواد فى ثمار الفانليا كما سبق أن بينا من ٤ ٪ إلى ١١ ٪ وتجتهد المصانع فى استخلاص أكبر جزء ممكن من هذه المواد ضمن خلاصة الفانليا ، وذلك باستعمال كحول درجة ٥٠ ٪ إذ بواسطته تذوب هذه المواد جميعها تقريباً ، أو باستعمال كحول أقل درجة مما سبق ، مع الاعتماد على إذابة مثل هذه المواد فى محلول قلوى .

والخلاصة النقية الخالية من المحاليل القلوية ، يجب أن تنتج راسباً عندما تخفف عينة منها بحجمين مساويين لها من الماء المقطر فى أنبوبة اختبار مع استمرار التقليب .

ويمكن تقدير نسبة هذه المواد فى الخلاصة بالطريقة الآتية : يؤخذ ٥٠ سم٣ من « العينة » فى زجاجة صغيرة ، ويضاف إليها ٥٠ سم٣ من الماء ثم يبخر هذا المزيج فى حمام بخارى إلى أن يصير حجمه ٥٠ سم٣ . يضاف إلى هذا السائل المركز ٥٠ سم٣ من الماء ، ويبخر ثانياً إلى أن يصير الحجم مرة أخرى ٥٠ سم٣ وأخيراً يبرد المزيج .

فإذا كان المزيج المتخلف بعد عملية التبخير ذا تأثير حمضى أضيف إليه ٢ سم٣ من حامض الكلورودريك المخفف (١ + ١) ، أما إذا كان المزيج ليس له تأثير حمضى على ورقة عباد الشمس ، فيجب أن يضاف إليه قليل من حامض الكلورودريك المخفف (١ + ١) نقطة نقطة ، إلى أن يصير تأثيره حمضياً على ورقة عباد الشمس ، وبعد ذلك تضاف كمية أخرى من الحمض تقدر بنحو ١ سم٣ .

ينطى الإناء ويترك طول الليل ثم يرشح ، ويغسل الراسب الناتج بعد عملية الترشيح ٦ أو ٧ مرات بواسطة حامض الكلورودريك الأساسى قوة ٠٫٠٥ «0,05 N Hydrochloric acid».

يذاب الراسب فى كحول دافئ قوة ٩٥ ٪ فى زجاجة ذات وزن معلوم ، ثم يبخر الكحول على درجة ١٠٠° سنتجراد إلى درجة الجفاف ، حتى يصير الوزن ثابتاً ، وأخيراً توزن الزجاجة وفرق وزنها وهى فى هذه الحالة ووزنها وهى فارغة هو وزن المواد الراتنجية الموجودة فى الخلاصة .

والمواد الراتنجية المستخلصة من ثمار الڤانليا تختلف كثيراً عن المواد الراتنجية الأخرى ، ويمكن الوصول إلى ذلك بواسطة اختبارات دقيقة قام بها العالم هس «Hess» كالآتى : —

يؤخذ ٢٥ — ٥٠ سم٣ من الخلاصة ، وتوضع فى إناء تبخير ، ثم يعمل على عزل الكحول منها بواسطة التبخير فى حمام مائى حتى يقل حجمها إلى الثلث ، وهنا يستعاض عن الجزء المفقود بالتبخير بإضافة ماء ، فإذا لم تستعمل أى مادة قلوية فى أثناء صناعة تحضير الخلاصة ، فإن المواد الراتنجية تبدو على هيئة راسب هلامى بنى الشكل .

ولعزل هذه المواد يحمض المزيج بعد تبريده بواسطة حامض الكلورودريك المخفف ، ويترك مدة من الزمن حتى ترسب وتستقر هذه المواد فى قرار الإناء تاركة سائلا رائقاً . ويمكن تقدير نسبتها بواسطة ترشيحها وغسلها وتجفيفها ، كما سبق أن بينا .

تؤخذ قطعة من ورقة الترشيح بما عليها من راسب ، وتوضع فى زجاجة بها بوتاسيوم هايدروكسيد المخفف ، فلو كانت هذه المواد الراتنجية ناتجة من ڤانليا نقية ذابت وتحولت إلى لون أحمر داكن ، وترسب عندما تحمض بحامض الكلورودريك .

تذاب قطعة أخرى من الراسب فى الكحول ثم يقسم المحلول الكحولى إلى جزأين ، يضاف إلى أحدهما نقط قليلة من كلورور الحديديك «Ferric Chloride» وإلى الجزء الآخر حامض الكلورودريك ، فالمواد الراتنجية الناشئة من ڤانليا نقية لا تظهر أى لون فى كلتا الحالتين ، أما المواد المشتقة من مواد أخرى فتعطى ألوانا .

تاسعاً — استيل ايزو ايجنول «Acetyl-iso, Eugenol»

يمكن الكشف عن هذا الغش بواسطة درجة الانصهار ، فالأستيل ايزو ايجنول ينصهر فى درجة ٧٩ — ٨٠ سنتجراد ، بينما الفانيلين ينصهر فى درجة ٨٠ — ٨١° ، كما يمكن كشف هذا الغش من شكل البلورات نفسها ، أو من وجود مجموعة الأستيل «Acetyl-group» ، ويمكن كشف هذه المادة أيضاً بإضافة حامض الكبريتيك المركز فنحصل على لون أحمر جميل ، وذلك بخلاف اللون الذى ينتج فى وجود الفانيلين النقى فإنه أصفر ليمونى .

عاشراً — حامض البنزويك «Benzoic acid»

يمكن التمييز بين بلوراته وبلورات الفانيلين الحقيقي بالاختبار الآتى :—

إذا أضيف قليل من المادة المتبلورة إلى محلول كحولى من فلوروجلوسينول «Phloroglucinol» الذى سبق مزجه بمقدار متماثل من حامض الكلورودريك ، فإنه يتكون لون أحمر جميل فى حالة وجود الفانيلين .

كما يمكن فصل الفانيلين ، وحامض البنزويك بواسطة إذابة « العينة » فى الأثير مع الاستمرار فى تقليب السائل بمحلول من صوديوم هيدروجين سلفايت الذى يعمل على عزل الفانيلين تاركا حامض البنزويك ذائباً فى الأثير ، وتضاف إليه نقطتان من محلول كلورور الحديديك ، فيعطى حمض البنزويك راسباً ذا لون أحمر لحمى .

الحادى عشر — الفانيلين «Vanillin»

يؤخذ وزن معلوم من ثمار الفانليا يقدر بنحو (٢٠ — ٢٥) جراماً ، وتطحن مع الرمل ، ثم يستخلص المخلوط بواسطة الأثير ، وبعد ذلك يرشح المحلول الأثيرى ، ويؤخذ المترشح ، ويمزج بمحلول مشبع من صوديوم هيدروجين سلفايت ، مع استمرار التقليب ، ثم يخفف بحجم مساو له من الماء .

فتتكون طبقتان من المحلول إحداهما عبارة عن الأثير ، والأخرى هى محلول السلفايت «The Sulphite Solution» ، فتعزل الطبقة الأولى ، ويعامل المحلول الباقى بحامض الكبريتيك المخفف ، ويطرد حامض الكبريتوز الناتج من ذلك ، بواسطة إمرار

تيار من ثانى أكسيد الكربون أو من البخار فى المحلول ، وبذا يسهل استخلاص الفانيلين من المحلول الحمضى ، بواسطة إضافة الأثير إليه مع استمرار التقليب .

وللحصول على الفانيلين يعزل الأثير ويبخر ، والمادة الباقية بعد التبخير هى الفانيلين ، ويمكن تقدير نسبته فى المادة بواسطة وزنها .

طريقة «A. Moulin»

وتتوقف طريقته على تقدير الفانيلين فى الفانليا ، على أساس تحويل مجموعة «$C_6 H_3$. oc H_3» فى الفانيلين بواسطة حامض الأزوتيك «Nitric acid» إلى ميثايل بيكرات «Methyl picrate» .

الثانى عشر — الكومارين

توجد طرق كيميائية كثيرة للكشف عن الكومارين ، يمكن الرجوع إليها فى مراجع الموضوع ، وسنكتفى الآن بذكر طريقة عن الكومارين والفانيلين تحت المجهر حتى يسهل التميز بينهما .

فلإجراء مثل هذا الاختبار تصب نقط قليلة من المحلول الأثيرى للخلاصة النقية من الفانليا أو الكومارين على اسلايد «Slide» المجهر مباشرة ، وتترك لتتبخر من تلقاء نفسها لتكون بللورات ، وبفحص هذه البللورات تحت المجهر تبدو على شكل إبر اسطوانية طويلة تتشعع من الوسط مكونة شكلا كالنجم فى حالة الفانيلين ، ولكن بللورات الكومارين تبدو قصيرة وثخينة .

الثالث عشر — السكر

يمكن معرفة وجوده فى مسحوق الفانليا بعدم إذابته فى الأثير والكلوروفورم ، ويستدل على وجود سكر اللبن والعنب والفواكه باختزال محلول فهلنج ، أما سكر القصب فيضاف إليه حمض الكلورودريك ثم يغلى لمدة قصيرة ، ويضاف إليه محلول فهلنج ، وهنا يختزل المحلول الأخير ويتحول إلى اللون الأصفر أو القاتم .

الرابع عشر — هيدرات التربين

يذاب قليل من المسحوق فى ماء ، و يضاف إليه نقطة من حمض الكلورودريك ، ثم يعرض للغليان ، فإذا كان المسحوق مغشوشاً بالتربين تحول المحلول إلى مستحلب لبنى اللون له رائحة التربين .

استغلال الفانيليا ومستحضراتها فى الصناعة

١ — أسنس الفواكه

يدخل الفانيلين فى صناعة العوامل المثبتة لأسنس الفواكه التى تحصل عليها بالتقطير ، وتختلف نسبته باختلاف نوع الفاكهة المستعملة ، فهى ٢ أوقية لكل هندرت ويت واحد «cwt» لأسنس الفراولة ، والمشمش ، والخوخ ، وأوقيتان لأسنس الكمثرى ، وأوقية ونصف للسفرجل ، وخمسة دراهم لكل عشرة أرطال من أسنس الموز والأناناس الخ .

ويدخل الفانيلين فى صناعة أسنس المشروبات المنبهة كالكاكاو ، والشيكولاتة والكولا ، والقهوة ، والشاى بمعدل درهم ونصف لكل عشرة أرطال تنتج من أسنس المواد المذكورة .

كما يدخل فى صناعة بعض أنواع المكرات كالشمبانيا ، وأسنس الكونياك ، والعرقى ، والروم ، والويسكى ، وغير ذلك .

وصناعة بعض أسنس الفاكهة الصناعية مثل أسنس «Grenadine» .

٢ — أسنس الفانيليا

هو عبارة عن خلاصة كحولية من ثمار الفانيليا تستعمل كثيراً كإحدى مكسبات الرائحة ، ويدخل فى تركيبها عادة الفانيلين الصناعى ، وفى كثير من الحالات الكومارين الصناعى أيضاً ، وأخيراً يلون الأسنس بلون الكراملا .

٣ — الروائح العطرية

إن أكثر الصناعات استهلاكا للفانيليا ، واحتياجاً إليها هى صناعة الروائح العطرية ، ومواد الزينة والتجميل ، وهناك طرق كثيرة لتحضير المحاليل الأساسية منها لاستخدامها فى تركيب بعض أنواع الروائح ، ولعل خير طريقة استعملت إلى الآن فى تحضير الفانيليا لهذا الغرض هى التى قام باستعمالها بيس «Piesse» ، وتتلخص فى نقع ½ رطل من ثمار الفانيليا بعد تجزئتها إلى قطع صغيرة فى جالون من الكحول النقى فى درجة معلومة ولتكن ٦٠ مثلا لمدة لا تقل عن أربعة أسابيع مع استمرار عملية التقليب من آن لآخر ،

وفى نهاية هذه المدة يكون السائل الكحولى قد استخلص تقريباً جميع الرائحة التى كانت موجودة فى ثمار الفانليا وأكتسبها . وهنا يصفى ويستعمل كقاعدة أساسية تدخل فى تركيب كثير من أنواع الروائح مثل الهليوتروب «Heliotrope» ، والوول فلاور «Wallflower» ، والكليماتس «Clematis» وغيرها ، كما يدخل أيضاً فى صناعة بعض أنواع الصابون ، والمراهم ، والمساحيق ، وغير ذلك من مواد الزينة والتجميل .

٤ — كريمة الفانليا «Vanilla Cream»

تستعمل كريمة الفانليا فى أغراض كثيرة منها :

(١) أن تكون حلوى تؤكل وحدها .

(٢) أن تدخل فى حشو وتزيين بعض أنواع خاصة من الحلوى .

ويتوقف صنعها على استعمال الفشدة المخفوقة « المضروبة » ، والجيلاتين ، والفانليا .

وقد يدخل فى تركيبها بعض أنواع الفاكهة كالكريز ، والأناناس ، والفراولا ، وتدخل كذلك أنواع النقل كالفستق .

الطريقة :

يؤخذ رطل من القشدة ويضرب جيداً بطريقة تسمح للهواء أن يتخللها ، فينتج عن ذلك تكوين فقاقيع من الهواء تتجمع حولها مجموعات الدهن ، والتصاق جزء من البروتين حول هذه المجموعات . فباستمرار الضرب تتجزأ هذه الفقاقيع ، وتتكون رغوة جافة ، ثم يضاف الجيلاتين(١) إليها ببطء مع استمرار التقليب ، وبعد ذلك يضاف السكر والفانليا سواء أكانت خلاصة أم مسحوقاً بالمقدار الذى يتطلبه الذوق ، كما يمكن إضافة النقل والفاكهة إذا استدعى الأمر ذلك ، ويقلب الجميع جيداً إلى أن يجمد المزيج قليلا ، فيصب فى القوالب ويثلج ، وأخيراً يقلب فى الأوانى ، وبعد ذلك يصبح صالحاً للاستعمال .

٥ — صناعة المثلوجات اللبنية

وتدخل الفانليا فى صناعة المثلوجات اللبنية « الجيلاتى » فتكسبها طعماً ورائحة لذيذة ، ولعل جيلاتى الفانليا هى أكثر الأنواع انتشاراً لشدة الإقبال عليها ، وتختلف نسبة الفانليا المستعملة تبعاً لمقادير مكونات الجيلاتى المصنوعة منها .

---

(١) تنمر نصف أوقية من الجيلاتين فى ماء بارد لمدة ساعتين أو أكثر قبل الاستعمال ، وعند بدء العمل يذاب الجيلاتين فى أربع ملاعق ماء كبيرة فى حمام مائى .

ونظراً لأن للثلوجات أنواعاً عديدة[1] ، كالجيلاتى ، والكاساتا ، والسوفليه ، والبودنج المثلج الخ تدخل فى تركيبها الفانليا ، ولكل نوع منها عدة أصناف ، فإنه من الصعب تدوينها جميعاً ، ولذلك نكتفى بذكر صنف منها وهو جيلاتى الكستارد .

المقادير

لبن	٧٫٥	أرطال
قشدة	٢٫٥	رطلان ونصف
سكر	٢٦	أوقية
نشا أو مسحوق الجيلاتى	٣	أوقيات
بيض طازج	٨	بيضات
فانليا		حسب الرغبة والذوق

طرق الصناعة

يضاف قليل من اللبن البارد إلى النشاء ، وبعد إتمام إذابته يضاف هذا المزيج إلى اللبن والقشدة ، ويستمر فى التسخين إلى أن يطبخ النشاء جيداً ، ويصير المزيج ثخين القوام .

يبرد المزيج قليلا ، ويؤخذ منه جزء ليضاف إليه البيض المضروب جيداً ، ثم يطبخ هذا الجزء إلى أن تتكون منه الكستارد ، ثم يصفى على الجزء الباقى من المزيج ، ويضاف إلى المزيج الكلى الفانليا ، وأخيراً يثلج بمجرد تبريده ، ويستهلك هذا النوع طازجاً عادة .

٦ — الأطعمة الغذائية

لم يقتصر استعمال الفانليا على ما سبق ذكره فحسب ، ولكنها تدخل فى صناعة كثير من الأطعمة الغذائية الشائع استعمالها فى المنازل بمقادير تختلف حسب الرغبة والصنف ، ويكثر استعمال هذه المادة فى مصر فى شهر رمضان والمواسم والأعياد ، ولعل أهم الأصناف التى تدخل فى تركيبها كإحدى مكسبات الرائحة هى :

(١) يمكن الرجوع إليها فى كتاب المثلجات القشدية الذى وضع خصيصاً لهذا الغرض .

بعض أنواع من الكستردا ، السويسرول ، البسكوت ، العجائن ، الفطائر ، التورتات ، البتى فور ، الشكلمة ، البودنج ، الكعك .

كما تدخل فى تركيب بعض أنواع الحلوى مثل الكراملاء ، والفندان ، واللبس المحشو باللوز ، والألماسية ، والشيكولاتة ، وبعض أنواع الحلوى الشرقية كالفالوذج والمهلبية ، والأرزبلبن ، والجلاش ، والكنافة ، وعيش السراية ، والأرميك ، وصوانى القرع العسلى الخ . .

٧ — استعمالات أخرى

يكثر استعمال الفانليا فى كثير من الأدوية والمستحضرات الطبية ، كما تستعمل فى أغراض صناعية أخرى لا حصر لها .

مراجع البحث

ا — مراجع انجليزية

1.— Atkinson : Perfumes and Cosmetics.

2.— Walter : Manual for the Essence Industry.

3.— Parry : Perfumery.

4.— Zipperer : The Manufacture of Chocolate.

5.— Knapp : Cacoa and Chocolate.

6.— Allen's Commercial Organic Analysis vol. III & IV.

7.— Thorpe : Dictionary of Applied Chemistry vol III.

8.— Leach : Food Inspection and Analysis.

9.— Woodman : Food Analysis.

ب — مراجع عربية

١ — السيد مصلح — « كتاب المثلجات القشدية » .

٢ — السيد مصلح — « مقال عن القانليا نشر فى مجلة غرفة القاهرة فى العدد الأول والعدد الثانى من عام ١٩٤٣

تفضل بمراجعة البحث من الناحية الكيميائية حضرة الدكتور محمد صبرى
كبير الكيماويين بمعامل وزارة الصحة ، كما تفضل بمراجعة لغته
حضرة الأستاذ محمد محمود دبا مدرس اللغة العربية
بالمدارس الأميرية