

الفانيلين

“VANILLIN”

المستخلص

انتهى بمعهد البحوث ووزارة التجارة والصناعة

« جميع الحقوق محفوظة »

مؤلفات المؤلف

تطلب منه شخصياً تليفون رقم ٦٠٦٠٩
وبالبريد قبيلا سيزا شارع مصطفى باشا رقم ٤٣ بالزيتون
أو من المكتبات الشهيرة

obeykandi.com

obeykandi.com

محتويات البحث

تمهيد

أرقام الصفحات ٩ - ٨

- ١ -

نبذة عن وصف نبات القانيليا ، وكيف تتكون فيه الرائحة

أرقام الصفحات ١٢ - ١٠

- ٢ -

قانيليا بلانيشوليا

صفحة رقم ١٢

- ٣ -

القانيونز

صفحة رقم ١٢

- ٤ -

تركيب القانيليا ، والنسبة المئوية للقانيلين في بفض الثمار

صفحة رقم ١٣

- ٥ -

القانيلين

تحضيره صناعياً - خواصه وتفاعلاته - غشه

أرقام الصفحات ١٧ - ١٤

- ٦ -

مسحوق السكر والقانيلين

صفحة رقم ١٨

خلاصة الثانيليا

تحضير الخلاصة — التركيب الكيميائي للخلاصة — تأثير قوة الكحول في عمل الخلاصة — أوصاف الخلاصة النقية — غش الخلاصة .

أرقام الصفحات ١٨ — ٢٣

الاختبارات الكيميائية

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

أرقام الصفحات ٢٤ — ٣١

استغلال الثانيليا ومستحضراتها في الصناعة

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

أرقام الصفحات ٣٢ — ٣٥

المراجع

صفحة رقم ٣٦

obeykandi.com

تمهيد

لعل أوسع النباتات ذات الرائحة العطرية انتشاراً ، وأكثرها تداولاً هي القانيليا ، فعلى الرغم من إدخالها في كثير من الصناعات الغذائية ، وغيرها كإحدى مكسبات الرائحة ، فإنها من العوامل المنشطة للعصارات المعدنية والمعوية .

وترجع هذه الرائحة إلى مادة القانيلين التي تعتبر من أهم محتويات ثمار نبات قانيليا بلانيفوليا «*Vanilla Planifolia*» .

ولم يكن استخدام القانيلين في كثير من الصناعات وليد اليوم ، بل إنه كان يستعمل قديماً بنجاح تام قبل كشف أمريكا ، وبمضي الزمن عم استعماله ، وعرفت منازيه ، فانتقلت زراعة نباته إلى بعض البلاد الأوروبية وغيرها ، ولكنها لم تصادف ذلك النجاح الذي كان منتظراً لها نظراً لأنها تتطلب أجواء وتربة خاصة ، لذلك كان الناتج من القانيلين في هذه البلاد يقل في الجودة عما تنتجه مواطن النبات الأصلي ، وبخاصة بلاد المكسيك .

وقد وجد « و . بوس W. Busse » أن نسبة القانيلين في ثمار القانيليا تختلف كميته باختلاف أنواع الثمار ، كما بين أن جودة القانيليا لا تتوقف على ارتفاع نسبة القانيلين فيها ، إذ أن الرائحة لا تنسب إلى هذه المادة فقط ، بل إلى وجود مواد أخرى لم يستدل على بعضها إلى الآن ، فمثلاً تعتبر قانيليا بلاد المكسيك من أرق الأنواع وأغلاها ثمناً ، بينما نجد أن نسبة القانيلين فيها لا تزيد على ١٠٦٪ - ١٨٦٪ ، مع أنها في « قانيليا تاهيتي » ترتفع إلى ٢٠٣٪ ، وهي من الأنواع المنحطة .

ولما كان محصول القانيليا صغيراً محدوداً لا يفي بسد حاجات الأسواق ، خصوصاً في صناعة الروائح العطرية ومستحضرات الزينة والتجميل التي تتطلب مقادير كبيرة منها ، كما هو الحال في صناعة الشيكولاتة ، والمثلجات اللبنية ، وبعض أنواع الحلوى والقطاير . أصبحت الحاجة ماسة إلى إنتاج أصناف أخرى صناعية تشبه في تركيبها ورائحتها العطرية الأنواع الطبيعية من القانيليا ، فقام العلم بنصيده ، 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 .
والوصول إلى هذا الغرض عمل أولاً على تحييل العناصر الطبيعية لمعرفة محتوياتها ، ثم البحث عن هذه المحتويات في أصول أخرى نباتية أو معدنية أقل ثمناً من الأصول الطبيعية .

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

وليس من شك في أن رائحة الثانيلين الطبيعي تفوق في جودتها وقيمتها رائحة الثانيلين الصناعي ، وربما يرجع السبب في ذلك إلى صعوبة الوصول إلى نتائج متماثلة تماماً في الناتج الطبيعي والناتج الصناعي ، وذلك لأن في الأصول النباتية بعض عناصر ذات روائح خاصة ، فمثلاً هناك أنواع معينة من الثانيليا تحتوي على «Pepiperonal» أي الهليوتروبين كما تحتوي على الثانيلين ، وكلاهما من الألددهيدات ذات الروائح الزكية ، هذا فضلاً عن أنه بعملية استخراج الروائح من الأصول الطبيعية تفقد جزءاً من رائحتها ، وإلى ذلك يعزى وجود الفرق بين الرائحة الطبيعية والصناعية .

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

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

نبذة عن وصف نبات الثايليا ، وكيف تتكون فيه الرائحة

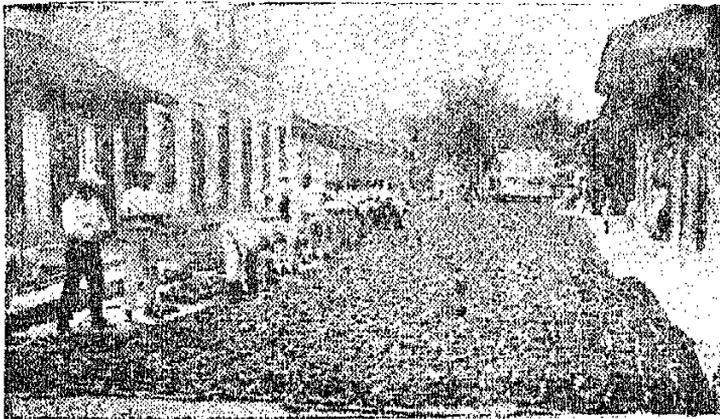
يحتاج هذا النبات إلى طقس استوائى حار رطب ، وفي الغالب ممطر ، وتنجح زراعته في الجهات الاستوائية من أمريكا ، كما تجود في بلاد المكسيك ، وهو يزرع بكثرة في جزر ريونيون وموريتيس والويشى ، وبعض الأقطار الأخرى .

ويتكاثر هذا النبات بواسطة العقل التي تفرس تحت الأشجار ، حيث تتكون لها بعد أسابيع قليلة الجذور ، فيأخذ النبات في النمو ، ويتسلق بسيقانه على الأشجار أو التكايب التي أعدت له ، وأوراقه مسطحة ناعمة أما أزهاره فهي بيضاء مشوبة بنخضرة .

وتلحق الأزهار في بلاد المكسيك طبيعياً أى بواسطة النحل والطيور والهواء ، وفي كثير من الجهات الأخرى يصعب التلقيح الطبيعي فتلقح صناعياً ، وتحتاج عملية التلقيح الصناعي إلى عدد كبير من الرجال والنساء والأطفال ، وذلك لزيادة السرعة في إنجاز هذه المهمة ؛ إذ أن الزهرة تفتح يوماً واحداً فقط .

وخير وقت لعملية التلقيح هو ما بين الساعة ٨ صباحاً إلى الساعة ١ بعد الظهر ، ويستطيع العامل العادي أن يلقح في اليوم حوالى ٢٠٠٠ زهرة ، وذلك بنقل حبوب اللقاح من أعضاء الذكر إلى أعضاء الأنثى بواسطة قطعة خشبية صغيرة مدببة .

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



عملية نشر الثمار

وتجمع الثمار عادة في أواخر الخريف ، وعندما تجمع يكون لونها أخضر مصفراً وقوامها لحيماً ، وليس لها رائحة ، أما خواصها ورائحتها ولونها فإنها تتكون تدريجياً بواسطة عملية التخمر

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

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

وفي مدغشقر وريونيون تضرر الثمار في ماء مغلي لمدة ثوان قليلة ، وبعد ذلك تصفى لمدة تختلف من ١٥ - ٣٠ دقيقة ، ثم تعرض يومياً لأشعة الشمس على نسيج من الصوف حتى تكتسب الثمار اللون البني المطلوب .

وعند ما تأخذ الثمار في الجفاف تفرز من طرفها سائلاً لزجاً ، لذا يجب أن يوالى الضغط على الثمار من حين لآخر ، حتى يمكن التخلص من هذا الإفراز . وبعد جفاف الثمار ، تجعل في حزم تحتوي الواحدة منها على ٥٠ أو ١٠٠ حزمة ، وقد اقترح استعمال « Calcium Chloride » في تجفيف الثمار .

وبعد تمام نضج الثمرة يبدو شكلها الخارجي مصقولاً لامعاً ذا سطح دهني ناعم ، ولون بني داكن عليه مسحوق أبيض كأنه بللورات . هذا المسحوق هو الثانيلين الذي تعزى إليه الرائحة الزكية في الثانيليا ، أما من الداخل ، فالثمرة ذات جسم لحمي زيتي مملوء ببذور عديدة لامعة صغيرة الحجم .

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

وليس من شك في أن الثانيليا تفقد هذه الخواص كلما طال الزمن عليها ، وأخذت في القدم فتقل راعتها وينكسر شكلها ويخف وزنها ، كما تفقد بللورات الثانيلين التي تظهر عليها ، لذا يلجأ بعض المنتجين إلى إخفاء عيوب ثمار هذا النوع بشتى الوسائل

فبعضهم يقوم بتقليف الثمار بطبقة من زيت اللوز أو بلسم بيرو «Peru Balsam» ، أو بنمر البندور في محلول من حامض البنزويك في الكحول مدة لحظات قليلة ، فعند ما يتبخر الكحول تغطى باللورات الحامض نفس المنظر الذي يعطيه الثانيلين الطبيعي .
ويبلغ مقدار ما ينتج منه العالم من الثانيليا من ٣٥٠ طن إلى ٥٠٠ طن في العام تقريباً .

— ٢ —

فانيليا بلانيفوليا

Vanilla Planifolia

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

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

— ٣ —

الثانيلونز

Vanillons

وهو النوع الذى ينمو على حالة طبيعية «شيطاني» ، ويطلق عليه فانيليا بمبونا «Vanilla Pompona» ، ويعتبر هذا النوع من أحط أنواع الثانيليا 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 الثانيلين .

تركيب الفانيليا

لقد قام كونيج (Konig) بإجراء عدة تجارب لمعرفة محتويات الفانيليا فوصل إلى عدة نتائج نكتفي منها بذكر تحليل نوعين ، ثم النسبة المئوية للفانيلين في بعض ثمار الفانيليا .

ب	ا
٣٠٠٩٤	٢٥٠٨٣
٢٠٥٦	٤٠٨٧
٤٠٦٨	٦٠٧٤
٩٠١٢	٧٠٠٧
٣٢٠٩٠	٣٠٠٥٠
١٥٠٢٧	١٩٠٦٠
٤٠٧٣	٤٠٥٣

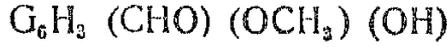
النسبة المئوية للفانيلين في بعض ثمار الفانيليا

قانيليا دي لچ	١٠٦٩ ٪	—	١٠٨٩ ٪
» بوربون	١٠٩١ ٪	—	٢٠٩٠ ٪
» يافا	٢٠٧٥ ٪		
» سيلون	١٠٤٨ ٪		
» تاهيتي	١٠٥٥ ٪	—	٢٠٠٢ ٪

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

الفانيلين

Vanillin



الفانيلين هو مصدر الرائحة الطبيعية التي تمتاز بها ثمار الفانيليا ، وهو عبارة عن الدهايد الفانيليك «Aldehyde of vanillic» ، أو «Methylprotocatechuic acid» ويبدو دائماً على هيئة بلورات دقيقة لونها أبيض ثلجي على سطح ثمار الفانيليا التي تعرف بـ «Vanilloes» ، وقد أمكن عزل هذه المادة في عام ١٨٥٨ على حالة تقيية .

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

تحضير الفانيلين صناعياً

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

ولعل أول طريقة صنع بها الفانيلين كانت تنحصر في استخراجها من مادة جالوكوسيدية تعرف بكونيفرين «Coniferin» ، أو كحول الكونيفريل «Coniferyl alcohol» ، وذلك بواسطة التأكسد بحامض الكروميك «Chromic acid» ، أما الطريقة الشائعة الاستعمال في تحضير الفانيلين الذي يكثر تداوله في الأسواق في الوقت الحاضر ، فتقوم على استخلاصه من الإيجنول «Eugenol» ، وهو عبارة عن فينول موجود في زيت القرنفل ، وكذلك من زيت أوراق القرفة «Cinnamon» بواسطة التحميض بأستيك أنهيدريد «Acetic Anhydride» ، وأكسدة الأسيتات بيرمنجنات البوتاسيوم ، وحامض الكبريتيك .

كما أمكن تحمضه بواسطة إذابة ١٤٢٢ كيلو من الدهايد البروتوكاتشك «Protocatechuic aldehyde» في محلول مركز من كربونات الصوديوم ، وخط المزيج بكية من ديمثيل سلفات «Dimethyl Sulphate» تقدر بنحو ١٢٦ كيلو ، ويسخن المزيج كله في حمام مائي ، ثم يحمض ، وبعد ذلك يستخلص بواسطة الأثير ، والحصول على الثانيلين بغير الأثير ، ويستخلص من الباقي بواسطة الكلوروفورم .

بعض خواصه وفعاليته

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

والثانيلين خواص وتركيب الألههايد العطري ، وبتسخينه مع حامض الكلوردرريك المنخفض « يفضل أن يكون تحت ضغط » يتحلل الثانيلين إلى ميثايل كلوريد والدهايد البروتوكاتشك ، وعندما ينصهر بالبوتاسسيوم هايدروكسيد يتحول إلى حامض البروتوكاتشك . وإذا أضيف قليل من الثيوفين « Thiophene » ، وحامض الكبريتيك المركز إلى محلول من الثانيلين اكتسب المحلول لوناً أخضر مشوباً بزرقة .

وبتسخين الثانيلين بحامض الكلوردرريك وفلوروجلوسينول «Phloroglucinol» ينتج لوناً أحمر .

مشتقات الثانيلين

للثانيلين مشتقات كثيرة نذكر منها ما يأتي :

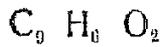
- ١ — يكون الثانيلين أملاحاً مع الزنك والرصاص والصوديوم والمغنسيوم
- ٢ — بروموفانالين «Bromovanillin» ، وينصهر على درجة ١٦٠ — ١٦١ عديم الرائحة .
- ٣ — (٢) نيتروفانيلين «Nitrovanillin — 2» ، وينصهر على درجة ١٣٧° .
- ٤ — (٥) نيتروفانيلين «Nitrovanillin — 5» ، وينصهر على درجة ١٧٦° .
- ٥ — فانيلين — ب — فينيتدين «Vanillin — P — phenetidine» ، وينصهر على درجة ٩٧° .

- ٦ — بنزالديفانيلين «Benzaldivanillin»، وينصهر على درجة ٢٢١ر٥-٢٢٢ر٥
 ٧ — أثير الميثايل الفانيليني «Methyl Ether of Vanillin»، وينصهر على
 درجة ٤٧° .

غش الفانيلين

سبق أن بينا بأن الفانيلين ينصهر على درجة ٨٠ — ٨١ سنتجراد ، وأنه سريع الذوبان في الأثير ، فإذا ثبت خلاف ذلك كان الفانيلين مغشوشاً ، وفيما يلي أهم المواد التي يفتش بها :

أولاً — الكومارين



من الوسائل الشائعة في غش الفانيلين استعمال الكومارين سواء أكان طبيعياً من نبات التوفكا أم مركباً صناعياً .

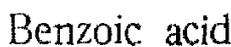
ويستبر الكومارين الأساس الأول الذي يبني عليه كثير من أنواع خلاصات الفانيليا المنتشرة الآن في الأسواق ، ويستخرج من ثمار أشجار كبيرة تعرف بـ «Coumarouna Adorata» موطنها الأصلي «Guina» ، وتحتوي ثمرة هذا النبات على حبة واحدة ، يبلغ طولها من ٣ سم إلى ٤ سم ذات لون بني قاتم ، وغلاف رقيق لامع خشن اللمس .

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

ويبدو الكومارين على هيئة 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» الذي يتحول إلى حامض الأستيك والكومارين .

ثانياً — هامض البنزويك



لا يتوقف الغش على التلاعب في خلاصة الفانيليا أو بلورات الفانيلين فحسب ، ولكن نبات الفانيلين نفسه عرضة للغش كذلك ، فكثير من المنتجين يعمدون إلى

إكساب النبات الفقير في مادة الفانيلين أو التي عثرت عنه ، « مادة بلورية » ثلجية الشكل ، تشبه بلورات الفانيلين الطبيعي ، وذلك باستعمال حامض البنزويك ، على أن هذا التلاعب أمكن الكشف عنه كيميائياً .

الثا - الأستيتانيليد

Acetanilide

وجد كل من وثن « Winton » ، ويلي « Baily » مادة الأستيتانيليد أو « Antifebrin » مستعملة في غش الفانيلين بمقادير مختلفة قد تصل إلى ١٥٪ ، وعلى الرغم من أنها عدية القيمة كمادة مكسبة للرائحة فهي مضرّة بالصحة .

رابعا - السكر

يستعمل السكر في غش الفانيلين النقي في كثير من الدول خصوصاً في أمريكا ومصر ، وذلك لأن مسحوقه يماثل في كثير من الوجوه بلورات الفانيلين الدقيقة .

خامساً - أستيل أيزو إيجنول

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 السلييك والاسبرين والهليوتروبين ، والترين ، وغيرها من المواد المستعملة في غش الفانيلين لا يتسع المقام لذكرها ، وقد اكتفينا بسردها أكثرها استعمالاً وتداولاً .

مسحوق السكر والثانيلين

تعرض الثانيليا في الأسواق على هيئة مسحوق من الثانيلين والسكر ، ويضاف الأخير عادة بنسبة كبيرة جداً ، وعلى العموم فيجب ألا تقل نسبة الثانيلين في هذه الحالة عن ١ ٪ ، وتحتم قوانين بعض الدول الإشارة على وجود السكر ومقداره في المسحوق . وتوجد طرق كثيرة للحصول على مثل هذا المسحوق نكتفي بذكر واحدة منها .

المقادير :

- ١٠٠ جرام من الثانيلين .
- ٢ كيلو جرام من مسحوق السكر الناعم .
- ٥٠٠ جرام من الكحول الساخن .

الطريقة :

يذاب الثانيلين في الكحول الساخن ، ثم يضاف إلى المحلول مقدار السكر المعالوم ، ويعرض الجميع لهواء ساخن درجة حرارته ٤٠° سنتجراد إلى أن يتم الجفاف ، فيؤخذ مسحوق الثانيليا الناتج ، ويعبأ بحذر وعناية بحيث لا تصل إليه رطوبة الجو ، وإلا فسد بفعل التخمر الذي يحصل عادة من وجود السكر .

خلاصة الثانيليا

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

يستعمل في تحضير خلاصة الفانيليا عدة طرق تختلف باختلاف البلاد المنتجة ،
على أن أكثر الطرق استعمالاً هي ما اتبعتها فارما كوبيا « دستور الأدوية » بالولايات
المتحدة « W.S. Pharmacopia » وتتلخص في الآتي :

١ - المصادر

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 في ٥٠٠ سم^٣ 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 الاحتياطي الذي
لم يسبق نقل الفانيليا فيه ، وهو « ٥٠٠ سم^٣ » من الكحول والماء ،
وعندما ينتهي هذا السائل يصب السائل الآخر الذي سبق نقع الفانيليا
فيه ، حتى يحصل في النهاية على ١٠٠٠ سم^٣

التركيب الكيميائي لخلاصة الفانيليا النقية

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

جدول رقم ١

النسبة المئوية للون الكلي عديم الذوبان في كحول الأمايل	نسبة اللون الأحمر إلى الأصفر		النسبة المئوية للون الكلي في مرشح الرصاص		وحدة اللون		درجة الحموضة في الخلاصة	نسبة القالبين	لون القالبين	عدد الذرات	نوع الثمار		
	أصفر	أحمر	أصفر	أحمر	اللون الكلي في الخلاصة								
					أصفر	أحمر							
٢١, ٢	٤, ٥	٣, ١	٧	٥	٠, ٥	١, ٥	٩٧	٣٢	٠, ٥٨	٠, ١٧	١٩	١٣	المكسيك . . .
٢٦, ٦	٣, ٨	٣, ٢	٨	٦	٧, ٠	١, ٩	٩٤	٣٠	٠, ٥٢	٠, ١٨	١٦	١٦	البريون . . .
٢٥, ٦	٤, ٥	٣, ٢	٨	٥	٧, ٩	١, ٨	١٠٧	٣٣	٠, ٥١	٠, ١٩	١٦	٩	سيشل . . .
٢٦, ٨	٤, ٥	٣, ٢	٨	٦	٨, ٧	٢, ٠	١١١	٣٤	٠, ٥٠	٠, ٢٢	١٦	٩	مدغشقر . . .
٢٦, ٧	٤, ١	٣, ٢	٨	٦	٧, ٧	١, ٩	٩٩	٣١	٠, ٥٩	٠, ١٨	١٥	١٦	الكوميس . . .
٢٣, ٣	٣, ٨	٢, ٩	٦	٥	٥, ٨	٢, ٣	١٣٤	٤٦	٠, ٥٢	٠, ٢١		٣	جنوب أمريكا
٣٦, ١	٤, ٣	٣, ٤	١١	٨	١٨, ٢	٤, ٣	١٦٢	٤٨	٠, ٦٢	٠, ٠٨	١٦	٣	سيلان . . .
٣٤, ٥	٤, ٢	٣, ٤	٨	٦	١, ١	٢, ٩	١٥٠	٤٤	٠, ٥٠	٠, ٢٣	١٥	٣	يافا
١٧, ٤	٥, ٥	٢, ٩	٨	٤	٣, ٣	٠, ٦	٤٥	١٦	٠, ٤٧	٠, ١١	—	٢	تاھيتي
٢٢, ٢	٤, ٧	٢, ٥	٦	٣	٦, ٦	١, ٤	١٠٧	٤٢	٠, ٥٢	٠, ٠٦	—	١	فانلون
٣٠, ٨	٤, ٨	٣, ٧	١٣	١٠	٢, ٤	٠, ٥	١٩	٥	٠, ١١	—	—	٢	ثمار التونكا . . .

جدول رقم ٢

درجة قلوية الرماد . عدد سم ^٣ من المحض $\frac{1}{10}$ أساسي لكل ١٠٠ سم ^٣	الرماد جرام لكل ١٠٠ سم ^٣			درجة الحموضة في الخلاصة . عدد سم ^٣ من القلوي $\frac{1}{10}$ أساسي في كل ١٠٠ سم ^٣			نوع الثمار		
	الذائب في الماء	الكل	عديم الذوبان في الماء	الذائب في الماء	الكل	ما يعادل غير القالبين		ما يعادل القالبين	الكل
١٠	٣٥	٤٥	٠.٠٥٨	٠.٣٠١	٠.٣٥٩	٣٥	١١	٤٦	المكسيك . . .
١٣	٢٧	٤٠	٠.٠٥٨	٠.٢٥٩	٠.٣١٧	٢٩	١١	٤٠	بوربون . . .
١٢	٢٧	٣٩	٠.٠٥٠	٠.٢٤٣	٠.٢٩٣	٢٧	١٢	٣٩	سيشل
١١	٢٨	٣٩	٠.٠٤٥	٠.٢٣٩	٠.٢٨٤	٣١	١٤	٤٥	مدغشقر
١٤	٣١	٤٥	٠.٠٦١	٠.٢٧٢	٠.٣٣٣	٢٨	١٢	٤٠	كوميس
١٢	٢٨	٤٠	٠.٠٤٩	٠.٢٧٦	٠.٣٢٥	٣٥	١٤	٤٩	جنوب أمريكا
١١	٣٨	٤٩	٠.٠٥٥	٠.٣٥٤	٠.٤٠٩	٣٤	٥	٣٩	سيلان
٨	٣٤	٤٢	٠.٠٤٦	٠.٢٦٥	٠.٣١١	٣٣	١٥	٤٨	يافا
٧	٢٦	٣٣	٠.٠٤٠	٠.٢١٤	٠.٢٥٤	٢٤	٧	٣١	تاھيتي
٧	٣٠	٣٨	٠.٠٤٨	٠.٢١٤	٠.٢٦٣	٣٤	٤	٣٨	فانلون
٢	١٣	١٥	٠.٠٠٨	٠.١٣٩	٠.١٤٧	٥	—	٥	ثمار التونكا . . .

وبالنسبة لأن عملية الاستخلاص بهذه الطريقة لا تكون تامة كما ينبغي ، فقد رُئي
تقع الفانيليا المتخلفة عن العملية السابقة في كحول قوته ٦٠ ٪ لمدة خمسة شهور ، وقد
حلت الخلاصة التي نتجت عن هذه الطريقة فكانت نتائجها كالآتي :

النسبة المئوية للون الكلي عديم الذوبان في كحول الأمايل	نسبة اللون الأحمر إلى الأصفر		النسبة الثوية للون الكلي في مرشح الرصاص		وحدة اللون				رقم الرصاص الطبيعي	نسبة الفانيلين	طول المنزلة	
	في الخلاصة	في المرشح	أحمر	أصفر	اللون الكلي في الخلاصة		في مرشح الرصاص					
					أحمر	أصفر	أحمر	أصفر				
	٥٧	٦٥	٧	٦	٢٢	٢٥	٦٢	١٧	٠.١١	٠.٠٧	٢٣	النهاية العظمى
	٢٥	٣٠	٢	٢	٠.٨	٠.١	٢١	٤	٠.٠٣	٠.٠١	١٠	النهاية الصغرى
	٣٤	٤٦	٤	٣	١.٢	٠.٣	٢٢	٩	٠.٠٥	٠.٠٣	١٦	المتوسطة

وقد أجرى وثن «Winton» عدة تجارب لمعرفة تأثير المواد التي تتركب منها
الخلاصة في نتائج التحاليل فانتهي إلى ما يأتي : -

- ١ - إذا حذف السكر فإنه لا يحدث أي تغيير في نتائج التحليل .
- ٢ - إذا استبدل السكر بالجلسرين لا يحدث أي تغيير ، غير أن القيمة اللونية
تزداد نسبياً .
- ٣ - إذا استبدل الكحول المستعمل في تحضير الخلاصة « ٦٢ ٪ » بكحول
مخفف « ٣٥ ٪ » ، فإن نسبة الفانيلين لا تتغير ، ولكن رقم الرصاص
المعتاد ، ونسبة اللون في مرشح الرصاص عديم الذوبان في كحول الأمايل
والأملاح تزداد ، بينما تقل القيمة اللونية والحموضة للخلاصة نفسها .

تأثير قوة الكحول في عملي الطهوصة

كثير من الصناع يستعملون كحولا مخففاً ، ذا قوة أضعف من تلك القوة التي
استعملتها الفارما كويبا بالولايات المتحدة ، فباستعمال كحول درجته أقل من ٤٥ ٪
لا يؤدي إلى إنتاج خلاصة ذات قوام غروي ، كما أنها تستلزم وقتاً طويلاً لإتمام عملية

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

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

أوصاف ضرورية الفانيليا النقية

روعي في الخلاصة النقية أن تكون أوصافها كما يأتي :

- ١ - لا تقل نسبة الفانيلين عن ١٠٪ ، كما يجب ألا تزيد على ٣٥٪ .
- ٢ - لا يقل رقم الرصاص المتبادل عن ٤٠٠ ، كما يجب ألا يزيد على ٨٠٠ .
- ٣ - لا تقل نسبة الرماد الكلي عن ٢٠٠ ، كما يجب ألا تزيد على ٤٣٠ .
- ٤ - لا تقل نسبة الحموضة عن ٢٨
- ٥ - لا تزيد نسبة اللون عديم اللون في كحول الأمايل على ٣٥٪ .

غش ضرورية الفانيليا

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

وتعرف خلاصة الفانيليا المنشوشة بالآتي :

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

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

كومارين	فانيلين	
٠٠٧٤	٠٠٤٠	ا
٠١٧٢	لا شيء	ب

ح لا شيء	٠.٣٣٣
د لا شيء	٠.٢٥٠
هـ لا شيء	٠.٢٥

٢ — التفاعلات الكيميائية الخاصة بالمواد الناتجة .

٣ — تكوين راسب بسيط عند استعمال أسيتات الرصاص .

٤ — ازدياد أو انخفاض نسبة الفانيلين .

كما تفش بالمواد الآتية :

أولاً — استعمال الكحول المخفف

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

ثانياً — استعمال الفانيلين الصناعي وعصير القراصيا

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

ثالثاً — مخلفات الفانيلين النقية

ترى كثير من المصانع الاستفادة بمخلفات ثمار الفانيلين بعد استخلاص الخلاصة النقية منها ، وذلك بنقعها في الماء الساخن واستخلاصها ثانياً ، ثم تقوى رأتحتها بإضافة الفانيلين الصناعي إليها ، أو الكومارين ، أو هما معاً ، وأخيراً تلون .

الاختبارات الكيميائية

أولاً - تقدير المواد الصلبة

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

احفظ الطبق في حمام مائي مع ملاحظة استمرار التقليب على فترات ، حتى تجف « العينة » ، ثم بعد ذلك ينقل الإناء إلى فرن درجة حرارته ١٠٠ سنجراد ، ويحفظ فيه لمدة ٧ إلى ٨ ساعات ، أو حتى يصير وزن الطبق ثابتاً . والفرق بين وزنه الأول ووزنه الثاني هو وزن المواد الصلبة الكلية . ولمعرفة نسبة وجودها في « العينة » تجري العملية الآتية :

$$\frac{\text{وزن المواد الصلبة}}{\text{وزن العينة}} \times 100 = \text{النسبة المئوية للمواد الصلبة الكلية}$$

ثانياً - الرماد « المتصوع »

١ - الرماد الكلي

تؤخذ خمسة جرامات وتوضع في طبق بلاستيكي مسطح القرار معلوم وزنه ، وتسخن بمحر حتى يتبخر ما بها من الماء وتتفحم ، وبعد ذلك تنقل إلى فرن كهربى ، وتحفظ فيه ، إلى أن تتحول إلى رماد متماثل اللون ، خال من الكتل ومن ذرات الكربون غير المحترقة ، وبعد تبريدها في مجفف يوزن الطبق وفرق الوزنين هو وزن الأملاح « الرماد الكلي » .

وتستغرق هذه العملية عدة ساعات ، وأهم ما يجب ملاحظته في إجرائها ألا تكون درجة الاحتراق مرتفعة جداً ، وإلا نتج عن ذلك فقد في بعض المواد المتطايرة ككلورور القلوويات « Chlorides of the alkalis » ، وغير ذلك . لذا يجب أن تنظم درجة حرارة الاحتراق من ٦٠٠ إلى ٦٥٠ سنجراد .

ب — الرماد الذائب وغير الذائب في الماء

لتقدير نسبة الأملاح الذائبة وغير الذائبة في الماء يضاف ٣٥ سم^٣ من الماء المقطر إلى الطبق البلاستيكي السابق ذكره في العملية السابقة ، والمعروف وزن الرماد الكلي فيه ، بعد ذلك تحكم تغطيته بزجاجة ساعة ، ويعرض للنار حتى يغلي الماء ، وهنأ يرشح ويفسل الراسب بماء ساخن حجمه مساو لحجم السائل المترشح ، وأخيراً يوضع الراسب وورقة الترشيح في الطبق ، ويجفف ثم يحرق مرة ثانية حتى يثبت الوزن ، وبعد التبريد يوزن الطبق ، فمقدار نقص الوزن في الرماد الكلي هو نسبة الأملاح الذائبة في الماء ، والباقي من مقدار الوزن الكلي هو نسبة الأملاح غير الذائبة .

ج — درجة قلوية الرماد الذائب

تحتوي بعض « العينات » على مقادير مدهوسة من الأحماض العضوية ، التي تتحول عند الاحتراق إلى ثاني أكسيد الكربون ، فيتحد مع الأملاح القلوية الموجودة في الرماد مكوناً كربونات وفي الغالب كربونات البوتاسيوم ، وعلى ذلك فإن انخفاض نسبة الأملاح القلوية في الرماد الكلي يدلنا على نقطة هامة وهي غش « العينة » ، كما أن زيادتها تدل على احتمال معالجة الصنف بالطرق الكيماوية ، كما هو الحال في الكاكاو . وعلى ذلك فتحدد نسبة قلوية الأملاح من الأهمية بمكان ، وتجرى عملية التحديد كالآتي :

بعد تبريد السائل المترشح للأملاح الذائبة في الماء عادله بحامض الكلورودريك $\frac{1}{1}$ أساسي ، ويوضع الحمض في 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 $\frac{1}{1}$ أساسي اللازمة لمعادلة رماد جرام واحد من الرماد في « العينة » .

د — قلوية الرماد غير الذائب

أضف ٣٥ سم^٣ من حامض الكلورودريك ($\frac{1}{1}$ أساسي) إلى الرماد غير الذائب المعروف وزنه في الطبق البلاستيكي ، ثم غطه بزجاجة ساعة ، وعرضه للنار حتى درجة الغليان ، وبعد التبريد عادل الحامض الزائد بمحلول أيديروكسيد الصوديوم ($\frac{1}{1}$ أساسي) مستعملاً « ميثايل أورانج » كدليل .

وتحتسب درجة القلوية في هذه الحالة بالفرق بين عدد السنتمرات من حامض الكلورودريك وأيدروكسيد الصوديوم ، الذي يخص رماد جرام واحد من العينة .

هـ — الرماد عديم الذوبان في 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 في الماء ، والمعروف بمقدار وزنه ، ويضاف إليه ٢٥ سم^٣ من حامض الكلورودريك $\frac{1}{1}$ أساسى « كثافته النوعية ١.٥٠ » ، ويغلى الإناء بزجاجة ساعة ، ويعرض لنار هادئة ؛ حتى يغلى الحامض لمدة خمس دقائق ثم يرشح ، ويغسل الراسب بالماء الساخن ، وأخيراً يوضع الراسب وورقة الترشيح في الطبق ، ويجفف ويحرق بحذر حتى يثبت الوزن ، وبعد التبريد يوزن الطبق ، فمقدار نقص الوزن في الرماد المستعمل هو نسبة الرماد الذائب في الحامض ، والباقي من مقدار الوزن هو نسبة الرماد غير الذائب .

ثالثاً — اختبار درجة الحموضة

خذ ١٠ سم^٣ من الخلاصة وخففها إلى ٢٠٠ سم^٣ بالماء المقطر وعادلها بمحلول قلوى $\frac{1}{1}$ أساسى مستعملاً « فينول فيثالين » ككاشف .

رابعاً — كشف الأستينايليد أو الأنتيفيرين

- ١ — بانخفاض درجة الانصهار في « العينة » .
 - ٢ — بتسخين المادة إلى ٦٠ درجة بمحلول من صوديوم هايدروكسيد قوة ٥ ٪ ، وفي هذه الحالة يتكون « أتيلين » ، فيختبر بالطرق العادية .
- ويمكن فصل الفانيلين من الأستينايليد فصلاً تاماً بواسطة رج محلول الفانيلين الأثيرى مع محلول مركز من الصوديوم هايدروجين سلفايت الذى يذيب الفانيلين فقط ، كما يمكن معرفة كمية الأستينايليد الموجودة في الفانيلين ، من كمية النتروجين الموجودة بالعينة .
- ٣ — اختبارات رتزت « Ritsert's test » .

١ — خذ من نقطة إلى ثلاث نقط من محلول كلورور الجير « المسحوق المبيض »
« 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
الأسيتاناليد .

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 الأسيتاناليد .

ح — يخلط جزء ثالث من خلاصة الفانليا بنقطة صغيرة من محلول حامض الكروميك
قوة ٣ ٪ « 3 % Solution of chromic acid » ، ويدل على وجود
الأسيتاناليد 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 رزت عندما تقترن باختبار درجة الانصهار
« Melting Point ».

فامسا — تقدير كمية الكحول

خذ ٢٥ سم^٣ من « العينة » وخففها إلى ٥٠ سم^٣ بالماء ، وقطر من هذا المزيج
٢٠ سم^٣ في إناء مدرج سعته ٢٥ سم^٣ . أضف ٥ سم^٣ 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 يجري البحث عن الجليسرول
بالطرق الكيماوية المعروفة .

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

يضاف إلى ٢ سم^٣ من حامض الكبريتيك المركز « كشافته النوعية ١٨٤ » سنتيمتر واحد من المحلول الكحولى المراد اختباره ، و١٠ سم^٣ من محلول كحولى من حامض الجالليك 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 الهليوترويين .

تأصفا - المراد الراتخبة

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

والخلاصة النقية الخالية من المحاليل القلوية ، يجب أن تنتج راسباً عندما تخفف عينة منها بحجمين مساويين لها من المراد المقطر فى أنبوبة اختبار مع استمرار التقايب . ويمكن تقدير نسبة هذه المراد فى الخلاصة بالطريقة الآتية : يؤخذ ٥٠ سم^٣ من « العينة » فى زجاجة صغيرة ، ويضاف إليها ٥٠ سم^٣ من المراد ثم يبخر هذا المزيج فى حمام بخارى إلى أن يصير حجمه ٥٠ سم^٣ . يضاف إلى هذا السائل المركز ٥٠ سم^٣ من المراد ، ويبخر ثانياً إلى أن يصير الحجم مرة أخرى ٥٠ سم^٣ وأخيراً يبرد المزيج .

فإذا كان المزيج المتخلف بعد عملية التبخير ذا تأثير حمضى أضيف إليه ٢ سم^٣ 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 سم^٣ .

ينظف الإناء ويترك طول الليل ثم يرشح ، ويفصل الراسب الناتج بعد عملية الترشيح ٦ أو ٧ مرات بواسطة حامض الكلورودريك الأساسي قوة ٥.٥ و «0,05 N Hydrochloric acid»

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

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

يؤخذ ٢٥ — ٥٠ سم^٣ من الخلاصة ، وتوضع في إناء تبخير ، ثم يعزل على عزل الكحول منها بواسطة التبخير في حمام مائي حتى يقل حجمها إلى الثلث ، وهنا يستعاض عن الجزء المفقود بالتبخير بإضافة ماء ، فإذا لم تستعمل أي مادة قلوية في أثناء صناعة تحضير الخلاصة ، فإن المواد الراتنجية تبدو على هيئة راسب هلامي بني الشكل .

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

تؤخذ قطعة من ورقة الترشيح بما عليها من راسب ، وتوضع في زجاجة بها بوتاسيوم هايدروكسيد المخفف ، فلو كانت هذه المواد الراتنجية ناتجة من قانليا نقية ذابت وتحولت إلى لون أحمر داكن ، وترسب عندما تحمض بحامض الكلورودريك . تذاب قطعة أخرى من الراسب في الكحول ثم يقسم المحلول الكحولي إلى جزأين ، يضاف إلى أحدهما نقط قليلة من كلورور الحديدك «Ferric Chloride» وإلى الجزء الآخر حامض الكلورودريك ، فالمواد الراتنجية الناشئة من قانليا نقية لا تظهر أي لون في كلتا الحالتين ، أما المواد المشتقة من مواد أخرى فتعطي ألواناً .

باسمها — أستيل ايزو ايجنول «Acetyl-iso, Eugenol»

يمكن الكشف عن هذا العنصر بواسطة درجة الانصهار ، فالأستيل ايزو ايجنول ينصهر في درجة ٧٩ — ٨٠ سنتجراد ، بينما الفانيلين ينصهر في درجة ٨٠ — ٨١ ° ، كما يمكن كشف هذا العنصر 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 الذي ينتج في وجود الفانيلين النقي فإنه أصفر ليونى .

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 في 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 تاركاً حامض البنزويك ذائباً فى الأثير ، وتضاف إليه نقطتان من محلول كلورور الحديدك ، فيعطى حمض البنزويك راسباً ذا لون أحمر لحي .

الحادى عشر — الفانيلين «Vanillin»

يؤخذ وزن معلوم من ثمار الفانيليا يقدر بنحو (٢٠ — ٢٥) جراماً ، وتطحن مع الرمل ، ثم يستخلص المخوط 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 .

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

تيار من ثاني أكسيد الكربون أو من البخار في المحلول ، وبهذا يسهل استخلاص الفانيلين من المحلول الجاف ، بواسطة إضافة الأثير إليه مع استمرار التقليب .

ولاحصول على الفانيلين يزل الأثير ويبخر ، والمادة الباقية بعد التبخير هي الفانيلين ، ويمكن تقدير نسبته في المادة بواسطة وزنها .

طريقة «A. Moulin»

وتتوقف طريقته على تقدير الفانيلين في الفانليا ، على أساس تحويل مجموعة « $C_6H_5.OcH_3$ » في الفانيلين بواسطة حامض الأزوتيك «Nitric acid» إلى ميثايل بيكرات «Methyl picrate» .

الثاني عشر - الكومارين

توجد طرق كيميائية كثيرة للكشف عن الكومارين ، يمكن الرجوع إليها في مراجع الموضوع ، وسنكتفي الآن بذكر طريقة عن الكومارين والفانيلين تحت المجهر حتى يسهل التمييز بينهما .

فالإجراء مثل هذا الاختبار تصب نقط قليلة من المحلول الأثيري للخلاصة النقية من الفانليا أو الكومارين على اسلايد «Slide» المجهر مباشرة ، وتترك لتبخّر من تلقاء نفسها لتكون بللورات ، وبفحص هذه البللورات تحت المجهر تبدو على شكل إبر اسطوانية طويلة تتشعب من الوسط مكونة شكلا كالنجم في حالة الفانيلين ، ولكن بللورات الكومارين تبدو قصيرة وثنائية .

الثالث عشر - السكر

يمكن معرفة وجوده في مسحوق الفانليا بعدم إذابته في 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 في ماء ، ويضاف إليه نقطة من حمض الكلورودريك ، ثم يعرض للغيان ، فإذا كان المسحوق مغشوشاً بالتربين تحول المحلول إلى مستحلب لبني اللون له رائحة التربين .

استغلال الفانيليا ومستحضراتها في الصناعة

١ - أسنس الفواكه

يدخل الفانيلين في صناعة العوامل المثبتة لأسنس الفواكه التي تحصل عليها بالتقطير ،
وتختلف نسبتته باختلاف نوع الفاكهة المستعملة ، فهي ٢٠ أوقية لكل هندرت وبت واحد
«CWT» لأسنس الفراولة ، والمشمش ، والخبوخ ، وأوقيتان لأسنس الكمثرى ، وأوقية
ونصف للسفرجل ، وخمسة دراهم لكل عشرة أرطال من أسنس الموز والأناناس الخ .
ويدخل الفانيلين في صناعة أسنس المشروبات المنبهة كالكافور ، والشيكولاتة
والسكولا ، والقهوة ، والشاي بمعدل درهم ونصف لكل عشرة أرطال تنتج من أسنس
المواد المذكورة .

كما يدخل في صناعة بعض أنواع المسكرات كالشمبانيا ، وأسنس الكونياك ،
والعرق ، والروم ، والويسكي ، 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 في تركيبها عادة الفانيلين الصناعي ، وفي كثير من الحالات الكومارين
الصناعي أيضاً ، وأخيراً يلون الأسنس بلون الكراملاء .

٣ - الروائح العطرية

إن أكثر الصناعات استهلاكاً للفانيليا ، واحتياجاً إليها هي صناعة الروائح العطرية ،
ومواد الزينة والتجميل ، وهناك طرق كثيرة لتحضير المحاليل الأساسية منها لاستخدامها
في تركيب بعض أنواع الروائح ، ولعل خير طريقة استعملت إلى الآن في تحضير الفانيليا
لهذا الغرض هي التي قام باستعمالها بيس «Piesse» ، وتتلخص في نقع ١٠ رطل من ثمار
الفانيليا بعد تجزئتها إلى قطع صغيرة في جالون من الكحول النقي في درجة معلومة
ولتكن ٦٠ مثلاً لمدة لا تقل عن أربعة أسابيع مع استمرار عملية التقليب من آن لآخر ،

وفي نهاية هذه المدة يكون السائل المتكحول قد استخلص تقريباً جميع الرائحة التي كانت موجودة في ثمار الثانليا واكتسبها بذاؤها بعضي ويستعمل كقاعدة أساسية تدخل في تركيب كثير من أنواع الروائح مثل الهليوتروب «Heliotrope» ، والوول فلاور «Wallflower» ، والكليانس «Clematis» وغيرها ، كما يدخل أيضاً في صناعة بعض أنواع الصابون ، والمرام ، والمساحيق ، وغير ذلك من مواد الزينة والتجميل .

٤ - كريمة الثانليا «Vanilla Cream»

تستعمل كريمة الثانليا في أغراض كثيرة منها :

(١) أن تكون حلوى تؤكل وحدها .

(٢) أن تدخل في حشر وتزين بعض أنواع خاصة من الحلوى .

ويتوقف صنعها على استعمال القشدة المخفوقة «المضروبة» ، والجيلاتين ، والثانليا .

وقد يدخل في تركيبها بعض أنواع الفاكهة كالكرز ، والأناناس ، والفراولا ،

وتدخل كذلك أنواع النقل كالفستق .

الطريقة :

يؤخذ رطل من القشدة ويضرب جيداً بطريقة تسمح للهواء أن يتخللها ، فينتج عن ذلك تكوين فقائيع من الهواء تتجمع حولها مجموعات الدهن ، والتصاق جزء من البروتين حول هذه المجموعات ، فباستمرار الضرب تتجزأ هذه الفقائيع ، وتتكون رغوة جافة ، ثم يضاف الجيلاتين (١) إليها ببطء مع استمرار التقليب ، وبعد ذلك يضاف السكر والثانليا سواء أكانت خلاصة أم مسحوقاً بالمقدار الذي يتطلبه النوق ، كما يمكن إضافة النقل والفاكهة إذا استبدعى الأمر ذلك ، ويقاب الجميع جيداً إلى أن يجمد المزيج قليلاً ، فيصب في الثوابل ويثلج ، وأخيراً يقب في الأواني ، وبعد ذلك يصبح صالحاً للاستعمال .

٥ - صناعة الطهرمات البنية

وتدخل الثانليا في صناعة المشروبات البنية «الجيلاتي» فتكسبها طعماً ورائحة لذيذة ، ولعل جيلاتي الثانليا هي أكثر الأنوع انتشاراً لشدة الإقبال عليها ، وتختلف نسبة الثانليا المستعملة تبعاً لمقادير مكونات الجيلاتي المصنوعة منها .

(١) تغمر نصف أوقية من الجيلاتين في ماء بارد لمدة ساعتين أو أكثر قبل الاستعمال ،

وعند بدء العمل يذاب الجيلاتين في أربع ملاعق ماء كبيرة في حمام مائي .

بعض أنواع من الكستردا ، السويسرول ، البسكوت ، السجائن ، القطائر ، التورتات ، البتي فور ، الشكلمة ، البودنج ، الكماك .

كما تدخل في تركيب بعض أنواع الحلوى مثل الكراملاء ، والفندان ، والملبس المحشو باللوز ، والألماسية ، والشيكولاتة ، وبعض أنواع الحلوى الشرقية كالفالوج والمهلبية ، والأرز بلبن ، والجلاش ، والكنافة ، وعيش السراية ، والأمريك ، وصواني القرع العسلي الخ . .

٧ - استعمالات أخرى

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

مراجع البحث

١ - 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 : Cocoa 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.

٢ - مراجع عربية

- ١ - السيد مصباح - « كتاب الثلجات القشدية » .
- ٢ - السيد مصباح - « مقال عن الثانليا نشر في مجلة غرفة القاهرة في العدد الأول والعدد الثاني من عام ١٩٤٣ »

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