

تكنولوجيا الزيوت والدهون

Technology of Oils and Fats

دكتور / على أحمد على عبد النبي

الأستاذ المساعد بقسم علوم وتكنولوجيا الأغذية - كلية الزراعة

جامعة الإسكندرية - الشاطبي - الإسكندرية

مكتبة المعارف الحريثة

٢٣ ش تاج الرؤساء سابا باشا الإسكندرية

ت: ٥٤٤٥٥٥١ - ٥٨٢٦٩٠٢

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وَأَنْزَلْنَا مِنَ السَّمَاءِ مَاءً بَقَرًا فَأَسْكَنَاهُ فِي الْاَرْضِ وَإِنَّا عَلَىٰ وَهَابٍ
بِهِ لِقَاوِرُونَ . فَأَنْشَأْنَا لَكُمْ بِهِ جَنَّاتٍ مِنْ نَخِيلٍ وَأَعْنَابٍ لَكُمْ فِيهَا فَوَاكِهُ كَثِيرَةٌ
وَمِنْهَا تَأْكُلُونَ . وَشَجَرَةً تَخْرُجُ مِنْ طُورِ سَيْنَاءَ تَنْبِتُ بِالرَّهْنِ وَصَبْغٌ لِلْاَكْلِيْنَ .

صَدَقَ اللهُ الْعَظِيمُ

سورة المؤمنون

الآيات 17-20 .

9- تكنولوجيا الزيوت والدهون Technology of Oils and Fats

دكتور / على أحمد على عبد النبي

الأستاذ المساعد بقسم علوم وتكنولوجيا الأغذية

كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية

رقم الصفحة	المحتويات
1	مقدمة 1-8
3	الإنتاج العالمي من الزيوت والدهون 2-8
7	مصادر الزيوت والدهون 3-8
7	الدهون الحيوانية 1-3-8
10	الزيوت البحرية 2-3-8
11	الزيوت النباتية 3-3-8
19	المصادر غير التقليدية للزيوت والدهون 4-3-8
25	تقنية إنتاج الزيوت والدهون 4-8
25	الإستخلاص 1-4-8
30	التكرير 2-4-8
48	التكرير الكروماتوجرافى (الفائق) 3-4-8
49	الهدرجة 5-8
57	التجزئة أو الفصل 6-8
59	إنتاج الشورتينج (الدهن) اللدائنى 7-8
61	الأسطرة المتبادلة 8-8
67	الإستخدامات العملية للزيوت والدهون 9-8
71	عوامل الإستحلاب ومواد السطوح ذات الدرجة الغذائية 10-8
73	الإستخدامات غير الغذائية للأحماض الدهنية ومشتقاتها 11-8
74	إستخدام الدهون فى تغطية المنتجات الغذائية 12-8
76	المراجع 13-8

1-8 مقدمة

تشمل الدهون Lipids مجموعة واسعة من المركبات التي تتميز بذائبيتها العالية في المذيبات العضوية (مذيبات الدهون) مثل الهكسان ، رابع كلوريد الكربون ، إيثير البترول وثاني إيثيل الإيثير وغيرها من المذيبات العضوية كما أنها شحيحة الذوبان في الماء . وهي تمثل المكونات الرئيسية للأنسجة الدهنية . وتمثل بالإضافة إلى البروتينات والكربوهيدرات المكونات التركيبية الأساسية لكل الخلايا الحية . وتعرف الزيوت والدهون بأنها أسترات الجليسرول للأحماض الدهنية والتي تعرف باسم ثلاثي أسايل جليسرول Triacylglycerol والتي تكون مايقرب من 95-99% من الدهون ذات المصدر النباتي أو الحيواني .

ويبدل مصطلح دهن Fat عادة على المواد التي تكون صلبة solid أو نصف صلبة semi-solid عند درجات الحرارة العادية 21-23°م (70-75°ف) في حين أن الزيوت oils تعتبر سائلة عند هذه الدرجات أو أقل . وكما نعلم فإن دهون الأغذية عادة ما يتم استهلاكها في صورتين :

أ- الدهون المرئية **Visible fats** : وهي التي يتم فصلها أساساً من المصادر النباتية أو الحيوانية ومن أمثلتها الزبد butter ، دهن الخنزير lard ، دهون الخبز shortening وزيوت المائدة edible oils بأنواعها المختلفة .

ب- الدهون كمكونات غذائية **Constituents of basic foods** : والأمثلة عليها كثيرة مثل اللبن ، والجبن ، واللحوم ... الخ .

ومعظم الزيوت النباتية يتم استخلاصها من البذور مثل فول الصويا ، بذرة القطن ، الفول السوداني ، بالإضافة إلى أشجار بعض النباتات مثل أشجار النخيل أو ثمار جوز الهند أو الزيتون . وتتميز الزيوت والدهون بصفة عامة بأن لها خواص طبيعية وكيميائية معينة عند تواجدها في الأغذية ، فتركيبها الكيماوي وأشكالها البلورية وسلوكها أثناء الإنصهار أو التصلب وارتباطها مع الماء وكذلك مع بعض الجزيئات غير القطبية الأخرى تعتبر على درجة كبيرة من الأهمية إذا ما نظرنا إلى الخصائص المختلفة المتعلقة بالقوام والتي تضفيها على المادة الغذائية ، وكذلك وظائفها في صناعة المخبوزات ومنتجات الحلويات بالإضافة إلى العديد من المنتجات الأخرى التي تطبخ أو تتعرض للحرارة . بالإضافة إلى ذلك تتعرض الزيوت والدهون للعديد من التغيرات الكيماوية كما أنها تتفاعل مع العديد من المكونات الغذائية الأخرى مؤدية إلى تكوين

مركبات مرغوبة أو غير مرغوبة تؤثر على جودة المادة الغذائية . وكما نعلم فإن الزيوت والدهون تلعب دوراً هاماً من الناحية التغذوية فهي تمد الجسم باحتياجاته من الطاقة بالإضافة إلى الأحماض الدهنية الضرورية essential fatty acids كما أنها تعمل كحامل للفيتامينات الذائبة فى الدهن مثل (A, D, E, K) كما أنها تحسن من بعض الخصائص الحسية للعديد من المنتجات الغذائية إلا أنه فى بعض الأحيان قد يكون لها العديد من التأثيرات العكسية مسببة العديد من الأمراض .

وتكنولوجيا الزيوت والدهون تعنى بالدرجة الأولى محاولة الاستفادة من خواص الزيت أو الدهن سواء كانت هذه الخواص طبيعية أو كيميائية فى النواحي التصنيعية أو التكنولوجية لتحديد أفضل الطرق لإستخلاص الزيوت والدهون من مصادرها الطبيعية وكذلك العمليات التصنيعية المختلفة والتي تؤدى فى النهاية إلى الحصول على زيت أو دهن صالح للإستهلاك الأدمى وكذلك كيف يمكن المحافظة على هذه الخواص أثناء استخدام الزيوت والدهون فى الأغراض المتعددة أو أثناء التخزين أو الحفظ . وفى حقيقة الأمر لايمكن النجاح فى النواحي التصنيعية أو التكنولوجية إلا بعد التعرف الدقيق والحيد على الخواص الطبيعية والكيميائية للزيوت والدهون ومن ثم يمكن معرفة كيفية التحكم فى العوامل المختلفة التى من شأنها التأثير على خواص الزيت أو الدهن والتي تجعله فى بعض الأحيان غير مناسب للإستهلاك الأدمى .

وبصفة عامة يمكن القول بأن صناعة الزيوت والدهون ومنتجاتها تعتبر من أهم وأكثر الصناعات الغذائية إنتشاراً نظراً لتعدد مصادر الزيوت والدهون واختلاف خواصها من جهة وكذلك تنوع وتعدد المنتجات التى يمكن أن نحصل عليها من هذه الخامات من جهة أخرى . ويمكن تلخيص أهم مجالات الإهتمام بصناعة الزيوت والدهون ومنتجاتها فى النقاط الآتية :

- 1- التعرف على الزيوت والدهون المختلفة وتحديد خواصها الطبيعية والكيميائية والتعرف أو الكشف عن أى تغيير قد يطرأ على هذه الخواص وكيفية معالجته .
- 2- تحديد وتحديث الطرق الصناعية المستخدمة لإنتاج الزيوت والدهون المختلفة بحيث تكون صالحة للإستهلاك ومتوافقة مع رغبات المستهلكين .

- 3- تتبع مراحل التصنيع والتداول والتخزين بصفة مستمرة وذلك للتأكد من سلامة الزيوت والدهون ومنتجاتها المختلفة ومدى موائمتها للإستهلاك .
- 4- وضع مواصفات قياسية ومحددة لكل نوع من أنواع الزيوت والدهون الغذائية ومنتجاتها المختلفة مع التأكد المستمر من مدى مطابقتها لمواصفاتها القياسية .
- 5- إشباع رغبات أكبر قدر من المستهلكين عن طريق إنتاج أكثر من منتج واحد من نفس المادة الخام الواحدة .
- 6- البحث المستمر والإبتكار المتجدد من حيث تنوع المنتجات أو خطوات التصنيع المختلفة بهدف محاولة تحسين جودة المنتجات المصنعة بصفة مستمرة . وأيضاً محاولة البحث عن مصادر جديدة يمكن إستغلالها لإنتاج الزيوت والدهون .

2-8 الإنتاج العالمي من الزيوت والدهون

World production of edible oils and fats

وصل الإنتاج السنوى من الزيوت والدهون الى حوالى 84 مليون طن خلال عامى 1991-1992 ومن ضمن هذه الكمية حوالى 23.7 مليون طن (31%) دخلت فى التجارة العالمية بهدف التصدير فى حين أن الكمية المتبقية تم استخدامها فى البلاد المنتجة لهذه الزيوت والدهون . وتقريباً كان ثلاثة أرباع الكمية الكلية ذات مصدر نباتى أى نباتية المنشأ . ومعظم هذه الكمية (حوالى 80%) تستخدم أساساً فى غذاء الإنسان وحوالى 6% تستخدم فى تغذية الحيوانات بهدف إنتاج غذاء أكثر للإنسان أما الكمية المتبقية وهى حوالى 12 مليون طن (14%) فتدخل فى الأغراض الصناعية لإنتاج الصابون وبعض المركبات النشطة سطحياً Surface active compounds أو لبعض الأغراض الصناعية الأخرى .

ومن المتوقع أن يزداد الإنتاج السنوى من 84 مليون طن فى سنة 1991-1992 الى أعلى من 100 مليون طن سنة 2000 . ويمكن مقارنة الإنتاج العالمى من الزيوت والدهون ببعض المصادر الأخرى مثل الزيوت المعدنية والفحم (300 مليون طن مترى لكل منهما) ، القمح والأرز (حوالى 400 مليون طن) والبطاطس (300 مليون طن) فى حين أن الإنتاج العالمى من السكر يقارب الى حد كبير نفس الكمية المنتجة من الزيوت والدهون .

ويمكن الحصول على الزيوت والدهون من المصادر النباتية والحيوانية والتي يمكن تصنيفها كما يلى :

أولاً: المصادر النباتية **Plant (vegetable) sources** : وهذه يمكن تصنيفها الى:

- 1- زيوت نباتية كنواتج ثانوية **Vegetable oils-by-products** : وهى تشمل فول الصويا ، بذرة القطن ، رجبى الكون ، الذرة .
- 2- زيوت نباتية كنواتج أساسية **Vegetable oils-primary products** : وهى تشمل الشلجم ، عباد الشمس ، الفول السودانى .
- 3- محاصيل شجرية **Tree crops** : وهى تشمل الزيتون ، النخيل ، نوى النخيل ، جوز الهند .
- 4- زيوت صناعية **Industrial oils** : وهى تشمل زيوت الصنوبر tall ، اللتج tung ، الخروع castor و بذر الكتان Linseed .

ثانياً : المصادر الحيوانية **Animal sources** : وهذه يمكن تصنيفها الى :

(1) الحيوانات الأرضية **Land animals** : وهى تشمل دهن اللبن، دهن الأبقار والجاموس والأغنام ، دهن الخنازير .

(2) الحيوانات البحرية **Marine animals**: وهى تشمل بعض أنواع من الأسماك مثل:

الحوث whale والسردين sardine والرنجة menhaden والسالمون salmon وكبد بعض الأسماك .

وتعتبر زيوت فول الصويا وبذرة القطن على درجة كبيرة من الأهمية حيث تعتبر بمثابة نواتج ثانوية للمحاصيل المنزرعة أصلاً للحصول على الكسب meal (المكون الغنى بالبروتين والذى يستخدم أساساً فى تغذية الحيوانات) أو للحصول على الألياف . على النقيض نجد أن الشلجم rape وعباد الشمس والفول السودانى تزرع أساساً كمحاصيل زيتية فى حين أن الكسب الناتج منها يعتبر ناتجاً ثانوياً . هذه المحاصيل تعتبر محاصيل حولية annual حيث من الملاحظ أن الكميات المنزرعة منها يمكن أن تتغير من موسم لآخر إعتياداً على العائد المادى الذى يتحصل عليه المزارعون بالمقارنة بالعائد المادى المتحصل عليه من زراعة المحاصيل البديلة . بينما نجد أن بعض الأشجار الحاملة للثمار الزيتية **Oil-bearing trees** مثل أشجار الزيتون ، النخيل ، جوز الهند فطالما وصلت لمرحلة إكمال النمو فإنها تستمر فى إعطاء محصولها لعدة سنوات . وهناك أيضاً بعض الزيوت النباتية مثل زيت الخروع، زيت الكتان وزيت اللتج التى تستخدم للأغراض غير الغذائية فقط . أما دهون

الحيوانات فهي تنتج أساساً من الأبقار والأغنام والخنازير أو من المصادر الحيوانية البحرية مثل الأسماك .

ويبين الجدول 1-8 الإنتاج العالمي من هذه المصادر الأساسية خلال الفترة من سنة 1965 حتى الوقت الحاضر مع التنبؤ بالإنتاج حتى سنة 2005.

جدول 1-8 : تطور الإنتاج العالمي من الزيوت النباتية والدهون الحيوانية الرئيسية خلال الفترة من 1965 حتى 2005 .

جملة الإنتاج بالمليون طن (% من الإجمالي الكلي)					الزيت/الدهن
2005*	1995	1985	1975	1965	
(23.8)27.3	(22.1)19.5	(22.1)14.1	(19.7)8.5	(13.0)4.1	فول الصويا
(18.7)21.4	(15.7)13.9	(10.5)6.7	(6.5)2.8	(4.4)1.4	النخيل
(10.5)12.0	(10.7)9.5	(9.4)6.0	(6.1)2.6	(4.4)1.4	الشلجم
(9.4)10.8	(10.0)8.9	(10.2)6.5	(8.6)3.7	(9.2)2.9	عباد الشمس
(4.5)5.2	(5.0)4.4	(5.3)3.4	(6.8)2.9	(8.3)2.6	القطن
(4.4)5.1	(4.7)4.2	(5.2)3.3	(6.8)2.9	(9.5)3.0	الفول السوداني
(3.1)3.5	(3.6)3.2	(4.2)2.7	(6.1)2.6	(6.3)2.0	جوز الهند
(2.4)2.7	(1.9)1.7	(1.4)0.9	(1.2)0.5	(1.3)0.4	نوى النخيل
(1.7)2.0	(1.8)1.6	(1.6)1.0	(1.4)0.6	(1.3)0.4	اللوز
(78.5)90.0	(75.5)66.9	(69.9)44.6	(63.2)27.1	(57.7)18.2	الإجمالي
(6.4)7.3	(7.6)6.7	(9.9)6.3	(12.4)5.3	(14.6)4.6	دهن اللبن
(7.1)8.1	(8.2)7.3	(10.0)6.4	(12.8)5.5	(13.7)4.3	دهن الأبقار
(6.6)7.5	(7.0)6.2	(7.8)5.0	(9.3)4.0	(11.1)3.5	دهن الخنزير
(1.4)1.6	(1.7)1.5	(2.4)1.5	(2.3)1.0	(2.9)0.9	الأسماك
(21.5)24.5	(24.5)21.7	(30.1)19.2	(36.8)15.8	(42.3)13.3	الإجمالي
114.5	88.6	63.8	42.9	31.5	الإجمالي الكلي

المصدر : Gunstone (1996) .

* المتوقع سنة 2005 .

من الملاحظ أنه خلال الأربعين سنة سوف يتزايد الإنتاج بمقدار أربعة أضعاف تقريباً من حوالي 32 مليون طن سنة 1965 الى حوالي 115 مليون طن سنة 2005 ، كذلك يلاحظ أيضاً أن كل مصادر الزيوت والدهون المختلفة قد زاد إنتاجها خلال هذه الفترة . وبعض هذه المصادر قد حافظ على نسبة مشاركته في السوق العالمية في حين أن البعض الآخر تزايد أو تناقص نسبة مشاركته في هذه السوق. ومن أكثر الزيوت تأثراً خلال هذه الفترة هي منتجات أشجار نخيل الزيت oil palm وهي تشمل زيت النخيل ، زيت نوى النخيل بالإضافة الى زيت جوز الهند وكذلك زيوت فول الصويا والشلجم وعباد الشمس حيث بلغت هذه الزيوت الستة مجتمعة حوالي 33% من جملة الإنتاج العالمي من الزيوت والدهون عام 1965 وزادت الى حوالي 55% عام 1985 ومن المتوقع أن تصل نسبة مساهمتها إلى حوالي 63% عام 2005 . وهذه الزيوت الستة تساهم بنسبة أكبر عند تداولها داخل حدود الدول المنتجة لها (National boundaries) .

ومجموعة الزيوت الأربعة التي تتبع C16/C18 oil بالإضافة الى النوعين اللذين يتبعان زيوت مجموعة حامض اللوريك Lauric oils وهما زيت نوى النخيل وزيت جوز الهند هي التي تحقق النمو الأكبر في قطاع الزيوت والدهون . ومن المتوقع حدوث زيادة مستمرة من هذه الزيوت خلال العشرين سنة القادمة ، وخصوصاً منتجات أشجار نخيل الزيت والتي تتزايد المساحات المنزرعة منها في ماليزيا وأندونيسيا وبعض الأقطار الأخرى حيث يعتقد أنه سوف تحدث زيادة أخرى في كمية الإنتاج سواءً في هذه الدول أو بعض المناطق الجديدة .

ويرتبط الطلب على الزيوت والدهون سواء للإستهلاك الأسمى أو للإستخدامات غير الغذائية بكل من الزيادة في عدد السكان وكذلك للزيادة في الدخل. وعند حد معين من الدخل نلاحظ أن الطلب على الزيوت والدهون يزداد بزيادة الإزدهار المعيشي growing prosperity . على الجانب الآخر فالحصول على الزيوت من المصادر النباتية يرتبط بمساحة الأرض القابلة للزراعة تحت الظروف المناخية المناسبة وكذلك مع إمكانية زيادة الإنتاج . وبصفة عامة تتميز المناطق الإستوائية tropical areas بإنتاجيتها العالية من الزيت فعلى سبيل المثال نجد أن ثمار أشجار النخيل تعطى حوالي 4.2 طن زيت لكل هكتار سنوياً في حين أن نوى ثمار النخيل تعطى حوالي 0.4 طن لكل هكتار سنوياً بالمقارنة بفول الصويا والشلجم فالأول يعطى حوالي 0.4 طن/هكتار/سنة والثاني يعطى حوالي 1.0 طن/هكتار/سنة. وكان

المتوسط السنوى لإستخدام الدهون سواء للإستهلاك الأدمى أو للأغراض الصناعية غير الغذائية خلال 1991-1992 حوالى 15.3 كجم/شخص وهذا الرقم يغطى مدى من القيم تتراوح من 35-40 كجم لمعظم شعوب الدول الغنية جدا affluent countries مثل شعوب دول شمال أمريكا ، غرب أوروبا ، استراليا فى حين يصل هذا الرقم الى حوالى 7 كجم فى حالة الدول الأكثر تعداداً مثل الهند والصين أو حتى الأقل من ذلك فى العديد من الدول الفقيرة جدا. هذا ونصيب الفرد فى مصر حوالى 12 كجم سنويا . وبمنظرة الى شعوب الدول الأكثر تعداداً مثل الهند والصين نلاحظ أن الطلب العالمى global demand للزيوت والدهون سوف يتزايد خلال الفترة القادمة .

وتجدر الإشارة هنا الى أنه على الرغم من أن الأفراد الذين يعيشون فى الدول الغنية جدا يتم تشجيعهم بصفة مستمرة على تقليل الكمية الكلية المتحصل عليها من الدهن والحصول على توازن ملائم من الأحماض المشبعة ، الأحماض أحادية درجة عدم التشبع والأحماض عديدة عدم التشبع من النوع n-6 ، n-3 ، إلا أنه مازالت هناك مجتمعات مكتظة بالسكان والتي تتحصل على إحتياجاتها الكافية بالدرجة الأولى من الدهون ومن أى نوع . ومن المتوقع أيضاً أن المصادر النباتية والحيوانية للزيوت والدهون والتي تستخدم للأغراض غير الغذائية سوف تشهد إزدياداً كبيراً خلال السنوات القليلة القادمة .

3-8 مصادر الزيوت والدهون Sources of oils and fats

توجد العديد من مصادر الزيوت والدهون والتي تدخل فى إنتاج منتجات غذائية متنوعة . وبالإضافة الى المصادر الرئيسية للزيوت والدهون والتي سبق الإشارة إليها إلا أن هناك بعض المصادر غير التقليدية والتي تتمثل فى الدهون الميكروبية microbial lipids ، البذور الزيتية غير الرئيسية minor oil seeds هذا بالإضافة الى بعض مصادر الزيت غير المستغلة unexploited sources والتي بدأ الإهتمام بها نظراً للتناقص الواضح فى نصيب الفرد من الزيوت والدهون خصوصاً تلك المنتجة من المصادر التقليدية المعروفة .

1-3-8 الدهون الحيوانية Animal fats

أولاً : دهن اللبن Butter fat

يستخدم دهن لبن الأبقار cows' milk أساساً كلبن أو كمصدر للزبدة butter والتي تعتبر خليطاً من دهن اللبن والماء والملح . والزبدة الكريمة creamery butter عادة ما تلون صناعياً بهدف الحصول على اللون الأصفر المميز أما الزبدة المنتجة فى

المزرعة فهي عادة لا تلون ، ولذلك فهي تختلف فى عمق أو درجة اللون الأصفر باختلاف الموسم وكذلك غذاء الأبقار . وتجدر الإشارة الى أن كلا من زبدة المائدة *table-grade butter* والزبدة المستخدمة فى عمليات الخبيز والأغراض الغذائية الأخرى تحتوى على الأقل على 80% من دهن اللبن . ودهن اللبن يلعب دوراً رئيسياً كشبكة لدائنية *plastic matrix* تحوى داخلها الوجه المائى بالإضافة الى المواد الصلبة الأخرى خلاف هذا الدهن . وتعتبر الزبدة مصدراً جيداً لفيتامين A ودرجة أقل فيتامين D. ويتكون دهن اللون من 29-32% أحماض دهنية أحادية عدم التشبع، 2-4% أحماض دهنية عديدة عدم التشبع ، 62-69% أحماض دهنية مشبعة ثلثها على الأقل تتميز بأنها قصيرة السلسلة نسبياً (14 ذرة كربون أو أقل) .

ودهن اللبن يعتبر من الدهون المرغوبة مرتفعة الثمن كمادة خام . والنكهة المميزة واللون الأصفر المميز يعتبر من أهم العوامل المسئولة عن إنتشاره فى العديد من منتجات الألبان الأخرى مثل الجبن والمنتجات اللبنية وكريمة القهوة والمثلوجات *coffee cream* وكريمة الخفق *whipping cream* .

وخلال السنوات الأخيرة حدث تناقص فى استخدام دهن اللبن أو الزبدة كزبدة مائدة *table spread* وذلك نظراً لزيادة الطلب على المرجرين *margarine* الأرخص سعراً وذو الجودة العالية المتميزة والأفضل من الناحية التغذوية . إلا أنه وفى نفس الوقت تستخدم الزبدة لمدى أكبر فى العديد من الاستخدامات الأخرى مثل صناعة الجبن والمثلوجات اللبنية . وهناك محاولات عديدة بهدف المحافظة على مستويات الإنتاج العالية من دهن اللبن والتي تصل الى حوالى 6-7 مليون طن متري سنوياً .

ثانياً : شحم الخنزير *Lard*

شحم الخنزير هو الدهن المتحصل عليه من صهر أو سلى أو تسبيح *rendering* الأنسجة الدهنية للخنزير . هذا ويتوقف إنتاج شحم الخنزير أساساً على عدد الخنازير المنبوحة سنوياً وعلى حجم وتركيب الخنزير نفسه . وقد انخفضت الكمية المتاحة من دهن الخنزير فى السنوات الأخيرة نظراً لزيادة الطلب على قطيعات لحم منخفضة فى محتواها من الدهن من هذه الحيوانات . وقد أخذ استهلاك دهن الخنزير فى الولايات المتحدة فى التناقص لدرجة أن حوالى 15% من جملة الإنتاج يتم تصديره خارج الولايات المتحدة . ويتميز دهن الخنزير بلونه الأبيض ناعم الملمس وبرائحته الضعيفة مما يشجع من استخدامه فى العديد من الاستخدامات الغذائية سواء

فى عمليات التخمير أو فى منتجات المخبوزات بصفة عامة كما يستخدم أيضاً فى إنتاج الصابون .

ثالثاً : شحوم الماشية Tallow

يتم الحصول على شحوم الأبقار المأكلة edible tallow من لحم الأبقار . وعند درجة حرارة الغرفة نجد أنه اصلب من شحم الخنزير . ومن الملاحظ أن شحوم الأبقار لا تختلط بسهولة مع بعض العناصر الغذائية الأخرى المستخدمة فى عمل منتجات الأغذية المخبوزة ولذلك نجد أن شحوم الأبقار لها استخدامات محدودة فى مجال الخبز . وتفضل بعض محلات الأغذية السريعة استخدام بعض أنواع من شحوم الأبقار فى عمليات التخمير العميق deep-frying كما فى حالة البطاطس نظراً للنكهة التى يكتسبها نتيجة لإستخدام هذه الشحوم وكذلك نظراً لسعرها المنخفض نسبياً بالمقارنة بالزيوت أو السمن النباتى . إلا أنه وعلى الرغم من ذلك فلقد اتجهت معظم محلات الأغذية السريعة خلال السنوات الأخيرة الى استخدام السمن النباتى أو الزيوت النباتية بدلاً من الشحوم الحيوانية لأسباب صحية .

وبالإضافة الى الأحماض الدهنية الشائعة نجد أن شحوم هذه الحيوانات تحتوى على كميات منخفضة جوهرياً من الأحماض ذات العدد الفردى من ذرات الكربون odd carbon والمتفرعة branched chain وكذلك المحتوية على روابط مزدوجة فى الصورة ترانس trans unsaturated . وبالمقارنة بالزيوت النباتية نجد أن الشحوم الحيوانية تعتبر غنية فى محتواها من الكولستيرول كما يقل محتواها من مضادات الأكسدة الموجودة طبيعياً . وعلى الرغم من طبيعتها المشبعة نسبياً فمن الضروري أن تجرى لها عمليات تثبت ضد الأكسدة من خلال إضافة بعض مضادات الأكسدة الطبيعية أو المخلقة صناعياً .

وتجدر الإشارة هنا الى أن هذا النوع من الشحوم يعتبر المادة الرئيسية المستخدمة فى صناعة الصابون وتدخل بنسبة 80% من مجموع خليط الدهون المستخدمة وعلى النطاق الصناعى يعرف شحم الماشية tallow بالدهن الذى له درجة تيتراً أعلى من 40°م فى حين أن شحم الحيوانات الصغيرة grease هو الدهن الذى له درجة تيتراً أقل من 40°م . وعادة ما يقسم شحم الأبقار الى العديد من الرتب حسب اللون ودرجة التيتراً ونسبة الأحماض الدهنية الحرة والرطوبة والشوائب والمواد غير القابلة للتصين .

* أقصى ارتفاع مؤقت فى درجة الحرارة أثناء بلورة الأحماض الدهنية المنصهرة الناتجة من الدهن .

وهناك العديد من المصادر الأخرى للدهون الحيوانية ومنها على سبيل المثال شحم الضأن mutton tallow وشحم الحيوانات الصغيرة grease والذي يعتبر ثانياً المواد الخام الأكثر أهمية في صناعة الصابون ويمائل إلى حد كبير شحم الخنزير ويتم الحصول عليه من الحيوانات الأليفة الصغيرة بطريقة السلى بالبخار أو الإستخلاص بالمذيبات .

8-3-2 الزيوت البحرية Marine oils

تمثل زيوت الأسماك حوالي 2% فقط من جملة الإنتاج العالمي من الزيوت والدهون . وهذه الكمية تأتي أساساً من بعض الحيوانات البحرية والأسماك مثل الحوت whale ، الرنجة herring ، السردين sardine ، الأنشوجة anchovy ، الثعابين sand eel ، السالمون salmon ، المانهادن menhaden والكابلين capelin وغيرها من المصادر مثل كبد الحوت cod liver oil . وحوالي 70% من زيوت الأسماك توجه أساساً لإنتاج المرجرين وذلك بعد إجراء عملية الهدرجة الجزئية ، أما الكمية المتبقية تستخدم أساساً كمصدر للوقود أو في تغذية الحيوانات أو لبعض الأغراض الصناعية . والكسب الناتج بعد استخلاص الزيت من هذه الأسماك والغنى في نسبة البروتين عادة ما يعتبر هو المنتج الأكثر قيمة حيث يستخدم أساساً في تغذية الحيوانات ونظراً لأن زيوت الأسماك تعتبر من أحسن المصادر للأحماض الدهنية طويلة السلسلة عديدة عم للتشبع n-3 poly unsaturated fatty acids مثل حامض 5 : Eicosa C20 (Eicosa hexaenoic acid, DHA C22 :6 وحمض pentaenoic acid, EPA) فهناك العديد من المحاولات التي تجرى بهدف إنتاج زيوت ذات محتوى منخفض من الأحماض الدهنية الحرة وكذلك خالية من الأكسدة بحيث يمكن استخدامها بدون هدرجة كأغذية مفيدة للصحة dietary health foods أو إدخالها مع بعض مضادات الأكسدة المناسبة في إنتاج دهون المخبوزات baking fats وكذلك دهون المائدة (الفرد) spreading fats ، هذا وتعتبر زيوت كبد الأسماك مصدراً جيداً لفيتامين A , D .

ومن التقنيات الحديثة في مجال استخدام زيوت الأسماك إجراء عملية كبسلة دقيقة micro-encapsulation للزيت في الجيلاتين مما يجعل هذه الكبسولات سهلة الدخول في العديد من المنتجات الغذائية خصوصاً الخبز والذي يستهلك بواسطة عامة الشعب مما يجعل هذا الخبز مصدراً رئيسياً للأحماض الدهنية السابق الإشارة إليها من النوع omega-3 مما يقلل من فرصة الإصابة بأمراض القلب بصفة عامة .

3-3-8 الزيوت النباتية Vegetable oils

توجد العديد من مصادر الزيوت النباتية ومنها :

(1) زبدة الكاكاو Cocoa butter

زبدة الكاكاو هي الدهن الصلب المتحصل عليه من فول الكاكاو *Theobroma cocoa* بالإضافة الى مسحوق الكاكاو ويزداد الطلب على هذا الدهن نظراً لسلوكه الإنصهاري المميز والذي يجعله عنصراً دهنياً أساسياً عند إنتاج الشيكولاتة . تتميز زبدة الكاكاو بأن لها منحنى إنصهاري حاد sharp melting curve عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الجسم مباشرة ونظراً لإنصهارها السريع فهي تعطي الإحساس بالبرودة cooling sensation في الفم . وهذه الخاصية ترتبط أساساً بالتركيب الجليسيريدى لزبدة الكاكاو والذي يحتوى على حامض البالميتيك (24-30%) ، حامض الأستياريك (30-36%) وحامض الأوليك (33-39%)

والجليسيريدات الثلاثية المكونة لزبدة الكاكاو فهي من النواتج :

1-glycerol-1,3-disaturated-2-oleate وهي كما يلي :

أوليو ثنائي بالميتين pop : oleodipalmitin

بالميتو أوليو استيارين p ost : palmito oleostearin

أوليو ثنائي استيارين st ost : oleo distearin

حيث st, o, p تمثل أحماض البالميتيك ، الأوليك ، الإستياريك .

وهذه الجليسيريدات الثلاثة تمثل حوالي 65-80% من الدهن الكلى . وهناك بعض الزيوت الطبيعية الأخرى والتي تبدي سلوكاً إنصهارياً مشابهاً وتتميز أيضاً بغناها بنفس الجليسيريدات الثلاثية الثلاثة إلا أن نسب كل من حامض البالميتيك والإستياريك قد تختلف . والاتجاه الحالى هو الحصول على بدائل زبدة الكاكاو من مصادر رخيصة بدلا من فول الكاكاو .

(2) زيت جوز الهند Coconut oil

يتم الحصول على زيت جوز الهند من ثمار أشجار جوز الهند *Cocos nucifera* أو الجزء المعروف باسم الكوبرا Copra والتي تنمو أساساً في بعض الدول مثل الفلبين ، أندونيسيا ، سيريلانكا ... وغيرها . وزيت جوز الهند يشبه الى حد كبير زيت نوى النخيل Palm kernel oil نظراً لمحتواه العالى من حامض اللوريك Lauric acid (45-50%) وبعض الأحماض الأخرى قصيرة ومتوسطة السلسلة الكربونية

(C14-C18) وهذه الزيوت يطلق عليها اسم مجموعة زيوت اللوريك lauric oils ويزداد الطلب عليها سواء للأغراض الغذائية أو غير الغذائية .

(3) زيت الذرة *Corn (maize) oil*

يتم استخلاص الزيت من الجنين بعد فصله من الحبة والتي تستخدم كعلف للماشية وكذلك في إنتاج نشا الذرة والسكر والشراب لسكري والجلوكوز لتجاري وشراب الذرة على الفركتوز وغيرها من المنتجات . ويتميز الزيت المكرر بأن له درجة ثبات عالية ضد الأكسدة ولذلك فهو يستخدم لأغراض عديدة كزيت سلطة Salad oil أو في عمليات التحمير وفي إنتاج المرجرين بعد إجراء عملية الهدرجة الجزئية . ونظراً لزيادة الطلب على الإيثانول الحيوى bio-ethanol كمصدر وقود إضافي فمن المتوقع أن يؤدي ذلك إلى زيادة إنتاج الذرة وبالتالي زيت الذرة كمنتج ثانوى .

(4) زيت بذرة القطن *Cottonseed oil*

يزرع نبات القطن *Gossypium hirsutum* أساساً بهدف الحصول على الألياف فى حين أن الزيت ينتج فقط كناتج ثانوى وهو يمثل فقط من 11-12% من القيمة الإجمالية للمحصول . ومن أكثر مناطق إنتاج زيت بذرة القطن الصين والولايات المتحدة وروسيا الاتحادية ، والهند وباكستان . ومن صفات زيت بذرة القطن أن محتواه على نسبيا من حامض البالمتيك (20-30%) . ويستخدم زيت بذرة القطن فى تحضير بعض المنتجات مثل السمن والمرجرين أو قد يستخدم كزيت سلطة أو فى عمليات التحمير العميق لبعض أغذية التسالى (أغذية التصبيرة) Snacks .

(5) زيت الفول السودانى *Ground nut oil, peanut oil, monkey nut oil*

ينمو نبات الفول السودانى *Arachis hypoquea* فى المناطق الإستوائية وشبه الإستوائية وينتج الزيت أساساً فى الصين ، الهند ، الولايات المتحدة . والأحماض الأساسية فى زيت الفول السودانى هى حامض البالمتيك (حوالى 13%) والأوليك (حوالى 38%) واللينوليك (حوالى 41%) هذا بالإضافة الى كميات صغيرة من الأحماض المشبعة واحادية عدم التشبع (C20-C24) بنسبة قد تصل الى حوالى 5%. ويستخدم زيت الفول السودانى أساساً كزيت سلطة أو زيت تحمير .

(6) زيت بذور الكتان *Linseed oil*

يستخرج زيت الكتان من بذور نبات *Linum usitatissimum* ويعتبر هذا الزيت من الزيوت الصناعية والذي يتميز بمحتواه العالى من حامض الفا-لينولينيك

α -linolenic acid (45-60%) ويستخدم هذا الزيت لإنتاج ورنيشات الحوائط والأرضيات . ومن أكثر المناطق إنتاجاً للزيت روسيا الاتحادية ، شمال أمريكا، الهند، الأرجنتين، كما أنه أصبح أكثر شيوعاً الآن في منطقة أوروبا خصوصاً المملكة المتحدة.

(7) زيت الزيتون Olive oil

يستخرج زيت الزيتون من ثمار الزيتون التي تنمو على أشجار الزيتون *Colea europea* المنتشرة في منطقة حوض البحر الأبيض المتوسط . وتتواجد عدة درجات من هذا الزيت أهمها الزيت البكر virgin oil . ويتميز زيت الزيتون بلونه الأصفر المخضر ورائحته وطعمه المقبولين ويستهلك بخلاف الزيوت الأخرى ، بدون تكرير أو إزالة رائحة أو أى معاملات أخرى . وفى بعض الأحيان قد يكرر زيت الزيتون ذو الجودة الرديئة ثم يخلط بالزيوت الجيدة . ونظراً لارتفاع سعر زيت الزيتون فيوجد احتمال كبير لغشه بأنواع الزيوت الأخرى الأرخص سعراً . ومن مميزات زيت الزيتون أنه يحتوى على نسبة عالية من حامض الأوليك (65-80%) كما يتميز بأن له درجة ثبات عالية ضد الأكسدة نظراً لوجود بعض مضادات الأكسدة الموجودة طبيعياً به . كذلك يتميز برقمه اليودى المنخفض مع بقائه سائلاً حتى على درجات حرارة منخفضة تصل الى الصفر المئوى تقريباً. ويعتبر زيت الزيتون مكوناً رئيسياً فى صناعة بعض أصناف الصابون وبعض الشامبوهات ومواد التجميل .

(8) زيت النخيل وزيت نوى النخيل Palm oil and palm kernel oil

تنمو أشجار النخيل *Elaeis guinensis* فى المناطق الإستوائية فى جنوب شرق آسيا خصوصاً ماليزيا وكذلك فى أفريقيا وأمريكا . وتنتج الأشجار ثماراً بعد ثلاث سنوات من الزراعة وتستمر فى طرح الثمار بصورة إقتصادية لمدد تتراوح من 20 الى 30 عاماً . والإنتاج الحالى من الزيت حوالى 4-5 طن/هكتار من زيت النخيل ، حوالى 0.5 طن من زيت نوى النخيل وهى نسبة أعلى من أى زيت تجارى آخر كما سبق الذكر .

وأشجار النخيل تنتج نوعين من الزيت يختلفان فى تركيب الأحماض الدهنية بهما فاللب اللحمى الطرى Soft fleshy mesocarp ينتج زيت النخيل والذى يتميز بغناه من حامض البالمتيك (حوالى 40%) وحامض الأوليك (حوالى 40%) كما يحتوى على مستويات منخفضة من حامض اللينوليك (حوالى 10%) . أما الحبة kernel أو البذرة seed فهى تستخدم لإنتاج زيت نوى النخيل . والأخير بالإضافة الى زيت جوز الهند يعتبران من زيوت اللوريك الأساسية major lauric oils حيث يحتويان على

ما يقرب من 50% من حامض اللوريك ، بالإضافة الى بعض الأحماض الدهنية متوسطة السلسلة الكربونية بتركيزات منخفضة .

وعادة ماتجرى عملية تجزئة Fractionation لكل من زيت النخيل وزيت نوى النخيل بهدف الحصول على :

أ- الإستيارين الأقل ذاتية والأعلى فى نقطة الإنصهار ،

Stearin: less soluble, high melting fraction.

ب- الأوليين الأكثر ذاتية والأقل فى نقطة الإنصهار ،

Olein: more soluble, low melting fraction.

وقد أدى هذا بالطبع الى تنوع استخدامات هذين الزيتين فى العديد من الأغراض الغذائية مثل إنتاج السمن والمرجرين ولأغراض عمليات الطبخ، التحمير وكذا فى إنتاج العديد من منتجات الخبيز .

(9) زيت اللفت (الشلجم) Rape seed oil

تم زراعة نبات الشلجم عالمياً على نطاق واسع الآن وذلك للأغراض الغذائية سواء كان منخفضاً فى محتواه من حامض الأيروسيك أو مايسمى باسم (single-low, low in erucic acid) أو منخفضاً فى محتواه من كل من حامض الأيروسيك والجلوكوزينولات أو مايسمى (double-low, low in erucic acid and in glucosinolates) وقد تم استنباط هذه الأصناف من أصناف عالية فى محتواها من حامض الأيروسيك من خلال برامج تربية للبذور seed breeding . ويعتقد أن حامض الأيروسيك له بعض التأثيرات الضارة على صحة الإنسان خصوصاً تأثيره على أنسجة عضلة القلب فى حين تعتبر الجلوكوزينولات المتبقية فى الكسب بعد استخلاص الزيت من العوامل المضادة للتغذية antinutritional factors . وعادة ما يتم خفض محتوى كل من المركبين السابقين الى الحد الذى يسمح بخلط كسب الشلجم مع بعض أنواع أخرى من الكسب بهدف تغذية الحيوانات . والشلجم على المحتوى من حامض الأيروسيك ما زال يزرع بهدف العديد من الأغراض غير الغذائية وهناك محاولات تجرى على قدم وساق خلال الفترة الحالية بهدف إنتاج أصناف تحتوى على نسب مرتفعة من هذا الحامض لهذا الغرض .

ونبات الشلجم يزرع بكثرة فى المناطق الشمالية الباردة خصوصاً منطقة شمال أوروبا والسويد والمانيا وفرنسا وانجلترا وبولندا كما يزرع بكثرة فى الصين والهند

وكاندا حيث يسمى هناك باسم الكانولا ويسمى الزيت المستخرج منها باسم زيت الكانولا و Canola oil وهو يطلق على الزيت الخالي من كل من حامض الأيروسيك وكذلك الجلوكوزينولات والذي يسمى فى بعض الأحيان (مزدوج الصفر double-zero).

ومن خلال برامج الهندسة الوراثية وزراعة الأنسجة أمكن الحصول على أصناف من الشلجم مرتفعة فى محتواها من حامض اللوريك ويسمى الزيت المستخرج منها باسم زيت اللوريك Lauric oil وأصناف أخرى مرتفعة فى حامض الأستياريك تستخدم لإنتاج دهن شبيه بزبدة الكاكاو Cacao butter like fat . بالإضافة الى ذلك فهناك محاولات عديدة لإدخال بعض الأحماض الأقل شيوعاً مثل حامض البتروسيلينيك petroselinic acid ، وحامض الريسينولييك ricinoleic acid وكذلك إنتاج بذور ذات محتوى عال من حامض الأوليك والأيروسيك .

وزيت الشلجم الغذائى edible rapeseed oil غنى فى محتواها من حامض الأوليك (50-56%) كما يحتوى أيضا على كميات جوهريّة من حامض اللينولييك (20-30%) وحامض اللينولينيك (6-14%). كما يتميز بمحتواها المنخفض من الأحماض الدهنية المشبعة مقارنة بالزيوت النباتية التجارية الأخرى المتاحة . وعادة ما يتم إجراء هدرجة جزئية لهذا الزيت قبل استخدامه . وهناك مسميات أخرى عديدة لهذا الزيت تتوقف على مدى محتواها من حامض الأيروسيك ومن ضمن هذه المسميات زيت الكانبرا canbra oil أو زيت الكلزه Colza oil . وزيوت الشلجم سواء المنخفضة أو المرتفعة فى محتواها من حامض الأيروسيك تشابه فى سلوكها زيت فول الصويا عندما يستخدم كزيوت سلطة أو زيوت طبخ . وكنتيجة لعملية الهدرجة الجزئية التى تجرى على الزيت فإنه يمكن الحصول على نواتج مختلفة تستخدم كدهون طبخ أو لإنتاج السمن والمرجرين كما أن الهدرجة الكاملة لزيت الشلجم تؤدى للحصول على دهن صلب .

(10) زيت رجيح الكون Rice bran oil

يعتبر الزيت المتحصل عليه من رجيح الكون هو أحد المنتجات الثانوية لمحصول الأرز *Oryza sativa* والذي يزرع أساساً بغرض الحبوب . ويعتبر الأرز هو محصول الحبوب الرئيسى فى آسيا كما يعتبر الوجبة الأساسية على الأقل لنصف سكان العالم . وأثناء عملية ضرب الأرز rice milling يتم إزالة كل من الرجيجة bran والجنين germ والتي تستخدم لإنتاج زيت مفيد . ولكن هذا الزيت ممكن أن يحدث له تحلل بسرعة شديدة مكوناً الأحماض الدهنية الحرة مالم يتم معاملة الرجيجة

مباشرة بالحرارة ثم التجفيف بهدف تثبيط نشاط الليباز lipases المحللة للدهن أو استخلاص الزيت من الرجيع مباشرة بعد عمليات ضرب الأرز . وهناك طرق عديدة للمحافظة على ثبات رجيع الكون stabilization of rice bran إما باستخدام الهواء الجاف الساخن حتى 105°م لمدة 3 ساعات مما يؤدي الى تقليل محتوى الرطوبة لرجيع الكون الى 2-3% ومن ثم منع نشاط انزيم الليباز أو عن طريق استخدام الحرارة الرطبة أو المعاملة بالبخار steaming حيث أن تأثيرها أكبر في دنثرة إنزيمات الليباز على درجة حرارة أقل من تلك المستخدمة في حالة التسخين بالهواء الجاف . كذلك قد يستخدم محلول 2% من ميثانثي كبريتيد الصوديوم sodium metabisulfite كمعاملة كيميائية للتحكم في نشاط إنزيمات الليباز . أما الطبخ بالبنق Extrusion cooking فهو يعمل على جعل رجيع الكون في صورة رقائق flakes يسهل استخلاص الزيت منها بالمذيبات بدون حدوث مشاكل تعجن الرجيع عند إضافة المذيب لها أثناء الإستخلاص .

ويعتبر زيت رجيع الكون عالي الجودة وثابتاً ضد الأكسدة نظراً لمحتواه العالي من التوكوفيرولات وكذلك أسترات حامض الفيريوليك ferulic acid الموجودة طبيعياً به . وتمثل أحماض البالميثيك والأوليك واللينوليك حوالي 90% من تركيب هذا الزيت والذي يمكن استخدامه بعد تكريره للعديد من الأغراض الغذائية مثل بقية الزيوت النباتية الأخرى .

(11) زيت القرطم (العصفر) Safflower oil

يستخرج هذا الزيت من بذور نبات القرطم *Carthamus tinctorius* حيث تصل نسبة الزيت في البذور الى نحو 30-35% وهذا الزيت هو أغنى الزيوت على الإطلاق في محتواها من حامض اللينوليك (55-80%) إلا أنه توجد بعض الأصناف المرتفعة في محتواها من حامض الأوليك (70-75%). ويستخدم زيت القرطم في الغذاء ويعرف باسم الزيت الحلو ، كما يدخل في صناعة الورنيش وعمل البويات ذات اللون الأبيض الناصع إذ يساعد هذا الزيت على الإحتفاظ باللون الأبيض وعدم إصفرار لونه نظراً لخلو زيتيه من حامض اللينولينيك ولقلة الأحماض الدهنية المشبعة به والتي لا تتعدى نسبتها حوالي 10% من جملة الأحماض الدهنية .

وزيت القرطم يستخدم في أية أغذية يشترط إحتوائها على نسبة عالية من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع كما يستخدم في إنتاج المايونيز mayonnaise وبعض صلصات السلطة salad dressings . ونكهة زيت القرطم مثلها مثل نكهة

زيت فول الصويا غير ثابتة أثناء عملية التحمير ولهذا السبب فهو يعتبر زيتاً غير جيد عند استخدامه للأغراض المنزلية مثل التحمير خصوصاً إذا ما استخدم بمفرده . لذلك فقد يتم خلطه مع بعض أنواع الزيوت الأخرى مثل زيت بذرة القطن عند استخدامه في عمليات التحمير .

(12) زيت السمسم Sesame oil

يزرع السمسم على وجه الخصوص في الصين ، الهند ، السودان ، المكسيك . ويختلف لون زيت السمسم الناتج من نبات *Sesamum indicum* من اللون الكهرماني الى الأصفر ويتحول بعد التكرير الى الأصفر الباهت . ويحتوى زيت السمسم على أحماض دهنية مشبعة (حوالى 14%) ، حامض أوليك (33-54%) وحامض لينوليك (35-54%) . وترتبط درجة الثبات العالى للأكسدة لهذا الزيت أساساً بمحتواه العالى من الجامتوكوفيرولات وكذلك مادة السيسامولين *sesamoline* ومادة السيسامين *sesamin* والتي تعمل كمواد طبيعية مانعة للأكسدة .

وبإلى عهد قريب كان زيت السمسم يستعمل فى العديد من بلدان العالم وعلى نطاق واسع كزيت رئيسى فى التغذية وقد كان يسمى باسم زيت السيرج نظراً لإستخدامه فى ملء السراج للإضاءة . أما الآن فالسمسم يوجه أساساً لصناعة الحلوى الطحينية والطحينة الحمراء والبيضاء وتستهلك كمية قليلة من بذور السمسم لإنتاج الزيت .

(13) زيت فول الصويا Soyabean oil

بصفة عامة يزرع نبات فول الصويا *Glycine max* بهدف الحصول على الكسب المرتفع فى محتواه من البروتين بعد استخلاص الزيت منه حيث يستخدم الكسب الناتج أساساً لتغذية الحيوانات ، ويمثل كسب فول الصويا على الأقل حوالى 60% من جملة التجارة العالمية من الكسب (يمثل حوالى من 50-70% من قيمة فول الصويا) ومن أهم الدول المنتجة الولايات المتحدة الأمريكية ، الصين ، البرازيل ، الأرجنتين . وتلعب بذور الصويا وكل من الكسب والزيت الناتجين منه دوراً كبيراً فى التجارة العالمية .

وزيت فول الصويا من الزيوت عالية درجة عدم التشبع حيث يتميز بارتفاع محتواه من حامض اللينوليك (أكثر من 50%) كما يحتوى أيضاً على حامض اللينولينيك (4-11%) ومعظم الكمية المنتجة من الزيت عادة ماتستخدم فقط بعد إجراء

الهدرجة الجزئية بهدف تقليل محتواه من حامض اللينولينيك المسئول عن ظاهرة رجوع الطعم الأصلي flavour reversion . وهناك محاولات عديدة تجرى بهدف إنتاج طرز من فول الصويا تعطى زيتاً منخفضاً فى محتواه من الأحماض الدهنية المشبعة وكذلك حامض اللينولينيك . وبصفة عامة تتركز استخدامات زيت فول الصويا الأساسية فى إنتاج المسلى الصناعى vegetable shortenings والتي تستخدم أساساً فى أغراض الخبيز والتحمير . كذلك فى إنتاج المسلى النباتى المانع القوام fluid vegetable shortenings ، المرجرين ، زيوت الطبخ أو زيوت السلاطة .

(14) زيت عباد الشمس Sunflower oil

يتميز نبات عباد الشمس *Helianthus annus* بقدرته على النمو فى المناطق المعتدلة خصوصاً فى دول الإتحاد السوفييتى السابق والإتحاد الأوروبى خصوصاً فرنسا ، اسبانيا ، إيطاليا ، بالإضافة الى الأرجنتين ، الصين والولايات المتحدة الأمريكية وكذلك فى دول شرق أوروبا .

ويتميز زيت عباد الشمس بمحتواه المنخفض من الأحماض الدهنية المشبعة وغناه فى حامض اللينوليك (حتى 70%). ويعتبر هذا الزيت من أهم الزيوت المفضلة خصوصاً فى منطقة أوروبا نظراً لمحتواه العالى من حامض اللينوليك ، كما أنه يعتبر أحد المكونات الهامة عند إنتاج المرجرين المرتفع فى درجة عدم التشبع . وقد تم إنتاج نوع من زيت عباد الشمس مرتفع فى محتواه من حامض الأوليك ومن المحتمل أن يكون هذا الزيت هو أغنى المصادر الطبيعية فى جليسيريدات حامض الأوليك .

وبصفة عامة يستخدم زيت عباد الشمس كزيت سلاطة وفى عمليات الطبخ وإنتاج المرجرين والمسلى الصناعى فى حين أن الكميات منخفضة الجودة منه تستخدم فى بعض الإستعمالات غير الغذائية مثل صناعة الصابون وفى أغراض التشحيم.

(15) زيت الخروع Castor (ricinus) oil

يستخرج زيت الخروع من نبات الخروع *Ricinus communis* . ومن أهم الدول التى تهتم بزراعته البرازيل ، الهند ، الإتحاد السوفييتى السابق حيث تنتج ما مجموعه 80% من جملة الإنتاج العالمى ، كما يزرع أيضاً فى بعض الدول العربية ومن ضمنها مصر والسودان وليبيا والمغرب .

ويعتبر زيت الخروع فريداً من نوعه من بين الزيوت والدهون التجارية نظراً لأنه يحتوى على نسبة عالية جداً (حوالى 40%) من حامض دهنى له تركيب غير شائع يسمى

باسم حامض الريسينوليك *ricinoleic acid* أو *12-hydroxyoleic acid*. وهذا الحامض أو أملاحه قبل وبعد عملية الهدرجة له خصائص تشحيمية عالية ولذلك فهو يستخدم في إنتاج الشحوم *Greases* ومستحضرات التجميل *Cosmetics*. كما أن هذا الزيت أو الحامض الموجود به ممكن أن يتحول على نطاق تجارى كبير للعديد من المواد ذات قيمة اقتصادية عالية .

ويمكن استخدام زيت الخروع فى الأغراض الطبية كمسهل *laxative* ، وأغراض البويات *paints* والورنيش *varnishes* وفى صناعة مستحضرات التجميل ودهانات الشعر ، كما يدخل فى صناعة النسيج لأغراض الصباغة وإكساب المنسوجات الحريرية ألواناً زاهية ، كما يستخدم كمادة تطرية وتلين فى صناعة اللدائن *plastics* والبويات والجلد الصناعى . أيضاً يدخل زيت الخروع فى صناعة الأحبار والمطاط الصناعى كما يستخدم نبات الخروع على نطاق تجارى فى إنتاج إزيم الليباز لإحتوائه على كمية كبيرة منه .

(16) زيت التنج *Tung oil*

يستخرج زيت التنج من لب نواة ثمرة أشجار التنج المعروفة علمياً باسم *Aleurites fordii* وهذا النبات يسمى باسم خشب الصين *China wood* لذلك فيسمى الزيت أحياناً باسم زيت الخشب الصينى *China wood oil* . وهذا الزيت يستخدم بصفة رئيسية فى صناعة البويات والورنيشات سريعة الجفاف وهذا الزيت لا يصلح كغذاء . وفى أوقات انخفاض أسعاره يستعمل فى الصين كوقود للمحركات بدلاً من المشتقات البترولية .

8-3-4 المصادر غير التقليدية *Non traditional* للزيوت والدهون

تعانى الدول النامية من تناقص واضح فى نصيب الفرد من الزيوت والدهون وخاصة تلك المنتجة من المصادر التقليدية السابق الإشارة إليها مثل بذور القطن والذرة وعباد الشمس وقول الصويا وغيرها - لذلك فقد كانت الحاجة ملحة الى الإتجاه للمصادر غير التقليدية للحصول على الزيوت والدهون . هذا ويمكن تقسيم مصادر الدهون غير التقليدية الى الأقسام التالية :

أولاً: الدهون الميكروبية *Microbial lipids*

تعتبر المعلومات المتاحة والمتوافرة عن الزيوت والدهون الميكروبية أقل كثيراً عن تلك الخاصة بزيوت ودهون النباتات الراقية . ولقد كانت البداية فى البحث

في إختيار السلالات القادرة على إنتاج كميات متراكمة من الدهون التي تنمو باستمرار على المزارع وتعطى في نفس الوقت تركيزات دهنية عالية وتتشابه مع تلك الناتجة من النباتات الراقية . كذلك دراسة الظروف التي تؤدي الى أعلى إنتاج من هذه الدهون بأحسن المواصفات من وجهة نظر المنتج الصناعي للدهون والمستهلك لها . ولقد أثبتت البحوث أن المواد الخام التي تصلح لإنتاج البروتينات وحيدة الخلية Single cell proteins تصلح في الوقت نفسه لإنتاج الدهن ومن أمثلة هذه المواد النشا والجلوكوز واللاكتوز والمواد الهيدروكربونية . ولقد أوضحت بعض البحوث القديمة أن بعض الكائنات الدقيقة قادرة على إنتاج الدهون إلا أنها لم تستغل في ذلك الوقت . إلا أنه ونظراً لمتغيرات الحياه الإقتصادية والسكانية المضطربة فلقد أصبح اللجوء الى مصادر جديدة غير معروفة حالياً ضرورة وبالتالي سوف يصبح الدهن الميكروبي إقتصادياً .

وهناك العديد من الكائنات الحية الدقيقة التي يمكن إستغلالها لإنتاج الدهون ومن ضمن هذه المصادر الطحالب . ولقد أثبتت الدراسات أن نسبة الدهون في الطحالب التي تنمو طبيعياً منخفضة بالنسبة للوزن الجاف للطحالب . وتختلف نسبة الدهون في الأجناس المختلفة للطحالب ، كما توجد إختلافات في الجنس الواحد ليس في النسب فقط بل في الخواص المختلفة للتركيب الكيماوي ودرجة عدم التشبع والصفات الفيزيائية كنتيجة للإختلاف في ظروف النمو ودرجة الحرارة ونوع الغذاء المتوفر ونسب كل من الأوكسجين وثاني أكسيد الكربون والنيتروجين وخلافه . ومن ضمن أجناس الطحالب التي يمكن استخدامها لإنتاج الدهن ما يلي : *Microcystis*, *Anabaena*, *Volvox*, *Spirogyra*, *Cladoppera* وهناك أيضاً بعض أنواع من الطحالب البنية والتي تتراوح نسبة الدهون بها ما بين 0.27 الى 8.62% في حين لاتصلح الطحالب الحمراء من الناحية العملية لاستخلاص الدهن منها نظراً لانخفاض نسبة الدهن بها الى حد كبير . ومن أهم الطحالب التي أجريت عليها بحوث في مجال إنتاج الدهن طحلب الكلوريللا (*Chlorella pyrenoidosa*) .

ويمكن إنتاج الدهون بكميات جيدة من بعض الخمائر والفطريات ومن أهم الكائنات الدقيقة المستخدمة لإنتاج الدهن ما يلي :

Candida pulcherrima, *Saccharomyces cerevisiae*, *Torulopsis lipofera*, *Rhodotorula glutinis*, *Rhodotorula gracillis*, *Endomyces vernals* . كذلك

يقوم فطر *Geotrichum candidum* ، وكذلك فطر *Claviceps purpurea* بإنتاج الدهون . ويمكن القول أن إنتاج الدهون ميكروبيا يعتمد أولاً على تنمية الميكروبات لزيادة الكتلة الحيوية الميكروبية *microbial biomass* ثم توجه هذه الكتلة الميكروبية لإنتاج الدهون فى المرحلة الأولى (مرحلة تكوين الكتلة الحيوية الميكروبية) تكون نسبة النيتروجين الى الكربون مرتفعة أما فى مرحلة إنتاج الدهون فإن نسبة الكربون الى النيتروجين تزيد. ويستغرق الزمن اللازم لتكوين الكتلة الميكروبية من يومين الى ثلاثة أيام فى حين أن الزمن اللازم لإنتاج الدهون يتراوح من ستة الى ثمانية أيام . ويتم الحصول على الدهون إما بالإستخلاص بالمذيبات العضوية أو عن طريق التحليل الذاتى للميكروبات ثم يفصل الدهون بعد ذلك بالمذيبات العضوية .

ثانياً : البذور الزيتية غير الرئيسية *Minor oilseeds*

بالإضافة الى بذور الزيت الرئيسية فإن هناك العديد من النباتات والمحاصيل التى تحتوى على نسب لا بأس بها من الزيت . وقد يتواجد الزيت فى بذور هذه النباتات أو أنويتها . وهذه المصادر الزيتية تعتبر غير رئيسية لأن مناطق زراعتها محدودة فى العالم وقد تعتبر هذه المحاصيل هامة كمصادر زيتية ولكن هذه الأهمية تكون فقط فى المناطق التى تزرع فيها بكثافة . وفيما يلى استعراض لبعض البذور الزيتية غير الرئيسية .

1- زيت بذور النيجر *Niger seed*

وهى نباتات تنمو أساساً فى الهند وبمساحات محدودة ، تحتوى بذورها على 40% زيت قابل للإستخلاص بالطرق التقليدية مثل الكبس الهيدروليكي مما يؤثر على نسبة الزيت المستخلص .

2- زيت نوى المانجو *Mango kernel*

تعتبر المانجو من الفاكهة الإستوائية . وتحتوى المانجو على 11% دهناً (7.5-14.2%) حيث تتوقف نسبة الدهون على نوع المانجو ومكان زراعتها . وأفضل استخدام لزيت المانجو هو انتاج بدائل زبدة الكاكو .

3- بذور الكاكو *Cocoa bean*

وهو محصول استوائى هام وتحتوى بذور فول الكاكو على حوالى 40-59% دهناً فى صورة زبدة كاكو ويستخدم على نطاق واسع فى الصناعات الغذائية مثل صناعة وإنتاج الشيكولاتة كما يدخل فى صناعة مستحضرات التجميل والعديد من الصناعات الدوائية .

4- الكريثة Shea

تنتشر زراعتها في وسط أفريقيا وتحتوى نواة الثمرة على 40-55% دهناً يستخلص بالطرق التقليدية ويستخدم لأغراض الطعام وأيضاً في صناعة الصابون .

5- الشهداج (بذر القلب) Hemp seed

وهذه تزرع في الدول الإستوائية وتستخدم كمصدر للبذور الزيتية حيث تحتوى البذور على 30-35% زيتاً يستخلص بالضغط ويستخدم لأغراض الطعام وخاصة في قارة آسيا .

6- بذور العنب Grape seed

يزرع العنب أساساً بغرض إنتاج الخمر وتعتبر البذور من مخلفات صناعة الخمر حيث تحتوى على 6-20% زيتاً ويستخدم هذا الزيت غالباً في صناعة البويات، أما الزيت المكرر فيستخدم للأغراض الغذائية .

7- البريلا Perilla

يزرع هذا المحصول في شمال الهند والصين واليابان وبذور هذا النبات صغيرة (1000 بذرة تزن حوالي 0.8-5.3 جرام) وتحتوى البذور على 30-40% زيتاً غالباً ما يستخدم للأغراض الغذائية .

8- دهن التالو النباتي الصيني Chinese vegetable tallow

وهذه تزرع في الصين ويستخلص الزيت من أنويتها حيث تحتوى هذه الأنوية على 30-40% مواد دهنية تستخدم أساساً في صناعة الصابون والشموع . كما يكرر الزيت لإستخدامه في الأغراض الغذائية .

9- الماهوجاني الأثيوبي Ethiopian mahogany

تزرع في المناطق الأستوائية من إثيوبيا ونغال في الكونغو وتحتوى ثويتها على 60-65% زيتاً. والزيوت المستخلص غالباً ما يكون خليطاً من الزيوت والشحوم وإستخدامها الرئيسي في صناعة الصابون والشموع كما يستخدم للأغراض الغذائية في موزمبيق .

10- السمسم الألماني German sesame

يزرع في منطقة أوروبا وبذوره تحتوى على 32-39% زيتاً يستخدم أساساً في صناعة البويات كما يستخدم الزيت المكرر لأغراض الطعام .

11- البطيخ Water melon

غالباً ما يتم التخلص من بذور البطيخ بالرغم من إحتوائها على 27% زيتاً كما تحتوى أنوية البذور على 52-57% زيتاً والذي غالباً ما يستخدم لأغراض الطبخ .

12- الأفوكادو Avocado

تنمو أشجارها في المناطق الإستوائية وتحت الإستوائية ويتراوح محتواها من الدهن من 2.5-25% وهذا يتوقف على النوع ومكان الزراعة .

13- المشمش Apricot

يزرع المشمش كفاكهة لحمية ، وتحتوى نواة المشمش على 40-50% زيتاً يستخدم أساساً فى صناعة مستحضرات التجميل والعديد من المنتجات الدوائية أما الزيت المكرر فيستخدم للأغراض الغذائية .

ثالثاً : مصادر الزيت غير المستغلة Unexploited

بالإضافة لمصادر الزيت الرئيسية والمصادر غير الرئيسية فهناك العديد من النباتات التى تزرع لأغراض أخرى وليس كمصادر للزيت . ويمكن أن تستغل بذور هذه النباتات أو ثمارها كمصدر للزيت لمواجهة الحاجة الملحة لهذا المنتج ومن ضمن هذه النباتات :

1- الفاصوليا المجنحة Winged Bean

وهى من البقوليات الغنية فى البروتين وتزرع فى آسيا ومناطق محدودة فى أفريقيا وتعتبر أحد حاصلات البقوليات غير المستغلة حتى الآن فى الولايات المتحدة الأمريكية وتحتوى بذورها على 15-20% زيتاً ويحتوى هذا الزيت على حوالى 70% أحماض دهنية غير مشبعة وهذه الخاصية تعمل على خفض كوليسترول الدم عند استخدامه ومن ثم يمكن إعتبار الفاصوليا المجنحة Winged bean مصدراً جيداً للزيت.

2- الترمس Lupine

يعتبر الترمس من البقوليات المستخدمة فى غذاء الانسان وتحتوى بعض أنواعه مثل *Lupinus mutabilis* على حوالى 24% زيتاً والذي يتميز بمحتواه العالى من أحماض الأوليك واللينوليك. ويجب تنظيف الترمس وإزالة قشرته قبل استخلاص الزيت باستخدام مذيب الهكسان ثم يكرر للحصول على زيت صالح كغذاء .

3- فاصوليا الزيت Oil bean

تزرع فى غرب ووسط أفريقيا وتزن البذرة حوالى 15-20 جراما وتحتوى على 46.3% دهنا ويعتبر غذاءً جيداً لما له من نكهة ورائحة مرغوبة.

4- الكرامب Crambe

وهو محصول زيتى يزرع فى أمريكا وكندا وتحتوى بذوره على 26-38% زيتا يستخلص جزء منه بالكبس ثم يتحصل على المتبقى منه بالاستخلاص بالمذيبات ولا يصلح هذا للزيت للطعام بل يستخدم لصناعة زيوت التشحيم كما يستخدم لصناعة الشموع بعد هدرجته .

5- الجوجوبا Jojoba

يزرع نبات الجوجوبا فى المكسيك كما بدأ استزراعها أيضا فى العديد من المناطق المستصلحة بمصر وتحتوى بذور هذا النبات على حوالى 44% زيت يمكن استخلاصه بالضغط الميكانيكى . والزيت المستخلص غير سام كما يحتوى على العديد من مضادات الأكسدة . ويستخدم هذا الزيت فى صناعة زيوت التشحيم وباجراء عملية تعديل على شموع jojoba فإن المشتقات المتحصل عليها تستخدم فى صناعة مستحضرات التجميل والدوائيات والمستحلبات وكذلك زيوت الضغط الهيدروليكي العالى والتي تستخدم لمحركات الطائرات .

6- اللوز Almond

تزرع أشجار اللوز فى الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا وتحتوى على 40-55% زيت يستخدم فى منتجات الخبيز وفى انتاج الزيت .

7- الكوفيا Cuphea

وهو محصول زيتى شتوى وتحتوى الحبوب على 25-43% زيت يستخدم معظمه فى صناعة الصابون والمنظفات الصناعية والمستحلبات وزيوت التشحيم.

8- الايفوربيا Euphorbia

وهو محصول زيتى شتوى تحتوى بذوره على 50% زيت يستخدم أساسا فى صناعة الصابون والمنظفات.

9- الليمنانثيث Limnanthes

وهو محصول شتوى تحتوى بذوره على 20-23% زيت ويعتبر مصدر جيد للأحماض الدهنية طويلة السلسلة غير المشبعة .

10- ليسكوريللا Lesquerella

وتحتوى بذوره على 20-28% دهن يستخدم معظمه فى صناعة البويات وزيتو للتشعيم ومستحضرات التجميل.

11- نخيل الباباسير Babasser

تحتوى أنويتها على 60-70% زيت مقاوم للتزنخ ويستخدم الزيت المكرر فى إنتاج المرجرين فى حين يستخدم الزيت الخام فى صناعة الصابون والمنظفات.

By-products

رابعاً: المخلفات

بالإضافة لمصادر الزيت غير التقليدية السابق الإشارة إليها ، هناك مصادر أخرى يمكن أن تستخدم لإستخلاص الزيت مثل عظام الحيوانات وبذور الطماطم والجوافة وبعض بذور الموالح مثل اليوسفى والكنتالوب والقرع العسلى وجميعها تعتبر مخلفات أثناء عمليات التصنيع المختلفة.

8-4. تقنية إنتاج الزيوت والدهون

Processing technology of oils and fats

سوف يتناول هذا الجزء العمليات المختلفة التى تتعرض لها المواد الخام من مصادرها المختلفة سواء كانت حيوانات أرضية ، أسماك ، مصادر نباتية لإنتاج الدهن المستخلص ثم التعرف على كيفية تكرير هذه الدهون بهدف إنتاج منتج غذائى أكثر تقبلا وكيفية تعديل أو تحويل هذه المنتجات لإضفاء صفات فيزيائية وكيمائية وتغذوية بحيث تصبح أكثر ملائمة عند استخدامها النهائى للأغراض الغذائية.

8-4-1. الاستخلاص Extraction

تحتوى الدهون الحيوانية المتحصل عليها من الحيوانات الكاملة أو الدهون المخزنة أو الأحشاء على العديد من الأنزيمات النشطة - لذلك فعند استخلاص الدهن منها يجب أن تتم بسرعة بقدر الإمكان. وتتعرض للزيوت المراد إستخلاصها من الأسماك الكاملة أو من مخلفات الأسماك لنفس المشكلة حيث أن طبيعة زيوت الأسماك ذات محتوى عال من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة وعالية فى درجة عدم التشبع مما يعرض هذه الزيوت للأكسدة السريعة. كما تتميز الثمار النباتية مثل أشجار النخيل بارتفاع نسبة الرطوبة بها وهنا أيضا يجب استخلاص الزيت بسرعة بقدر الإمكان لمنع التحلل الأنزيمى. وتتميز بذور معظم النباتات بانها أكثر جفافا وبالتالي من الممكن تخزينها بأمان أو نقلها قبل عمليات الإستخلاص عند مستويات رطوبة تتراوح من 7-13%.

ويتم الحصول على الدهن من الحيوانات الأرضية من خلال تجزئتها إلى قطع صغيرة مناسبة في الحجم (hashing) ثم يتبع ذلك المعاملة بالبخار بإحدى طريقتين إما بالبخار الرطب wet steam وهى الطريقة المعروفة باسم الصهر (السللى) الرطب wet rendering حيث ترتفع درجة الحرارة إلى حوالى 100°م مع تقليب الخليط وبعد فترة الثبات يحدث إزاحة لطبقة الزيت وتطرد مركزياً بعد ذلك. أما فى حالة البخار الجاف dry steam أو الصهر (السللى) الجاف dry rendering والتي تسمى فى بعض الأحيان باسم التسخين غير المباشر بالبخار فى هذه الحالة يتم وضع المادة الخام خلال ضاغط حلزوني Screw press ويتم فصل مخلوط الزيت / الماء باستخدام جهاز إزاحة وجهاز طرد مركزى. وفى حالة الأسماك فيتم الحصول على الزيت بطريقة مشابهة للسللى أو الصهر الجاف. وعند درجات الحرارة المستخدمة فى هذه الطرق يحدث تثبيط لنشاط الأنزيمات.

بالنسبة لثمار النخيل Palm fruits يحدث لها تعقيم فى البداية على درجة حرارة حوالى 130°م بهدف فك الثمار بصورة فردية من السباطة أو العنقود والتي تؤدى أيضا إلى تثبيط نشاط الأنزيمات المحللة. بعد ذلك يتم تكسير هذه الثمار الفردية بواسطة جهاز معين يعرف باسم الهاضم digester والذي يؤدى إلى إنتاج سائل (زيت/ماء) بالإضافة إلى أجزاء صلبة رطبة Wet solid fractions وهذه يتم فصلها داخل ضاغط حلزوني ويحدث تحرر للزيت من الماء عن طريق الطرد المركزى وكذلك بواسطة التجفيف تحت التفريغ Vacuum drying. أما بالنسبة للبذور فهى تعامل أوليا بالعديد من الخطوات والتي تشمل على التنظيف cleaning التفشير dehulling أو decorticating ، إختزال الحجم size reduction ، الطبخ cooking على 90-115°م وكذلك التشكيل على هيئة رقائق flaking والمادة الناتجة بعد هذه العمليات ممكن أن تمرر خلال ضاغط حلزوني على 4.5 كجم/مم² بهدف فصل الزيت وترك الكسب الغنى فى البروتين والمحتوى على من 3-6% زيت. أما إذا كانت كيكة البذور seed cake سوف يتم استخلاصها بواسطة المذيبات فى هذه الحالة يكتفى فقط باستخدام ضاغط حلزوني عند حوالى 2 كجم/مم². هذا والكيك المتبقى يتم استخلاصه بواسطة خاصية التخلل (البركاة) percolation أو الغمر immersion بواسطة المذيبات والمتبقى بعد ذلك سوف يحتوى فقط على مايقرب من 0.5-1% زيت. وإذا كانت البذور منخفضة فى محتواها من الزيت فإن عملية إعادة الكبس قد لا تكون ضرورية والبذور بعد ضبط حجمها ومحتواها الرطوبى بصورة مناسبة يتم

استخلاصها مباشرة باستخدام المذيبات والذي غالبا ما يكون الهكسان والذي يعتبر خليطا من الهكسان وميثايل البنثان. وعادة ما يتم استرجاع المذيب لإعادة الاستخدام إلا أنه عادة ما يحدث فقد مقداره من 8-10 لتر / طن كسب وحوالي 2 لتر / طن زيت والجدول التالي يوضح محتوى الزيت في بعض المصادر النباتية الشائعة.

جدول 8-2 محتوى الزيت في بعض المصادر النباتية

المصدر	محتوى الزيت %
الباباسو	65-60
الكوبرا	68-65
الذرة	5
بذرة القطن	20-18
الفول السوداني	50-45
الزيتون	30-25
أشجار (ثمار) النخيل	50-45
نوى النخيل	50-45
الشلجم	45-40
عباد الشمس	45-35
السوسم	55-50
فول الصويا	20-18
القرطم	35-30

Source : Gunstone and Norris (1983)

هذا ولقد اقترح أن استخلاص الزيوت والدهون ممكن أن يكون أكثر كفاءة باستخدام بعض الكحولات أو باستخدام الموائع فوق الحرجة مثل استخدام ثاني أكسيد الكربون أو التقنية المعروفة باسم supercritical carbondioxide ومن الدوافع التي أدت إلى استخدام طريقة الإستخلاص عند الدرجة فوق الحرجة هو ارتفاع تكاليف الطاقة في حالة استخدام المذيبات وطرق الاستخلاص الأخرى التقليدية كما أن التنظيمات الدولية تشدد بقوة على متبقيات المذيبات solvent residues وكذلك التحكم في التلوث كما أن زيادة الطلب على المذيبات ذات الجودة العالية لا يتوافق مع استخدام طرق التصنيع التقليدية.

وتعتمد طريقة الإستخلاص على استغلال قوة الإذابة للموائع عند درجات حرارة وضغط أعلى من الدرجة الحرجة لها. ومن الإعتبارات المهمة في اختيار المذيب هو قابليته لإذابة المكونات المطلوب إستخلاصها كما يجب أن تكون خاملة تماما تحت ظروف الإستخلاص عند الدرجة فوق الحرجة كما يجب أن يكون للمذيب المستخدم درجة غليان منخفضة تسهل من إزالته بعد عملية الإستخلاص. لذلك فيعتبر غاز ثاني أكسيد الكربون من المذيبات الشائعة في هذا المجال حيث أنه مذيب اختياري نسبيا حيث يمكن التحكم في هذه الاختيارية عن طريق الضغط ودرجة الحرارة.

وتعتمد عملية الاستخلاص بهذه الطريقة على ظروف المادة الخام وظروف التشغيل وكذلك نوع المائع أو المذيب المستخدم عند الدرجة فوق الحرجة وهذه العوامل يجب أن تؤخذ في الإعتبار لنجاح عملية الاستخلاص. فطريقة تجهيز المادة الخام واعدادها للإستخلاص يعتبر من العوامل المؤثرة على كفاءة العملية فإزالة القصرة وجرش البنور أو طحنها إلى أجزاء صغيرة يعمل على زيادة كفاءة الاستخلاص وذلك كما هو متبع في الطرق التقليدية للإستخلاص باستخدام المكابس أو المذيبات العضوية وتعتبر ظروف التشغيل خلال عملية الاستخلاص هامة جدا خصوصا معدل سريان المذيب فوق الحرج على المادة المراد استخلاصها والزمن الذي يوجد فيه المذيب مع مجروش البنور ، كما أن الضغط ودرجة الحرارة من أهم العوامل حيث أن لهما علاقة مباشرة بالذائبية وكثافة المذيب ودرجة الاختيارية لإذابة المكونات المختلفة. وكما سبق فإن اختيار المذيب المناسب هام جدا في رفع كفاءة الاستخلاص وخفض تكاليف التصنيع.

وهناك العديد من التطبيقات لعملية الاستخلاص عند النقطة فوق الحرجة منها استخلاص الزيت من البنور الزيتية مثل بذور القطن ، فول الصويا ، الفول السوداني وبذور اللفت (السلجم) وجنين الذرة وغيرها من البنور الزيتية ويمكن تلخيص مميزات هذا النظام بالمقارنة بنظام الاستخلاص بالمذيبات (الهكسان) فيما يلي :

أولاً: تكاليف مذيبات أقل Lower solvent costs

تكاليف CO₂ كمذيب فوق الدرجة الحرجة أقل من الهكسان كما يمكن إعادة إستخدامه مرة أخرى recycled أكثر من الهكسان بدون حدوث فاقد خلال مراحل الاستخلاص. وحيث أن الهكسان مشتق بترولي فإن أسعاره متقلبة باستمرار قابلة للزيادة مع زيادة أسعار البترول.

Availability

ثانيا : الوفرة

كما نعلم أن مشتقات البترول تتوقف على وفرة البترول من مصادره والتي يمكن أن تتوقف في أى وقت ولكن على العكس بالنسبة لـ CO₂ فهو متوفر باستمرار وكناتج ثانوى من عمليات التخمر مثل انتاج الكحول .

Reduced energy costs

ثالثا: انخفاض تكاليف الطاقة

الطاقة المستهلكة في هذه الطريقة تقريبا نصف الطاقة المستهلكة في تقطير وتنقية المذيبات البترولية. وثانى أكسيد الكربون الناتج الثانوى في صناعة وإنتاج الكحول يمكن كبسه إلى الدرجة فوق الحرجة ويستفاد من ذلك في عمليات التقطير في الخطوات التصنيعية الأخيرة مما يخفض من تكاليف انتاج الكحول.

رابعا: انخفاض تكاليف المعاملات

حيث أن الصمغ المستخلص بهذا النظام تقلل من عملية إزالة الصمغ degumming وذلك لان الزيت المستخلص بنظام الموائع فوق الحرجة يمتاز بأنه يكافئ الزيت المستخلص بالهكسان والذي أجرى له مرحلة إزالة الصمغ. على سبيل المثال وجد أن الزيت المستخلص بالهكسان يحتوى من 500-700 جزء في المليون فوسفور وهو أكثر بمقدار 10 أضعاف المستخلص بواسطة نظام الموائع فوق الحرجة.

بالإضافة إلى ماسبق وجد أن العائد المتحصل عليه أو كفاءة الاستخلاص بهذا النظام تكافئ إلى حد كبير الاستخلاص بالهكسان الساخن. وفي حين يعتبر الهكسان من المذيبات السامة القابلة للاشتعال والانفجار نجد أن غاز ثانى أكسيد الكربون غير سام وخامل في نفس الوقت. كذلك وجد أن جودة كل من الزيت والكسب المستخلصين من البذور الزيتية مساوية أو أحسن من تلك المستخلصة بواسطة الهكسان مع انخفاض نسبة الاحماض الدهنية الحرة في حالة استخدام نظام الاستخلاص بالموائع فوق الحرجة. ومن الجدير بالذكر أن هذا النظام في طريقه للانتشار على نطاق تجارى واسع. وهناك محاولات أخرى عديدة تجرى بهدف تحسين عملية الاستخلاص عن طريق الكبس وذلك من خلال المعاملة الأولية ببعض الانزيمات مثل تلك الناتجة من *Aspergillus niger* والذي يساعد على تكسير الجدر الخلوية وبالتالي المساعدة في الحصول على أكبر كمية ممكنة من الزيت. وهذا النظام يحتاج بالطبع إلى طاقة أقل كما يمنع الفقد في المذيبات المستخدمة ويؤدى إلى انتاج زيت وكسب عالية الجودة.

8-4-2. التكرير Refining

تشمل عملية تحويل الزيت الخام crude oil لزيت مأكول edible oil كل أو بعض من الخطوات التالية:

Degumming	إزالة الصمغ
Neutralization or physical refining	المعادلة أو التكرير الطبيعي
Bleaching	التبييض
Deodorization	إزالة الرائحة

ويوضح الجدول (3.8). المراحل المختلفة لعملية التكرير والأسلوب المتبع فيها وكذلك أهم الشوائب التي يتم إزالتها خلال كل مرحلة.

جدول 3.8 . مراحل عملية التكرير

المرحلة	الطريقة	الشوائب المزالة أو المختزلة
إزالة الصمغ (degumming)	حامض الفوسفوريك الماء، 70-80°م	الفوسفوليبيدات، معادن الأتار، الصبغات، الكربوهيدرات، البروتينات.
المعادلة (Neutralization)	الصودا الكاوية (نويات أخرى)	الأحماض الدهنية، الفوسفو- ليبيدات، الصبغات، معادن الأتار، المركبات الكبريتية، المواد غير القابلة للذوبان في الدهن، المواد الذائبة في الماء
الغسيل (washing)	الماء	الصابون
التجفيف (drying)	-	الماء
التبييض (bleaching)	البنزنونيت وخلافه (أى أترية تبييض أخرى)	صبغات، نواتج الأكسدة، معادن الأتار، المركبات الكبريتية-آثار لصابون
الترشيح (filtration)	-	تراب التبييض المستهلك (spent bleaching earth)
إزالة الرائحة أو التكرير الطبيعي (deodorization or physical refining)	البخار تحت ضغط منخفض	الأحماض الدهنية، أحادي، ثنائي أسايل الجليسرول - نواتج الأكسدة - نواتج تكسير الصبغات، المبيدات الحشرية..
المعاملة النهائية (polishing)	-	الأتار المتبقية غير الذائبة فى الزيت

المصدر : (Gunstone 1996)

هذا ويمكن وصف الخطوات السابقة فى الشكل رقم 1.8.

النواتج الثانوية
by-products

النواتج الثانوية
by-products

الليثيسين
Lecithin

الأحماض الدهنية
Fatty acids

إزالة الصمغ
Degumming

المعادلة
Neutralisation

الغسيل
Washing

التجفيف
Drying

التبييض
Bleaching

Bleaching التبييض
Filtration الترشيح

تخزين الزيت المكرر جزئياً
Storage of partly refined oil

إزالة الرائحة
Deodorization

المعاملة النهائية
Polishing

التبريد
Cooling

التكرير بالبخار
Steam refining

التكرير الطبيعي
Physical refining

المعاملة النهائية
Polishing

التبريد
Cooling

الأحماض الدهنية
Fatty acids

أحادي وثاني
أسايل الجليسولات
Mono and diacyl
glycerols

تخزين الزيت المكرر
Storage of refined oil

التكرير الكيماوي
Chemical refining

التكرير الطبيعي
Steam (Physical) refining

شكل 1.8 : خطوات التكرير الكيماوي والطبيعي
المصدر : Gunstone (1996) .

مما سبق يتضح أن إزالة الأحماض الدهنية الحرة يمكن أن تتم من خلال عملية المعادلة إما باستخدام القلوى أو ما يعرف باسم التكرير الكيماوى أو باستخدام التكرير بالبخار أو التكرير الفيزيائى **Steam or physical refining**

وكما نعلم أن التوكوفيرولات والتوكوتريينولات **tocopherols and tocotrienols** تعتبر من المركبات المهمة فى الزيوت والدهون الطبيعية خصوصا تلك المشتقة من المصادر النباتية حيث تعمل هذه المركبات كمضادات طبيعية للأكسدة **antioxidants** . ومستوى هذه المركبات يجب المحافظة عليه بقدر الإمكان خلال مراحل التكرير المختلفة وخصوصا تكوين المشابهات ويتطلب ذلك أن تتم خطوات التكرير سواء الكيماوى أو الفيزيائى تحت ظروف متحكم فيها.

أولاً: إزالة الصموغ **Degumming**

تشمل هذه العملية بإختصار تسخين الزيت مع حامض الفوسفوريك حيث تتحول معظم المركبات المحتوية على الفوسفور إلى صورة مهدرته غير ذائبة من السهل إزالتها بالطرد المركزى أو بأى وسيلة أخرى والجزء المزال يعتبر ليثيسين تجارى **technical grade lecithin** (وهو خليط من الفوسفوليبيدات وثلاثى اساييل الجليسرول) حيث يمكن تنقيته للحصول على الليثيسين الذى يمكن استخدامه كعامل استحلاب **emulsifier** بالإضافة إلى استخدامه فى العديد من الأغراض الأخرى.

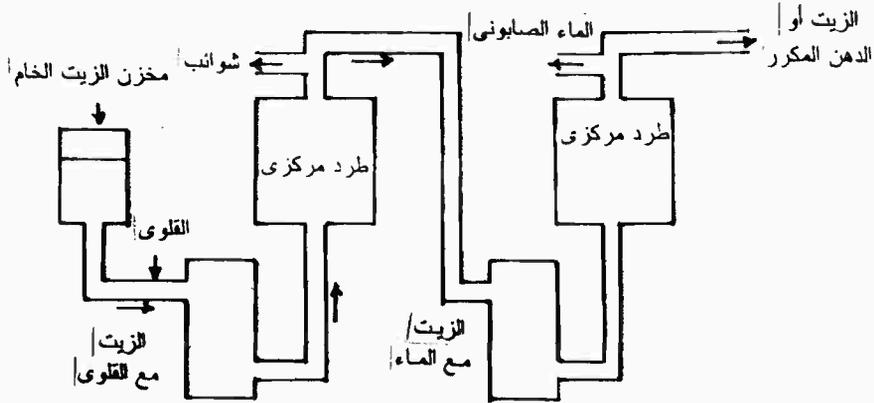
ثانياً: المعادلة **Neutralization**

الهدف الأساسى من هذه العملية هو التخلص من الأحماض الدهنية الحرة ويجب اجراؤها بصورة تضمن عدم حدوث فقد فى الزيت المعامل.

وتسمى هذه العملية فى أوروبا بإسم عملية التعادل **neutralization** أما فى الولايات المتحدة الأمريكية فتسمى التكرير أو التنقية بالقلوى **alkali refining** .

بصفة عامة هناك عدة طرق للتخلص من الأحماض الدهنية الحرة أهمها إضافة الصودا الكاوية لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة فى الزيت أو الدهن وقد تستعمل بعض القلويات الأضعف مثل بيكربونات الصوديوم الا أن الصودا الكاوية لها فعل أقوى فى إزالة الألوان من الزيت الخام وعلى النقيض نجد أن الصودا الكاوية لها القدرة على التفاعل مع جزء من الزيت المتعادل وتحوله إلى صابون وهذا يعد فقداً فى كمية الزيت الناتجة. كذلك يمكن استخدام بعض القواعد العضوية مثل أمين الإيثانول **ethanol amine** لإحداث عملية المعادلة ومن ضمن مميزات هذه المادة أن

لها فعلا اختياريا أثناء عملية التعادل وذلك على الأحماض الدهنية الحرة دون أى تأثير على الزيت المتعاد. وفى بعض أنواع الزيوت المحتوية على نسبة منخفضة من الفوسفوليبيدات فهناك طريقة أخرى يمكن استعمالها للتخلص من الأحماض الدهنية الحرة وهى التكرير الفيزيائى أو التكرير بالتقطير البخارى steam distillation التى تعتمد على أن الأحماض الدهنية الحرة أكثر قابلية للتطاير عن الزيت المتعادل حيث تتميز الأولى بانخفاض أوزانها الجزيئية بالمقارنة بالجليسريدات الثلاثية وبالتالي إذا ما عوملت بالبخار على درجة حرارة مرتفعة تحت ضغط منخفض فإن الأحماض الدهنية الحرة سوف تتطاير دون الجليسريدات الثلاثية . ولذلك قد تدمج هذه العملية فى خطوة إزالة المواد المكونة للروائح deodorization ذات الوزن الجزيئى المنخفض أيضا. وتعتبر طريقة التكرير بالقوى أو بالصودا الكاوية من أكثر الطرق إنتشارا فى الصناعة مقارنة بطريقة التكرير الفيزيائى التى تستعمل فى حالات خاصة كما فى حالة زيت النخيل وجوز الهند. ويوضح الشكل 2.8 . خطوات التكرير باستخدام القوى.



شكل 2.8. خطوات التكرير باستخدام القوى.

المصدر : Lawson (1995) .

تزال الأحماض الدهنية الحرة من الزيت أو الدهن بمعاملته بالقلوى حيث يضاف للزيت الساخن محلول قلوى مثل محلول الصودا الكاوية بتركيز من 12-20° بومية أو محلول كربونات الصوديوم ويقلب الزيت بشدة لفترة قصيرة فيتكون صابون يترسب فى القاع بعد ترك الزيت ساكنا أو يفصل بالطرد المركزى. وهذا الراسب يحتوى أيضا على نسبة كبيرة من المواد الملونة وبعض المواد الغريبة الأخرى وغالبا

ما يطلق على هذا الراسب اسم *foots* بسبب تجمعه أو فصله في صهرج التفتية وكذلك قد يسمى بالراكد الصابوني *soap stock* بسبب استخدامه في صناعة منتجات الصابون.

تتلخص الطريقة المستمرة لإزالة الحموضة في خلط حجوم معينة تقاس أوتوماتيكيا من كل من الزيت ومحلول الصودا الكاوية داخل خلاط لمدة دقيقة واحدة على درجة 20-32°م ، ثم ينقل بعدها المخلوط إلى وحدة التسخين حيث ترفع درجة حرارته بسرعة إلى 55-70°م لكسر المستحلب الذى يتكون فى الخلاط. بعد ذلك تجرى عملية الطرد المركزى بهدف فصل الراسب *foots* من الزيت المتعادل ويفضل الزيت بصفة مستمرة كما تفصل الأحماض الدهنية المتصينة فى مجموعة أخرى من أجهزة الطرد المركزى وهذه الطريقة تعرف تجاريا باسم المعاملة بالصودا الكاوية *conventional caustic process* ومن مميزات هذه الطريقة انها تقلل فاقد التكرير *refining loss* الحادث فى عملية التكرير.

ومن ضمن الطرق الأخرى المستخدمة طريقة تعرف تجاريا باسم المعاملة بـكربونات الصوديوم *soda ash process* حيث يستخدم فى هذه الطريقة محلول كربونات الصوديوم ومحلول مائى من الصودا الكاوية حيث يقوم المحلول الأول بفصل الأحماض الدهنية بينما يقوم المحلول الثانى بإزالة المواد الملونة. فى هذه الطريقة يتم مزج الزيت الخام بمحلول كربونات الصوديوم المرتفع التركيز ويسخن المخلوط لدرجة 60°م مع تقليبه باستمرار ثم ترفع درجة الحرارة إلى 95°م ويصب المخلوط فى تنك مفرغ حيث يحدث انفصال الماء وثانى أكسيد الكربون. يلى ذلك خلط الزيت بمحلول كربونات الصوديوم وإمرار الخليط فى أجهزة طرد مركزى حيث نتحصل على زيت مكرر جزئيا. يبرد هذا الزيت إلى درجة 38°م ويمزج بكمية صغيرة من محلول كربونات الصوديوم المركز (20-30°م بوميه) ويكرر ذلك عدة مرات مع تكرار الغسيل بالماء والتجفيف تحت التفريغ وهذه الطريقة تقلل نسبة الفقد بالتكرير إلى حد كبير إلا أنها تستخدم الآن على نطاق ضيق. ومن الطرق الحديثة فى هذا المجال طريقة تعرف باسم عملية التكرير بالمذيبات *miscella refining process* وفى هذه الطريقة يعامل محلول الزيت فى المذيب الناتج بطريقة الاستخلاص بالمذيبات والمعروف باسم *miscella* بمحلول صودا كاوية مخفف نسبيا (10-14°م بوميه) ويستخدم فى هذه الطريقة مجنسات *homogenizers* كما قد تضاف بعض المواد غير المتأينة التى تؤثر على الجذب السطحى كما تقتضى العملية استخدام أجهزة الطرد المركزى والغسيل بالماء والتجفيف تحت التفريغ.

هذا والرواسب المتخلفة من عملية التكرير بالقلوى لها العديد من الفوائد الاقتصادية فقد تستخدم فى صناعة الصابون وقد تجرى لها عملية تحميض acidification ثم تقطر لفصل الأحماض الدهنية منها والتي تستخدم فى الكثير من الأغراض الصناعية.

ثالثا: عملية التبييض (قصر اللون) Bleaching

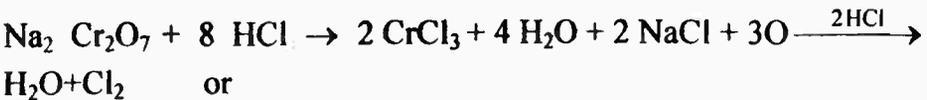
كما نعلم أن الزيت المكرر يحتوى على كميات صغيرة نسبيا من الشوائب والتي يجب إزالتها لإنتاج زيت له لون ونكهة مقبولة كما أن الزيت المهدرج عادة ما يحتاج إلى عملية تبييض خفيفة light bleaching بهدف التخلص من آثار العامل المساعد المستخدم أثناء عملية الهدرجة.

ومصطلح التبييض bleaching يشير إلى المعاملة التي تجرى على الزيت أو الدهن بهدف إزالة الصبغات الملونة سواء الحمراء (البرتقالية) أو الصفراء أو الخضراء والتي تتواجد فى الزيت الخام وذلك بهدف تحسين لون المنتجات الدهنية المختلفة خصوصا زيوت السلاطة والمسلى الصلب أو السائل. بالإضافة إلى ذلك هناك العديد من الشوائب الأخرى والتي يتم إزالتها كليا أو جزئيا من الزيت خلال عملية التبييض ومن ضمن هذه الشوائب (الصابون) المتبقى بعد عملية التعادل بالقلوى ، بعض معادن الأثار المشجعة لحدوث الأكسدة ومركبات الكبريت والبيروكسيدات والنسب القليلة من الأدهيدات والكيثونات الناتجة من تحطم البيروكسيدات ومن أكثر الطرق شيوعا لتبييض الزيت أو الدهن هى طريقة الامصاص adsorption بالإضافة إلى العديد من الطرق الأخرى الأقل شيوعا والتي تعتمد على استخدام الحرارة أو الأكسدة.

كما نعلم أن بعض الصبغات مثل الكاروتينات تصبح عديمة اللون عندما تتعرض للحرارة بصورة كافية ولكن هذه الطريقة تؤدي إلى بقاء جزيئات الصبغة فى الزيت وربما يكون لها تأثير عكسى على الجودة. أيضا لو حدث أكسدة من الهواء فقد يؤدي ذلك إلى تكوين نواتج تحطم ملونة يصعب التخلص منها. ولقد استخدمت هذه الطريقة فى تسخين الزيت على درجة حرارة عالية تحت تفريغ على درجة حرارة 210°م أو أعلى قليلا حيث يحدث تحول للصبغات الحمراء أو البرتقالية فى زيت النخيل إلى مواد غير ملونة أو صفراء باهتة كنتيجة لفعل الحرارة عليها.

وبعض الصبغات مثل الكاروتينويدات ممكن أن تصبح فى صورة غير ملونة أو أقل تلونا من خلال الأكسدة ومع هذا ممكن أن تؤثر عملية الأكسدة على الجليسيريدات كما قد يكون لها القدرة على تحطيم مضادات الأكسدة الطبيعية ولذا نلاحظ أن معظم الطرق التى تعتمد على الأكسدة الكيماوية لم تستخدم فى حالة الزيوت القابلة للتداول ولكنها مقصورة فقط على الزيوت التى تستخدم فى إنتاج الصابون والمنتجات الشبيهة. ومن أمثلة هذه الطرق استخدام الأكسجين الجوى atmospheric oxygen حيث يتم تسخين الزيت إلى درجة حرارة 100-120°م ثم يتم دفع تيار من الهواء فى الزيت لعدة ساعات يتم خلالها تحول الصبغات الحمراء الموجودة فى زيت النخيل أو الشحم البقرى إلى لون أصفر. ويمكن الإسراع من معدل حدوث الأكسدة باستخدام بعض العوامل المساعدة مثل بورات الكوبالت والمنجنيز. كذلك يمكن إجراء عملية قصر اللون باستخدام الأوزون (O₃) حيث يتم دفع تيار من الأوزون أو Ozonized air خلال الزيت إلا أن هذه الطريقة نادرة الاستخدام. ومن ضمن المواد الكيماوية المستخدمة فوق أكسيد الهيدروجين H₂O₂ حيث استخدمت هذه الطريقة فى تبييض دهن الخنزير والدهن البقرى وكذلك زيوت الفول السوداني والسمسم والشلجم. وخلال هذه الطريقة يتم تسخين الزيت على 50-70°م ثم يخلط مع 0.5-2% محلول H₂O₂ لعدة ساعات كما يمكن اسراع عملية التبييض بهذه الطريقة عن طريق إضافة 1% من أحماض الخليك أو الفوسفوريك أو الكبريتيك. وبصفة عامة تستخدم هذه الطريقة فى تبييض الليثيسين التجارى ثم يتم غسله جيدا.

كذلك يمكن أن تتم عملية الأكسدة هنا عن طريق تعريض الزيت إلى ضوء قوى ولكن من مساوىء استخدام هذه الطريقة هو حدوث أكسدة لبعض الزيوت المتعادلة كما قد يحدث أكسدة الكاروتينات فى وجود الضوء مما يؤدي إلى تحولها إلى اللون الفاتح أو قد تصبح عديمة اللون. كذلك يمكن استخدام محاليل من برمنجنات البوتاسيوم أو ثانى كرومات الصوديوم فى وجود حامض الكبريتيك أو حامض الهيدروكلوريك حيث يتكون الأكسجين النرى أو الكلورين وذلك تبعاً لطبيعة الحامض المضاف حسب التفاعلات الآتية:



وفى هذه الطريقة يتم تسخين الزيت إلى درجة حرارة 45-50°م بواسطة البخار ثم يلي ذلك إضافة محلول ثانى كرومات الصوديوم بتركيزات من 0.5-2% كمحلول مشبع ثم يضاف الحامض بتركيز 20-30% مع التقليب بواسطة دفع البخار بعد ذلك يتم فصل الزيت والغسيل مع الماء أو البخار. ولقد تم استخدام هذه الطريقة بنجاح مع زيت النخيل.

هذا وهناك بعض المواد الكيماوية الأخرى والتي يمكن استخدامها فى عملية قصر الألوان فى الزيوت والدهون ومن أمثلتها مركبات الهيبوكلوريت hypochlorite والتي تستخدم فى تبييض الدهن البقرى وكذلك ثانى أكسيد الكلورين chlorine dioxide وكلوريت الصوديوم sodium chlorite والذي يستخدم بتركيزات قد تصل إلى 1%.

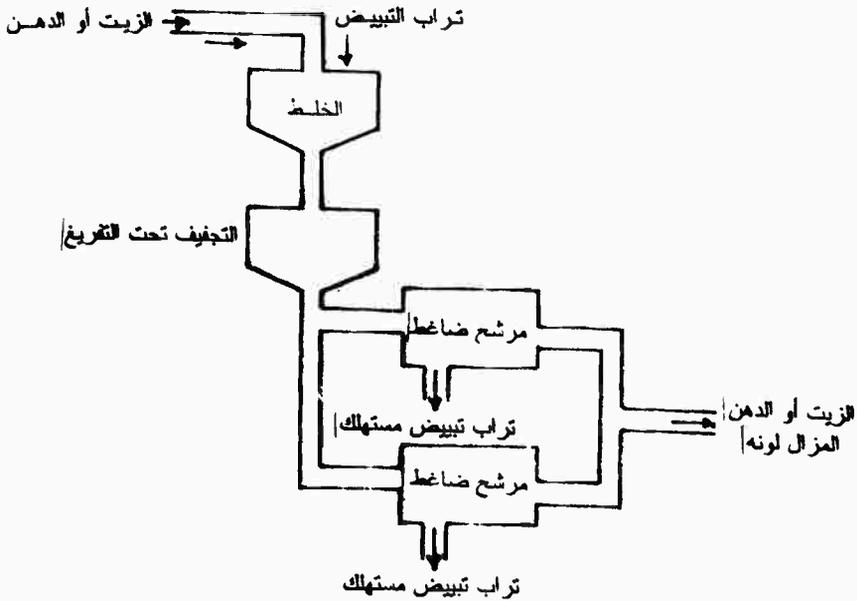
بالإضافة إلى ماسبق هناك بعض المركبات التى لها صفة الاختزالية مثل مركبات الكبريتيت المائية hydrosulphite وكذلك ثنائى الكبريتيت bisulphite ولكن من عيوب استخدام هذه المركبات رجوع اللون مرة أخرى خصوصا فى حالة تعرض الزيت للهواء مرة أخرى.

ومن ضمن الطرق الأخرى المتبعة فى عملية التبييض ذلك النظام المعروف باسم التبييض مع المذيب bleaching in solvent . كما فى حالة التكرير فإن عملية التبييض ممكن اجراؤها مع الزيت الذائب فى المذيب وهذه الطريقة تعطى نتائج ممتازة إلا أن هذه الطريقة لاتجرى فقط إلا إذا كان مصنع الاستخلاص بالمذيبات يقع فى نفس الموقع والذي يتم فيه توريد الزيت قبل التخلص من المذيب المستخدم فى عمليات الاستخلاص. حيث أنه ليس اقتصاديا إذابة الزيت فى مذيب من أجل فقط تكريره و/أو تبييضه. وعادة مايفضل استخدام مذيبات لها القدرة على إزالة المواد الملونة مثل استخدام البروبان نظرا لخاصيته العالية فى إزالة المواد الملونة.

وكما سبق الذكر فإن الطريقة الشائعة لقصر اللون فى الزيوت والدهون هى الادمصاص والتي تعتمد على استخدام أتربة تبييض bleaching earths تمتلك أسطح كبيرة جدا ولها ميل تخصصى لجزيئات الصبغات وتكون النتيجة إزالة تلك الصبغات من الزيت أو الدهون بدون حدوث أى تلف للزيت نفسه ، ولايهمنا هنا ميكانيكية الادمصاص إلا فى انها تعتمد أساسا على ميل الصبغات الملونة إلى أن تتجذب بشدة إلى سطوح حبيبات المواد الادمصاصية. وتتراوح كمية المادة المدمصة بين 0.25 إلى 5% من وزن الزيت. ويتوقف ذلك على حالة الزيت ونوع الصبغات الموجودة

ونشاط المادة المستخدمة. ودرجات الحرارة غالبا ما تكون حوالى 104°م (225°ف) وذلك إذا ما أجريت عملية التبييض عند الضغط الجوى العادى ولكن فى حالة إذا ماتمت هذه العملية تحت تفريغ تنخفض درجة الحرارة إلى حوالى 82°م (180°ف) أو أقل.

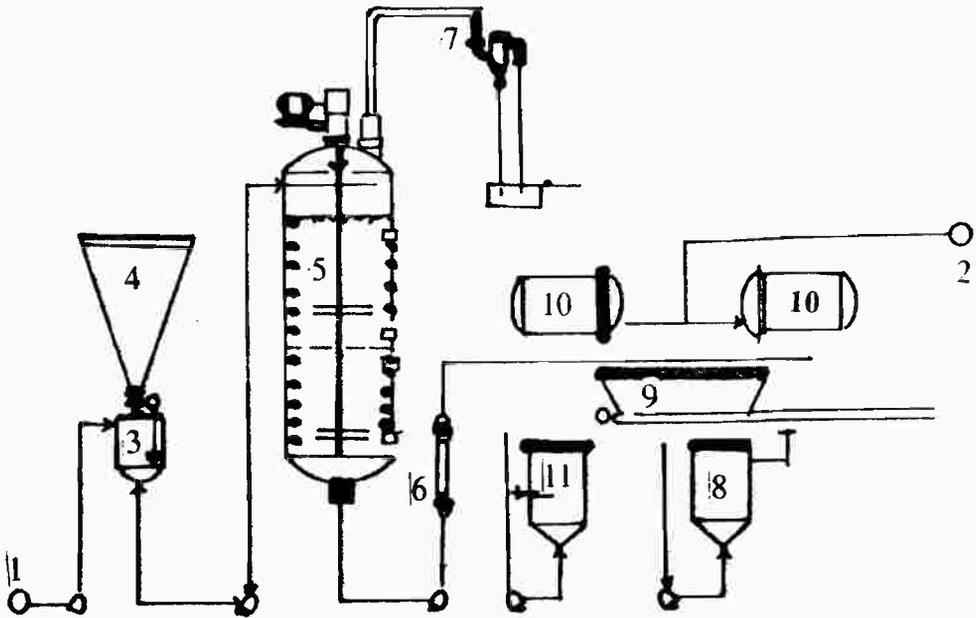
ومن أهم المواد التى تستخدم لقصر اللون بالانمصاص فى الزيوت والدهون هى تراب التبييض bleaching earth's أو المسمى Fuller's earth وهو مادة تراب تبييض طبيعية تعتمد قدرتها على قصر اللون على وجود سليكات الالومنيوم المأدنة hydrated aluminum silicate. حديثا إستخدام الأتربة الطبيعية أو الطمى المنشطة حامضيا acid-activated clays or acid-activated-earths والتى تتميز بأن لها قدرة تبييض مرتفعة وكذلك يمكن استخدام الكربون المنشط activated carbon والذى يستخدم لمدى محدود نظرا لارتفاع ثمنه وحجزه لنسبة عالية من الزيت وعادة ما يستخدم مخلوطا مع تراب التبييض بنسبة 1 إلى 20. وقد يتم استرجاع تراب التبييض المستخدم بعد نهاية عملية إزالة أو قصر اللون وقليلًا ما يعاد استخدامه مرة أخرى نظرا لإنخفاض جودته وعرضته للأكسدة. ويوضح الشكل 3-8 خطوات عملية التبييض.



شكل 3-8 خطوات عملية التبييض (قصر اللون)

المصدر: Lawson (1995)

والطرق المستمرة في التبييض عادة ماتكون أكثر كفاءة بالمقارنة بطرق التبييض المنقطعة (طريقة الدفعات) حيث أن ضخ المذيب على شكل رذاذ في الأوعية المفرغة يحدث انفصال الهواء الذائب كما أن كلاً من تراب التبييض والزيت يحدث لهما deaeration كما يقل الوقت الذي يحدث فيه التلامس بين الزيت وتراب التبييض المستخدم بالمقارنة بطريقة الدفعات وهذا سوف يؤدي بالطبع إلى تقليل كمية تراب التبييض المستخدم وتقليل ارتفاع الأحماض الدهنية الحرة المتكونة خصوصاً عند استخدام تراب التبييض الحامض كما أن الطعم يكون أكثر ثباتاً بالمقارنة بنظام طريقة الدفعات ويوضح شكل 4-8 أحد أنظمة التبييض المستمرة تحت التفريغ.



شكل 4-8. نظام التبييض المستمر تحت تفريغ .

- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1- مصدر إمداد الزيت | 7- جهاز دفع البخار |
| 2- الزيت مزال (مقصور) اللون | 8- خزان البخار |
| 3- مستودع تراب التبييض | 9- فتحة التخلص من الطمي المستخدم |
| 4- صندوق الطمي | 10- مرشحات |
| 5- جهاز التبييض تحت تفريغ | 11- خزان |
| 6- مبرد | |

المصدر (Tandy and Mcpherson, 1984)

وعموما فإن طرق التبييض المستمرة تحت التفريغ هي أكثر الطرق شيوعا في مصانع الزيوت والدهون.

رابعاً: إزالة الرائحة Deodorization

نظراً للزيادة على تقبل المرجرين كبديل للزبد فلقد أدى ذلك إلى زيادة الاحتياج إلى دهون خالية من الطعوم والروائح tasteless and odourless fat وكنتيجة لتزايد الاحتياج إلى دهون الحيوانات عن الكميات المتاحة منها فلقد اتجه البحث إلى إزالة النكهات القوية نسبياً من الزيوت النباتية ومن ثم جعل هذه الزيوت مناسبة لإنتاج المرجرين. وتعتمد عملية إزالة الرائحة على نظرية التقطير بالبخار وتحت تفريغ وبذلك يمكن إزالة الروائح الطيارة غير المقبولة الموجودة بالزيت بواسطة استخدام تيار من البخار يسمى stripping steam. هذا ويؤدي استخدام التفريغ إلى تقليل كمية البخار المستخدم كما يؤدي إلى منع عمليات التحلل المائي للزيت بواسطة البخار والتي تحدث تحت ضغط كما يؤدي ذلك إلى حماية الزيت الساخن من الأكسدة الجوية.

ويمكن تلخيص أهم الشوائب التي يمكن إزالتها أثناء عملية إزالة الرائحة فيما يلي:

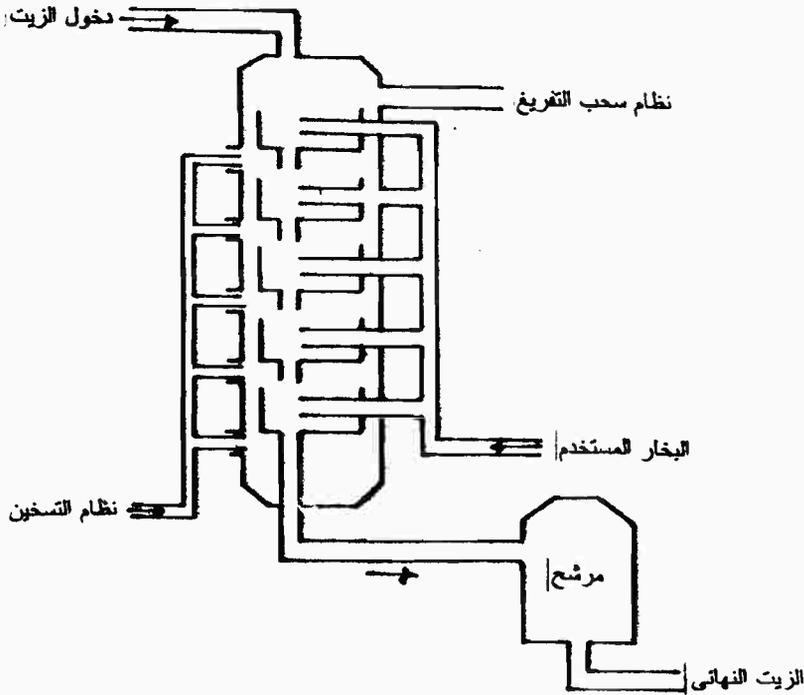
- 1- بعض المركبات الكيتونية مثل methyl nonyl ketone الموجودة في زيت جوز الهند ، ثمار النخيل وزبدة الكاكاو.
- 2- هيدروكربان تربينية الموجودة في زيوت بذرة القطن ، الفول السوداني وعباد الشمس.
- 3- المواد التي تسبب اكساب الدهون الطعم والرائحة غير المقبولين نتيجة لتفاعل عملية الهدرجة نفسها.
- 4- إزالة الأحماض الدهنية المنفردة الموجودة في الزيت أو الدهن حيث يمكن تقليل نسبة الأحماض الدهنية المنفردة من 0.1% إلى 0.02-0.04% .
- 5- نواتج هدم البيروكسيدات في الزيت وإزالة أى الدهيدات موجودة أو أى مواد متطايرة أخرى تنتج من الأكسدة الجوية.

وكما نعلم أن نسبة المواد المكسبة للرائحة في الزيت والمطلوب إزالتها عادة لا تزيد عن 0.1% من وزن الزيت ، إلا أنه من الملاحظ خلال عملية إزالة الرائحة زيادة الفقد عن ذلك والذي يتوقف على مدة وسرعة مرور البخار وضغط ودرجة حرارة عملية إزالة الرائحة وكذلك كمية الأحماض الدهنية المنفردة الموجودة بالإضافة

إلى نسبة المواد غير المتصينة الموجودة في الزيت . وهذا الفقد قد يكون فقد ميكانيكي نتيجة تطاير قطيرات الزيت بواسطة البخار المستخدم في عملية إزالة الرائحة أو كنتيجة أنفراد أحماض دهنية من الزيت بفعل بخار التقطير . كذلك قد يحدث انخفاض في نسبة المواد غير القابلة للتصين على الرغم من إنها أقل تطايراً من الأحماض الدهنية المنفردة وكذلك قد يحدث فقد في الجليسيريدات خلال عملية التقطير بالرغم من كونها أقل تطايراً من مكونات الزيت الأخرى. وتختلف الكمية المفقودة من الزيت المتبادل خلال عملية إزالة الرائحة تبعاً لنوع الزيت فمثلاً نجد أن الفقد الحادث في زيت فول الصويا أقل من الفقد في زيت بذرة القطن في حين أن الفقد الحادث في زيت جوز الهند والذي يحتوي على أحماض دهنية ذات وزن جزيئي منخفض أكبر من الفقد الحادث في زيت بذرة القطن تحت نفس الظروف خلال إجراء عملية إزالة الرائحة. هذا وهناك إصطلاح مرادف لعملية إزالة الرائحة يطلق عليه اسم التكرير الفيزيائي (الطبيعي) physical refining وخلال هذا النظام فإن الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في الزيت أو الدهن يحدث لها إزالة عن طريق التقطير البخاري steam distillation بدلاً من الإزالة عن طريق استخدام نظام التكرير بالقلوي السابق الإشارة إليه. وهناك العديد من الزيوت المرتفعة في محتواها من الأحماض الدهنية الحرة والتي تستخدم فيها الأسلوب الذي يعتمد على التقطير البخاري للأحماض الدهنية وذلك لخفض فاقد التكرير refining loss وعادة ما يتم خفض الأحماض الدهنية الحرة إلى حوالي 0.5-0.8% ثم يعامل الزيت بعد ذلك بالطريقة التقليدية باستخدام القلوي ثم تجرى عملية التبييض وإزالة الرائحة. وحديثاً ذكر في المراجع إمكانية إجراء إزالة كاملة للرائحة من الزيت وبدون إجراء عملية تكرير وذلك من خلال عمليتي إزالة الصمغ degumming ثم إزالة الرائحة مباشرة deodorization . وهذه الطريقة من الطرق المرضية جداً خلال هذه الأيام في حالة بعض أنواع من الزيوت مثل زيت النخيل والمنخفض طبيعياً في نسبة الصمغ أو الفوسفاتيدات.

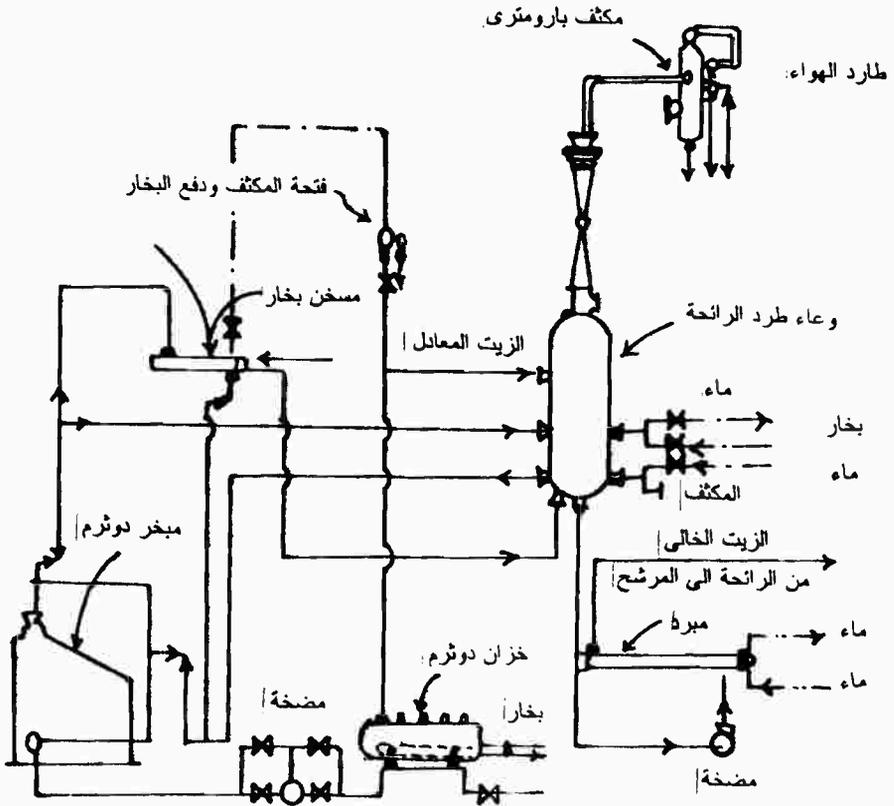
والأساس العلمي لعملية إزالة الرائحة يعتمد أساساً على إجراء عملية التقطير البخاري تحت تفريغ steam distillation under vacuum وتحت الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية تصبح المركبات المسئولة عن الطعم والرائحة في صورة أكثر تطايراً، وهذه العملية تتم بنجاح من خلال استخدام غاز خامل عادة ما يكون في صورة بخار يتم ادخاله في النظام المتبع في عملية إزالة الرائحة بطريقة تسمح له بالتلامس التام intimately contact مع الزيت. ومن هنا يتضح أن كل من درجة الحرارة وكمية البخار المستخدمة ومقدار التفريغ المطبق وكذلك نسبة الأحماض

الدهنية الحرة الموجودة في الزيت أو الدهن المراد إجراء إزالة رائحته تلعب دورا هاما في مدى كفاءة هذه العملية. وعادة كمية البخار stripping steam تتراوح من 3-8% من وزن الزيت المعامل في حين تتراوح درجة الحرارة المستخدمة في عملية إزالة الرائحة من 204-260°م لمدة تتراوح بين 15-40 دقيقة عند ضغط يتراوح من 3-6 مم زئبق. وأحد الطرق التي تستخدم للوصول إلى هذه الدرجات المرتفعة من الحرارة هي استخدام نظام البخار المحمص superheated steam أو استخدام نظام دوثرم dowtherm system والأخير عبارة عن نظام مكون من مخلوط من ثنائي الفينيل وأكسيد ثنائي الفينيل diphenyl and diphenyl oxide وهو مخلوط يغلي عند 257.7°م في الضغط الجوي العادي وعلى حوالى 293°م عند ضغط 16.1 مم زئبق. ويعتبر هذا المخلوط أفضل من البخار العادي بسبب ارتفاع درجة الحرارة المستخدمة في عملية إزالة الرائحة. ويوضح شكل 5-8 عملية إزالة الرائحة.



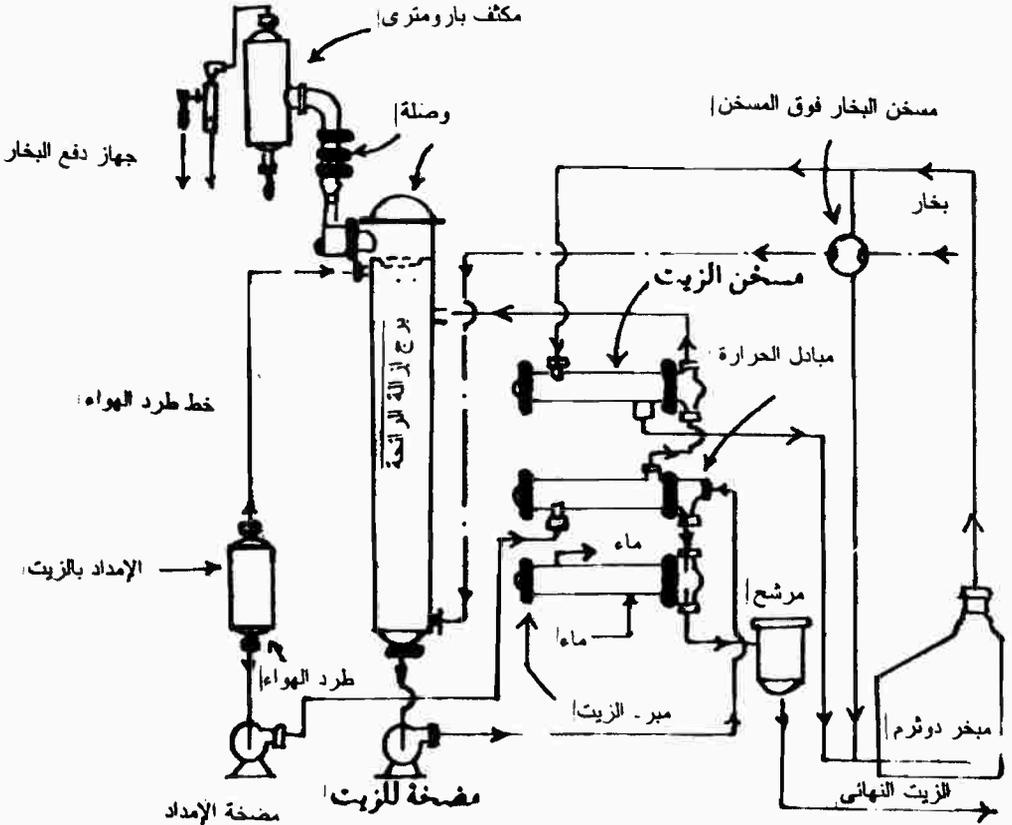
شكل 5-8. نظام إزالة الرائحة
المصدر : Lawson (1995)

هناك العديد من أجهزة إزالة الرائحة المستمرة ونصف المستمرة وتلك التي تعمل بنظام الوجدبات واختيار أى منها عادة مايعتمد على عدد الورديات changeovers فى أى مصنع متخصص. وفيما يلى عرض موجز لأهم أنظمة إزالة الرائحة من الزيوت والدهون علما بأن معظم أجهزة إزالة الرائحة تصنع أساسا من الصلب غير قابل للصدأ والنيكل حيث أن بعض المعادن الأخرى مثل الألومنيوم فهو من المعادن الخفيفة التي لا تتحمل الحرارة العالية المستخدمة عند إزالة رائحة الزيت أو الدهن كما أنه صعب التنظيف من الأغشية التي تترسب عليه من الزيت الذى حدث له بلمرة. ويعتقد أن هذا الغشاء يعمل كأنه سطح من الزجاج يحمى الزيت من تأثير المعدن أو بمعنى آخر أنه يعمل كطبقة عازلة بين كلا من الزيت والمعدن المستخدم.



شكل 6-8 : نظام إزالة الرائحة بطريقة الدفعات
المصدر : الوراقسى 1995 .

وأشهر أجهزة إزالة الرائحة بنظام الدفعات شكل 8-6. عبارة عن صهرج مستدير الشكل تقريبا إرتفاعه يقرب من ضعف أو أربعة أمثال قطره ومجهز بوسائل تسخين الزيت وأجهزة التفريغ المكونة من مضخة لسحب البخار ومكثفات بارومترية. بالإضافة إلى مقلبات لضمان جودة توزيع البخار الذي يدخل في الزيت من قاعدة الصهرج وتستغرق مدة هذه العملية عدة ساعات لاستكمال إزالة الرائحة بداية من ملء الصهرج بالزيت ومرورا بمرحلة التسخين وإزالة الرائحة ثم التبريد وسحب الزيت وعادة ما يتم دفع البخار بمعدل ثلاثة أرتال لكل مائة رطل زيت في الساعة تحت ضغط 6 مم زئبق وهنا تختلف درجة الحرارة المستخدمة لإزالة الرائحة حسب نوع الزيت أو الدهن والتي تتراوح كما سبق الذكر من 204 - 260°م. وبصفة عامة تستخدم زيوت الطبخ وزيوت السلطة درجات حرارة أقل بالمقارنة بالزيوت المهدرجة.



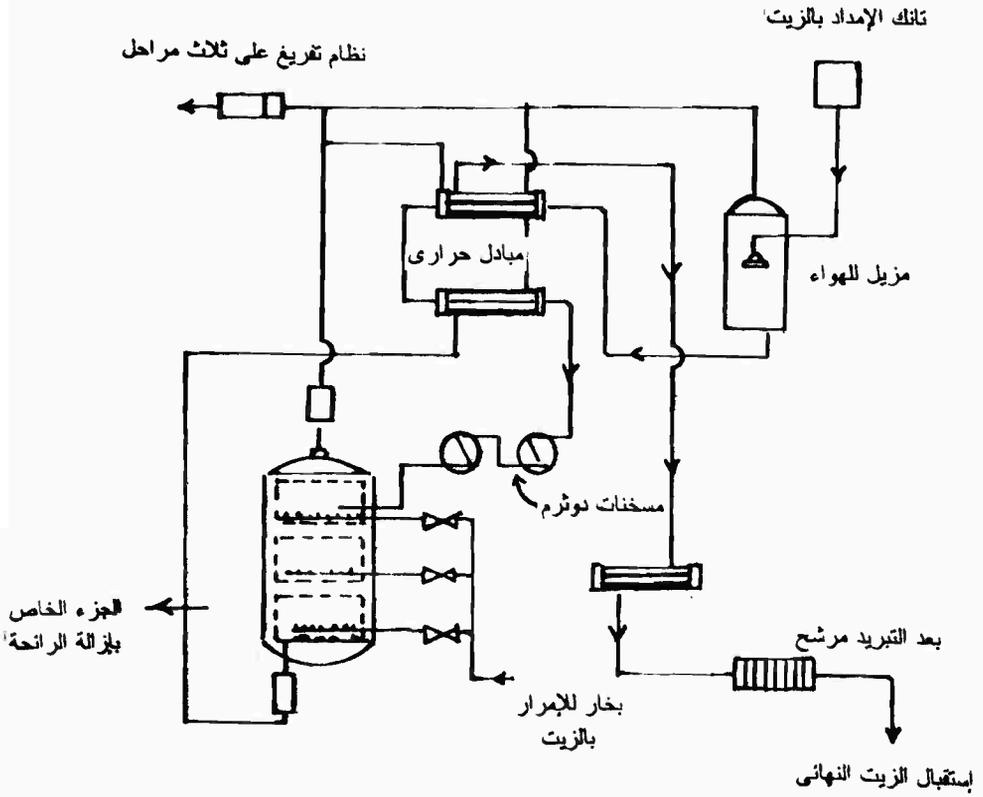
شكل 7-8 : نظام إزالة الرائحة بطريقة شبه مستمرة .

المصدر : الوراقى (1995) .

أما فى الطريقة شبه المستمرة شكل 8-7 فعادة ما يستخدم جهاز كبير أسطوانى الشكل مقسم إلى خمسة حجرات ومجهز بنظام أوتوماتيكي يتحكم فى فتح وغلق الصمامات بين تلك الحجرات وبالتالي ينظم سريان الزيت من كل حجرة إلى تلك التى تقع أسفلها. ويبدأ العمل فى هذا الجهاز بتسخين الزيت مبدئياً وتهويته فى الغرفة العلوية ثم ترفع درجة الحرارة إلى حوالى 240°C فى الغرفة الثانية وتزال الرائحة فى العرفتين الثالثة والرابعة بينما يبرد الزيت فى الغرفة الأخيرة باستخدام الماء البارد مع بقاء الزيت فيها معرضاً لضغط منخفض وتستغرق هذه العملية حوالى ساعتين.

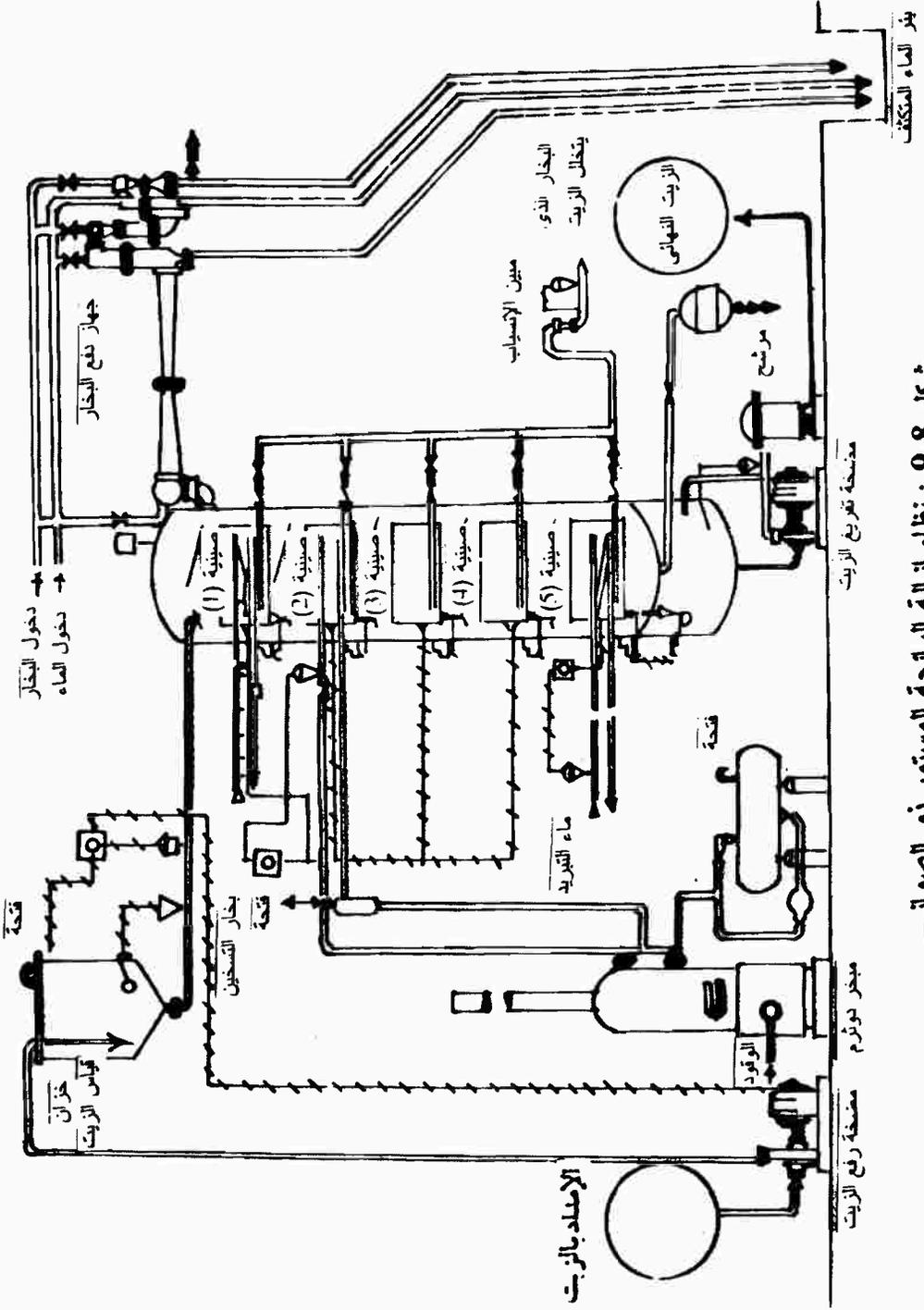
وفى الطريقة المستمرة تستخدم العديد من الأجهزة المتنوعة أهمها ما هو مكون من عامود رأسى مصنوع من الصلب غير قابل للصدأ ومجهز بصوانى (شكل 8-9) وبداخله يمر الزيت من أعلى إلى أسفل وفى اتجاه مضاد لاتجاه البخار الصاعد. هذا وهناك أنظمة أخرى منها ما يحدث فيه فصل الهواء من الزيت قبل دخوله جهاز إزالة الرائحة حيث يفصل الهواء بضخ الزيت على شكل رذاذ فى غرفة مفرغة شكل (8-8).

وفى بعض الأجهزة الأخرى فإن إزالة الرائحة من الزيت تزال من خلال امراره على شكل غشاء رقيق مع تعريضه لتفريغ شديد يتراوح من 1.5-5 مم زئبق مما يقلل من الزمن الذى تستغرقه عملية إزالة الرائحة.



شكل 8.8 : نظام إزالة الرائحة المستمر

المصدر : الوراقى (1995) .



شكل 9.8 : نظام إزالة الراتحة المستمر ذو الصوتائى

المصدر : الوراقسى (1995) .

1.4.8 التكرير الكروماتوجرافي (الفائق):

Chromatografic (super) refining

كما نعلم أن ثلاثي أسيل الجليسرولات وأسترات الشمع wax esters تستخدم في صناعات مواد التجميل والصناعات الدوائية cosmetic and pharmaceutical industries أساسا كمواد حاملة carriers لمواد أكثر أهمية مثل البرفانات والصبغات والعديد من الأدوية. لذلك فمن المرغوب فيه أن تكون تلك المنتجات خالية تماما من المكونات الصغرى غير المرغوبة والمتبقية في الزيوت الطبيعية حتى بعد عمليات التكرير التقليدية أو الشائعة وهذا يمكن تحقيقه باستخدام الكروماتوجرافيا على نطاق الكميات الكبيرة multi kilogram ويمكن تطبيقه على الزيوت/الدهون وكذلك في حالة تحضير الفوسفوليبيدات. ومعظم عينات الفوسفوليبيدات عبارة عن مخاليط من أحسام فوسفوليبيدات مختلفة ومن الممكن فصل هذه الأحسام لإنتاج على سبيل المثال مركبات تمثل كتيبة الفوسفاتيديل كولين أو الفوسفاتيديل إيثانول أمين. هذه بالطبع مازالت مخاليط معتمدة أساساً على تركيب أحماضها الدهنية وسوف تختلف باختلاف مصدرها الطبيعي.

وعندما يتم تنقية أسترات الجليسرول بواسطة الكروماتوجرافيا نجد أن النواتج تكون فاتحة اللون حيث يحدث إزالة مقدارها حوالي 90% وكذلك هذه المعاملة تقلل من الرائحة والشوائب القطبية كما أنها تحسن من الثبات ضد الأكسدة. وهذه النقاط تعتبر على درجة كبيرة من الأهمية خصوصا إذا ماكانت تلك الزيوت والدهون سيتم خلطها مع بعض الصبغات أو مع بعض المكونات غالية الثمن أو إذا كان من المرغوب إنتاج منتجات عديمة المذاق taste free خصوصا عند استخدامها في إنتاج ملونات الشفاه . lipsticks

مما سبق يتضح أن عمليات التصنيع تؤثر بصورة جوهرية على كيفية الاستفادة من منتجات الزيوت والدهون كما تؤثر على قوامها وثباتها من ناحية النكهة وكذلك فترة ثباتها صالحة للإستخدام أثناء عمليات التحمير خصوصا للزيوت والدهون. وكل خطوة من الخطوات السابق الإشارة إليها يجب أن تجرى بحيث تحقق أقصى حماية أثناء المراحل المختلفة وكذلك أثناء التخزين. لذلك ف جودة الزيت الخام والتصنيع الجيد والمناسب وسرعة العمليات التصنيعية والأسلوب الصحيح وكذلك إضافة بعض المركبات بنسب صغيرة جدا مثل ميثايل السليكون ممكن أن تؤدي إلى زيادة فترة صلاحية الزيوت والدهون المستخدمة في العديد من الأغراض خصوصا أغراض التحمير .

5.8. الهدرجة Hydrogenation

فى نهاية القرن لتاسع عشر ثبت أن المركبات الولىفينية olefinic compounds ممكن اختزالها بواسطة الهيدروجين وفى وجود عامل مساعد من النيكل أو بعض العوامل المساعدة الأخرى. وبعد ذلك بدأ تطبيق هذه العملية على الأحماض عديدة عدم التشبع. ومن هنا بدأت فكرة الهدرجة الجزئية partial hydrogenation بهدف تحويل الزيوت لسائلة المتحصل عليها سواء من الأسماك أو البنور الزيتية. وفى فترة من الفترات كان حوالى ثلث كمية الدهون الغذائية تجرى لها عمليات لتجزئة أو الاسترة المتباعدة إلا أن هذه النسب قد تغيرت كثيرا نظرا للاهتمام الحالى المتعلق بالأحماض المشابهة التى تتكون أثناء هذه العمليات وتأثيرها على صحة الإنسان. وبصفة عامة تعتبر عملية الهدرجة من العمليات لتصنيعية الملاءمة للزيوت عالية فى عدم درجة لتشبع مثل زيوت فول الصويا والشلجم، بذرة القطن وكذلك زيوت الأسماك فى حين أن عملية لتجزئة من الأفضل تطبيقها على زيت النخيل وكذلك الزيوت الأخرى الأعلى فى درجة تشبعها. ونظرا لأن عملية الهدرجة الجزئية تؤدى إلى حدوث ارتفاع فى نقطة الانصهار للزيت لذلك فعادة ما يطلق على هذه العملية مصطلح التصلب hardening. وعندما تحدث هدرجة للزيوت نلاحظ حدوث مجموعة من التغيرات منها:

أولاً: حدوث تغير فى السلوك الانصهارى melting behaviour للزيت وبصورة أخرى يعنى ذلك حدوث زيادة فى نسبة الأحماض الدهنية المشبعة و/أو الأحماض الدهنية وحيدة عدم التشبع من الصورة الترانس trans monoene acids وهذه تؤثر بصورة كبيرة على خاصية القابلية للانتشار أو للفرد spreadability وكذلك كفاءة الأداء أثناء عمليات الخبز baking performance .

ثانياً: حدوث تحسن فى الثبات الكيماوى وهذا ناتج أساسا من انخفاض محتوى الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع polyene acids والتى من السهل أكسبتها بسرعة.

ثالثاً: حدوث انخفاض أو نقص فى القيمة الغذائية للمنتج. وهذا مرتبط أساسا بانخفاض مستويات الأحماض الدهنية الضرورية وهى حامض اللينولينيك واللينولييك γ -linolenic and linoleic acids وهناك العديد من التساؤلات التى ظهرت بخصوص تأثير الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع من النوع الترانس على أمراض تصلب الشرايين coronary heart diseases ولتجنب هذا النقص فىمكن إجراء إضافة عكسية لإحماض دهنية ضرورية للمنتج النهائى من خلال عمليات الخلط مع زيوت ملاءمة. وهناك العديد من التغيرات الكيماوية المسئولة عن حدوث تعديل فى

صفات الزيوت والدهون المهدرجة إلا أنه عند هذه المرحلة يكفى بتوضيح أن المراكز غير المشبعة في الزيوت والدهون تتعرض لثلاث تغيرات هامة يمكن إيجازها فيما يلي:

1- أن الرابطة المزدوجة ممكن أن تتفاعل مع الهيدروجين وتصبح في صورة مشبعة وبمعنى آخر يقل محتوى الأحماض الدهنية ثنائية الرابطة غير المشبعة حيث تتحول إلى أحماض دهنية أحادية درجة عدم التشبع والاخيرة تصبح بتقديم عملية الهدرجة في صورة أحماض دهنية مشبعة.

2- أن الرابطة المزدوجة ممكن أن يتغير الشكل الفراغى لها وتتحول من الصورة الطبيعية المعروفة باسم السيس إلى الصورة المعروفة باسم الترانس ونتيجة لهذا التغير يحدث ارتفاع في درجة الانصهار وبدون حدوث زيادة في كمية الهيدروجين الممتص وكذلك بدون حدوث أى تغير في الرقم اليدوى والذى يعتبر مقياس لدرجة عدم التشبع.

3- أن التداخل ما بين الرابطة المزدوجة ، العامل المساعد والهيدروجين ممكن أن يؤدي إلى حدوث هجرة لموقع الرابطة المزدوجة. بالاضافة إلى ذلك يمكن ملاحظة أن حامض اللينوليك $C_{18}\Delta^{9,12}$ ممكن عندما يهدرج جزئيا أن يعطى احماض دهنية أحادية في درجة عدم تشبعها مثل $C_{18}\Delta^{12}$ ، $C_{18}\Delta^9$ والاخيرة ممكن أن تتفاعل بصورة أكثر أثناء عملية الهدرجة . ومن الممكن تحت ظروف هدرجة اختيارية selective أن تعطى استرات الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع سواء في الصورة السيس أو الترانس عدداً من المشابهات يحدث فيها هجرة للرابطة المزدوجة ما بين المواقع رقم 5 ، 15 (أى حوالى 22 مشابه).

ومن السهل فهم عملية الهدرجة إذا ما نظرنا إليها على أساس ظاهرة الاختيارية selectivity وهو المصطلح الذى يطبق بعدة أساليب أو طرق.

بداية يستخدم هذا المصطلح بالنسبة لسلاسل الاسايل فلو أخذنا في الاعتبار

أفراد الاحماض الدهنية C_{18} أى المكونة من ثمانية عشرة ذرة كربون فيمكن اعتبار الترتيب التالى : $18:3 \xrightarrow{K_1} 18:2 \xrightarrow{K_2} 18:1 \xrightarrow{K_3} 18:0$

حيث تمثل K_1 ، K_2 ، K_3 ثابت التفاعل الخاص بكل مرحلة وفى هذه الحالة فإن

عاملى الاختيارية S_1 ، S_2 يتمثلان كما يلي:

$$S_2 = \frac{K_1}{K_2} \quad S_1 = \frac{K_2}{K_3}$$

حيث أن S_1 ، S_2 هو معامل الاختيارية أثناء هدرجة أحماض اللينولينك، اللينوليك، الأوليك.

وبصفة عامة يلاحظ أن S_1 وهى نسبة $\frac{K_2}{K_3}$ عادة ماتقع فى المدى من 5-100.

فعندما تكون S_1 مرتفعة نلاحظ أن ناتج الهدرجة سوف يحتوى على نسبة عالية من الاحماض أحادية درجة عدم التشبع مع تغير بسيط فى نسب الاسايل المشبعة. أما

معامل الاختيارية S_2 والذى يمثل نسبة $\frac{K_1}{K_2}$ فعادة ماتتراوح نسبته من 2-3 فقط ،

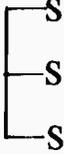
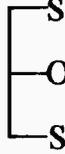
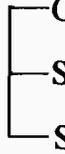
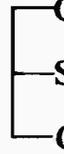
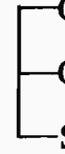
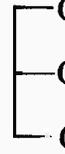
وبالتالى فهذا المعامل يقيس درجة الفعالية العالية greater reactivity لحمض اللينولينك بالمقارنة بحامض اللينوليك.

وهناك اهتمام بصورة خاصة نحو افضلية تشبييع الاحماض الدهنية والتي تتواجد فيها الرابطة المزدوجة فى الموقع رقم 15 (Δ^{15} n-3 double bond) حيث أن درجة عدم التشبع فى هذا الموقع تؤدي إلى تكوين مكونات أو مركبات لها نكهات غير مرغوبة. وأحد الحلول البديلة لهذه المشكلة والتي مازالت تحت الدراسة المكثفة هو محاولة تربية وإنتاج زيوت فول الصويا وزيت شلجم ذات محتوى منخفض من حامض اللينولينك.

وإذا أخذنا فى الاعتبار معدلات التفاعل الثلاثة مع بعضها فاننا نحصل على النسب التالية: 1: 7.5 : 12.5 للأحماض 18:3/18:2/18:1. وعند هذه النسب تعتبر عملية الهدرجة هنا غير اختيارية non-selective فى حين أن النسب التالية 1: 50 : 100 عندها تعتبر عملية الهدرجة اختيارية وهناك جانب آخر من الاختيارية (S_i) وهو مرتبط أساسا بمدى حدوث ظاهرة التشابه الفراغى stereomutation (isomerization) مقارنة بعملية التشبع saturation أو بمعنى آخر مستوى الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع من النوع الترانس . فالدهن المهدرج جزئيا ممكن بالتبعية أن يحتوى على مايقرب من 35% أحماض من النوع ترانس وهذا الرقم ممكن أن يرتفع إلى أعلى من ذلك ويصل إلى 50-70% خصوصا فى حالة استخدام بعض العوامل المساعدة والتي يحدث لها تسمم ببعض العناصر مثل الكبريت sulphur-poisoned catalyst.

ويجب أن ينظر أخيرا إلى عملية الاختيارية أثناء الهدرجة من وجهة نظر التركيب الجليسيريدى للمنتج. ففي الحالة البسيطة مثل ثلاثى الاولين triolein نلاحظ أن الهدرجة الكاملة ممكن أن تؤدي إلى تكوين ثلاثى الاستيارين tristearin فى حين أن الهدرجة الجزئية ممكن أن تعطى العديد من استرات الجليسرول لعديد من الاحماض مثل الاوليك ، الابلايديك والاستياريك ويمثل جدول 4.8. هذه الجليسيريدات المتكونة ونقط انصهارها وتعرف الاختيارية فى هذه الحالة باسم (St) أى أنها متعلقة بتركيب الجليسيريدات.

جدول 4.8. تركيب ونقط انصهار منتجات هدرجة ثلاثى الاولين

S ₃	OS ₂	O ₂ S	O ₃		
					
73	42	46	12	23	5
					نقطة الانصهار (mp°C)
-	-	-	27 ^b	30-28 ^b	-
-	-	60	50 ^c	50 ^c	41 ^a
					أيسومرات الأيلايدو

حيث (O) حامض الأوليك ، (S) حامض الإستياريك ، (E) حامض الإيلايديك

a: إستر ثلاثى الإيلايديك Trielaidoester E₃

b: إستر أحادى الإيلايديك Monoelaidoester EOS

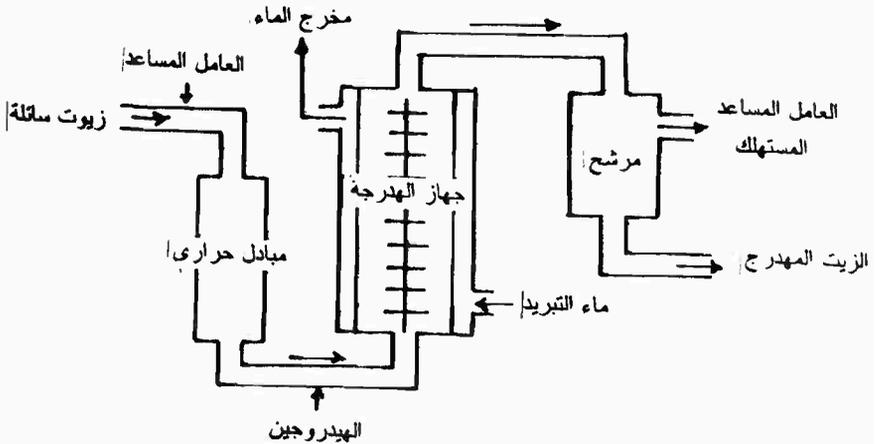
c: إستر ثنائى الإيلايديك Dielaidoesters E₂S

المصدر : Gunstone (1996) .

وعملية الهدرجة تعتبر من العمليات المرنة التى من الممكن أن تؤدي إلى إنتاج العديد من المنتجات وهذا بالطبع سيتوقف على طبيعة المادة الخام الأولية ومدى عملية الهدرجة وكذلك الاختيارية خصوصا S₁، S₂ السابق الإشارة اليهما والتي تؤثر على نسبة الاحماض الدهنية أحادية عدم التشبع من النوع السيس أو الترانس وكذلك على سلاسل الاسايل المشبعة. وهذه الظروف أو المحددات يتحكم فيها من خلال ظروف عملية الهدرجة وكذلك طبيعة العامل المساعد المستخدم.

ويمكن الحكم على تقدم عملية الهدرجة من خلال القياسات التالية:

- 1- حجم الهيدروجين المستهلك أثناء التفاعل
 - 2- الرقم اليودي iodine number
 - 3- معامل الانكسار refractive index
 - 4- محتوى الدهن الصلب solid fat content باستخدام أجهزة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) nuclear magnetic resonance
 - 5- معامل الدهن الصلب solid fat index باستخدام الطرق الديلاتومترية dilatometry
 - 6- نقطة الانصهار melting point
 - 7- التحليل الكروماتوجرافي الغازي لاسترات الميثايل .
- ومن أشهر وأسرع هذه الطرق الثلاث طرق الأولى. ويوضح الشكل (10.8) كيفية إجراء عملية الهدرجة.



شكل 8-10 : كيفية إجراء عملية الهدرجة

المصدر : (Lawson 1995) .

عملية الهدرجة عبارة عن تفاعل ما بين غاز الهيدروجين والزيت السائل والعامل المساعد وتحدث عند الجوانب النشطة على سطح العامل المساعد ولكي يحدث التفاعل فيجب أن ينوب الغاز أولاً في الزيت ثم يُحمل إلى العامل المساعد ثم يحدث له ادمصاص على الجوانب النشطة للعامل المساعد حيث يمكن أن يتفاعل مع الزيت المدمص. والمادة المتفاعلة يجب أن يحدث لها إعادة ادمصاص واحلال بواسطة جزئ آخر من الزيت. وكما اتضح من المناقشات السابقة فإن الجزئ المدمص من الزيت ممكن أن يحدث له العديد من التغييرات والتي تشمل على الاختزال وتغيير في طبيعة الرابطة المزدوجة من الوضع سيس الى الوضع ترانس وكذلك حدوث هجرة للرابطة المزدوجة كما قد يحدث إزالة الادمصاص desorbed بدون أى تغيير.

ومن العوامل المهمة التي تؤثر على كفاءة عملية الهدرجة :

- 1- العامل المساعد المستخدم من حيث نوعيته ، كميته ومستوى نشاطه وأبعاد وقطر تقويه.
- 2- درجة حرارة التفاعل .
- 3- ضغط غاز الهيدروجين المستخدم.
- 4- درجة التقليب.

هذا وتأثير هذه العوامل يمكن تلخيصها في الجدول 5.8.

جدول 5.8 : تأثير (ارتفاع أو انخفاض) محددات عملية الهدرجة على معدل ثابت التفاعل والاختيارية ومحتوى الترانس.

زيادة كل من	الإختيارية	محتوى الترانس	ثابت التفاعل
درجة الحرارة	↑	↑	↑
تركيز العامل المساعد	↑	↑	↑
ضغط الغاز	↓	↓	↑
التقليب	↓	↓	↑
نشاط العامل المساعد	↑	↓	↑

المصدر : (1980) Patterson

من الملاحظ أنه بزيادة العوامل الخمسة يزداد ثابت التفاعل في حين أن زيادة كلا من درجة الحرارة وتركيز العامل المساعد يؤدي إلى زيادة كل من الاختيارية

ومحتوى الترانس. فى حين أن زيادة ضغط الغاز وعملية التقلب يحدث انخفاضاً فى الاختيارية ومحتوى الترانس. وأخيراً فإن زيادة نشاط العامل المساعد تؤدي إلى زيادة الاختيارية مع حدوث نقص فى محتوى الأحماض الدهنية من النوع الترانس.

ويمكن القول بأن الهدرجة تُشجّع favoured من خلال التركيز العالى من الهيدروجين على العامل المساعد (زيادة الضغط ، زيادة التقلب) فى حين أن خاصية التشابه تُشجّع من خلال العوامل التى تؤدي إلى زيادة الاحتياج إلى الهيدروجين المتاح والتي لا يمكن تحقيقها تماماً (زيادة درجة الحرارة ، عامل مساعد أكثر ، عامل مساعد أكثر نشاطاً وزيت أكثر ارتفاعاً فى درجة عدم تشبعه).

ويعتبر النيكل nickel من أكثر العوامل المساعدة استخداماً على نطاق تجارى فهو متاح عند مستوى من 15 - 17% على مادة حاملة لها القدرة على حفظ نشاط العامل المساعد فى صورة آمنة وتسهل من استخدامه وتجعله سهل التدلول. وهذا العامل المساعد يمكن استرجاعه وإعادة استخدامه إلا أنه سوف يكون أقل فاعلية. كذلك يعتبر النحاس من العوامل المساعدة الأخرى والتي استخدمت على نطاق واسع خصوصاً عند هدرجة الاسترات ثلاثية الرابطة المزدوجة triene esters إلا أنها أقل فاعلية بالمقارنة بالنيكل كما أن عنصر النحاس يعتبر من العوامل المشجعة على حدوث أكسدة للزيت أو الدهن ولذلك يجب التخلص منه نهائياً.

وتفاعل الهدرجة مع النيكل كعامل مساعد يكون فعالاً على درجات حرارة تتراوح من 180 - 200°م وعند ضغط 3 بار. ويتسم العامل المساعد بسرعة بواسطة الأحماض الدهنية ، الصابون ، الفوسفوليبيدات ، الأحماض الدهنية المؤكسدة ، وكذلك المركبات الكبريتية والهالوجينية وأول أكسيد الكربون والاكسجين والماء. لذلك يجب الاهتمام بجودة الزيت الخام والهيدروجين المستخدمين فى عملية الهدرجة. لذلك فالزيت المستخدم يجب أن يكون مكرراً ومبيضاً refined and bleached ومحتوى منخفض جداً من الصابون كما يجب أن يكون جافاً.

والهيدروجين المستخدم لعملية الهدرجة فهو ينتج أساساً من خلال عملية التحليل الكهربى للماء electrolysis of water أو من خلال إعادة تكوين الهيدروكاربن hydrocarbon reforming. وهذا الغاز يجب أن يكون جافاً وعالى النقاوة. وعلى وجه الخصوص فإن مستويات مسمات العامل المساعد (الكبريت ، الكلور ، أول أكسيد الكربون ، الماء) وتلك الخاصة بالغازات الخاملة (النروجين ، الأرجون ، الميثان) فيجب التحكم فيها بعناية فائقة.

وكما سبق الذكر فإنه من السهل التحكم في عملية الهدرجة وإيقافها عند أى نقطة مرغوبة فإذا ماتمت إجراء هدرجة كاملة للزيت فالنتائج سوف يكون صلب جدا يتقصف على درجة حرارة الغرفة في حين أن الهدرجة الجزئية للزيت أو الدهن تؤدي إلى الحصول على منتجات بها ائزان مناسب ما بين ثبات النكهة وقوام مناسب للإستخدام على مدى واسع من درجات الحرارة. ومن المألوف خلط مواد أخرى لها درجات مختلفة من الهدرجة يطلق عليها النواتج الوسطية (intermediate stocks) وذلك بهدف الحصول على الصفات المرغوبة في الزيت النهائي أو المسلى. فعلى سبيل المثال يمكن تصنيع زيوت السلاطة من ناتج وسطى واحد one stock في حين أن الشورتنتنج القابل للسكب fluid shortenings عادة ما يصنع من ناتجين وسطين two stocks أما الشورتنتنج البلاستيكي (الدائتي) plastic shortenings فمن الممكن تصنيعه من اثنين أو ثلاثة أو أربعة نواتج وسائط سبق هدرجاتها. على سبيل المثال الشورتنتنج القابل للسكب يمكن تصنيعه من زيت فول صويا له درجتين مختلفتين من الهدرجة وذلك بهدف الحصول على ائزان مناسب يجمع ما بين كل من ثبات النكهة flavour stability والقابلية للسكب pourability وكذلك السلوك أثناء عملية التحمير frying performance في حين أن الشورتنتنج الدائتي قد يصنع من زيت فول صويا مهدرج لدرجتين أو ثلاثة درجات مختلفة أو من زيت بذرة قطن أو زيت نخيل ذو درجة أو درجتان مختلفتان من القوام أو من درجات الهدرجة. هذا المدى الواسع من النواتج الوسطية stocks والمهدرجة لدرجات مختلفة تستخدم لإنتاج شورتنتنج لها مدى لدائتي واسع قابل للتشكيل والاستخدام على مدى واسع من درجات الحرارة. وعادة عند إنتاج الشورتنتنج القابل للسكب يستخدم زيت فول صويا بهدف تشجيع الحصول على ناتج نهائي في الصورة بيتا البلورية β -form القابلة للسكب والضح pourable and pumpable أما عن تصنيع الشورتنتنج الدائتي فعادة ما يدمج جزء من زيت النخيل المهدرج أو زيت بذرة القطن المهدرج وذلك بهدف تسهيل الحصول على الناتج النهائي في الصورة - بيتا- البلورية β -form حيث تتميز هذه الاشكال البلورية بأنها تشبه الابرن needle-like ولها القدرة على مسك الناتج النهائي في صورة لدائنية. وعادة ماتجرى عملية الهدرجة بنظام الدفعات batch حيث أن هناك مشاكل عديدة لتحويل الطريقة إلى النظام المستمر خصوصا في وجود ضغط عال من الهيدروجين ودرجة حرارة مرتفعة. وتقسّم الهدرجة بنظام الدفعات إلى قسمين: الأول : يحدث فيه إعادة إمرار الهيدروجين داخل الزيت ولذلك يطلق على هذا النظام اسم recirculation system ، والثاني: لا يحدث فيه إعادة إمرار الهيدروجين ولذلك يسمى dead end system أو convertor وهو الأكثر شيوعا في مصانع الزيوت والدهون.

6.8. التجزئة أو الفصل Fractionation

يقصد بعملية التجزئة هو فصل الزيوت والدهون إلى مكونين أو أكثر اعتمادا على ذائبيتها (في الزيوت السائلة أو في المذيب) ونقط انصهارهما. فالاجزاء الأقل ذوبانا والأعلى في نقط انصهارها عادة ما يطلق عليها اصطلاح الاستيارين stearin في حين أن الأجزاء الأكثر ذوبانا والأقل في نقط انصهارها عادة ما يطلق عليها اصطلاح الأولين olein وهذه المنتجات توسع مدى استخدام الزيت أو الدهن الأصلي. وكنتيجة لعملية التجزئة فأحيانا يلاحظ أن كل من القسمين الناتجين ممكن أن يضيف قيمة أو قد يكون لأحدهما أهمية أو قيمة أكبر من القسم الثاني وفي هذه الحالة لا بد من اجراء العديد من المحاولات لايجاد وسيلة للاستفادة من القسم الأقل أهمية. وعملية التجزئة يمكن تكرارها لاعطاء فصل آخر أو للحصول على نواتج أخرى الا أن هذا الاسلوب يعتبر عمليا أكثر في حالة إذا كان الغرض الحصول على منتجات عالية القيمة كما هو الحال عند إنتاج بدائل زبدة الكاكاو.

وعادة تجرى عملية التجزئة بأحد الطرق الثلاثة التالية:

أولاً: البلورة crystallization في وجود مذيب مناسب مثل الاسيتون أو الهكسان وهذه الطريقة يمكن منها الحصول على أحسن فصل إلا أنه مكلف من الناحية التشغيلية.

ثانياً: عملية لانزا أو التجزئة الليبيدية Lanza or lipofrac process حيث يتم اضافة محلول مائي كمنظف aqueous solution detergent بعد حدوث عملية البلورة من المنصهر. وفي هذه الحالة يلاحظ أن الجزء الصلب أو الاستيارين الصلب المحاط بالمذيب (المنظف) يتجه إلى الوجه المائي مما يشجع من سهولة فصل الأولين والاستيارين وحاليا لا تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع.

ثالثاً: التجزئة الجافة dry fractionation وهي أكثر الطرق انتشارا في الوقت الحالي. وفي هذه الطريقة فإن الزيت للسائل تماما يحدث له تبريد بطيء مما يشجع إنتاج بلورات كبيرة الحجم وأكثر تجانسا (أساسا من النوع β أو β) والتي تقصل بعد ذلك عن طريق الترشيح تحت ضغط منخفض باستخدام مرشحات فلورنتيين florentine filter أو اجراء الترشيح تحت ضغط مرتفع باستخدام مرشح غشائي membrane filter وفيما يلي بعض التطبيقات الخاصة بعملية التجزئة :

١- زيت النخيل palm oil والذي له درجة انصهار تتراوح من 21-27°م يمكن فصله إلى جزء صلب يطلق عليه استيارين النخيل palm stearin (30-35% من الزيت الأصلي ، نقطة انصهاره ، 48 - 50°م) وجزء سائل آخر يطلق عليه أولين النخيل

palm olein (65-70% من الزيت الاصلى، نقطة انصهاره 18-20°م). والطلب على اولين النخيل مرتفع جدا وذلك لاستخدامه كزيت تحمير على الثبات وعلى الجودة high-quality highly stable frying oil . وعلى الجانب الآخر نجد أن استيارين النخيل ذو قيمة أقل إلا أنه قد يستخدم كدهن صلب فى عمل خلطات المرجرين أو كبديل للدهن البقرى فى بعض الصناعات الكيماوية كمصدر غنى لجليسريدات حامض البالميتيك والاوليك. وعند اجراء التجزئة المزوجة أو الثنائية double fractionation فإننا نتحصل على ناتج وسطى يسمى باسم جزء النخيل المتوسط palm-mid fraction وهو غنى فى مركب pop المعروف باسم ثنائى بالمتويل 2-اوليل-جليسرول dipalmitoyl-2-oleylglycerol والذى يعتبر أحد المركبات الهامة عند إنتاج بدائل زبدة الكاكو cocoa butter replacers .

2- يمكن اجراء عملية تجزئة لزيت نوى النخيل palm kernel oil حيث يمكن الحصول على استيارين على القيمة فى صورة زبدة صلبة عالية الجودة أو مايعرف باسم couverture fat .

3- تجزئة دهن اللبن اللامائى (AMF) anhydrous milk fat ممكن أن يعطى أولين على الجودة يستخدم لإنتاج الزبد الطرى soft butter التى لها القابلية للفرد والانتشار عند أخذها من الثلجة أو قد تخلط مع AMF لعمل العديد من المنتجات فى حين أن الجزء الصلب المتحصل عليه يكون أقل قيمة ويستخدم فى صناعة بعض الحلويات puff pastry .

4- تجزئة زيت فول الصويا المهدرج جزئيا والذى له قيم متفاوتة من الارقام اليودية ممكن أن يعطى العديد من المنتجات فى صورة زيوت سلطة أو زيوت تحمير أو زبدة صلبة بالاضافة إلى بعض المكونات الصلبة الأخرى.

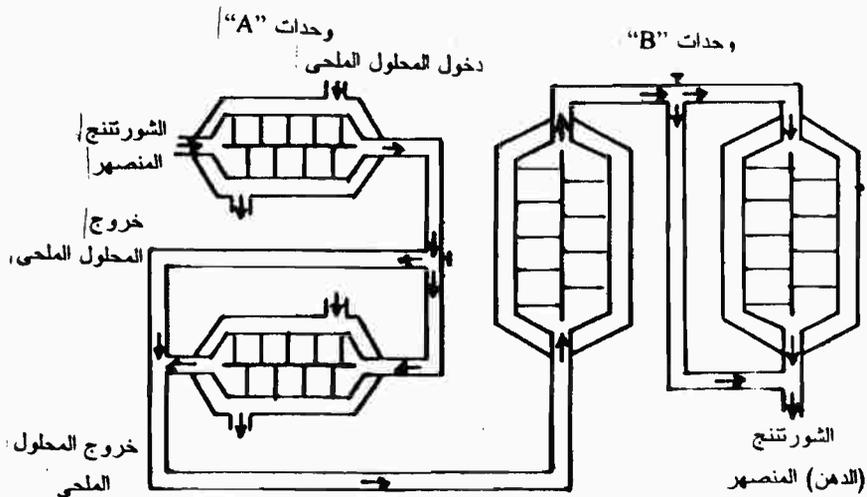
5- أمكن تحويل زيت بذرة القطن إلى زيوت سلطة عالية الجودة من خلال عملية التجزئة والتى تسمى هنا التشتيه winterization والتى يتم خلالها إزالة الجزء الأكثر صلابة من الجليسيريدات الثلاثية. وتتم عملية التشتيه عن طريق تخزين زيت بذرة القطن على درجات الحرارة المنخفضة خاصة فى فصل الشتاء إلا أن هذه العملية يمكن التحكم فيها وتحدث عملية البلورة عند درجة حرارة حوالى 6°م لفترة تتراوح من 48-60 ساعة.

6- اجراء عملية البلورة على 6-8°م تمكن من إزالة الشمع على الانصهار (76-77°م) من زيت عباد الشمس وكنتيجة لهذه العملية نحصل على زيت خالى تماما من العكارة .

7- وهناك عملية أخرى مشابهة يطلق عليها اسم hydrophilization يمكن عن طريقها الحصول على مركبات من حامض الأوليك وذلك من الأحماض الدهنية للدهن البقرى أو زيت النخيل. فبعد إجراء عملية البلورة عند حوالي 20°م يتم معاملة البلورات بعامل تبليل معين wetting agent يؤدي إلى تكوين معلق مائي يتم فصله من الجزء السائل عن طريق الطرد المركزي والأخير عبارة عن حامض أوليك (80-75%) مع نسبة من حامض البالميتوليك ، اللينوليك بالإضافة إلى حوالي 10% أو أقل من الأحماض الدهنية المشبعة.

7.8. انتاج الشورتنتنج (الدهن) اللدائني (Plasticizing)

عند انتاج للدهون أو الشورتنتنج اللدائني plastic shortenings فمن المهم وكما سبق الذكر هو تكوين تركيب بلورى يرى لشكل من نوع الصورة β وذلك لإنتاج شورتنتنج ناعم فى مظهره ، صلب فى قوامه ويتحقق ذلك بإجراء التبريد chilling والتي تتم على الدهن المشكل بسرعة شديدة خلال مبادل حرارى scraped-wall heat exchanger وهو عبارة عن وحدة تشبه إلى حد كبير وحدة إنتاج المثلوجات اللبنية (شكل 11.8) ولتثناء هذه العملية فمن الشائع مع التقليب السريع لإخال هواء أو نتروجين بمقدار 10-15% من حجم الشورتنتنج. وعادة يعبأ الشورتنتنج الناتج فى عبوات صغيرة سعة 1 أو 3 رطل أو فى عبوات كبيرة سعة 50 رطل خصوصا للمخابز ومصنعي الأغذية. وبعد تمام عملية التعبئة يتم إجراء عملية تكييف tempering لمدة تتراوح من 24-72 ساعة على درجة حرارة 85°ف وذلك لضمان التأكد من نمو الاشكال البلورية المرغوبة.

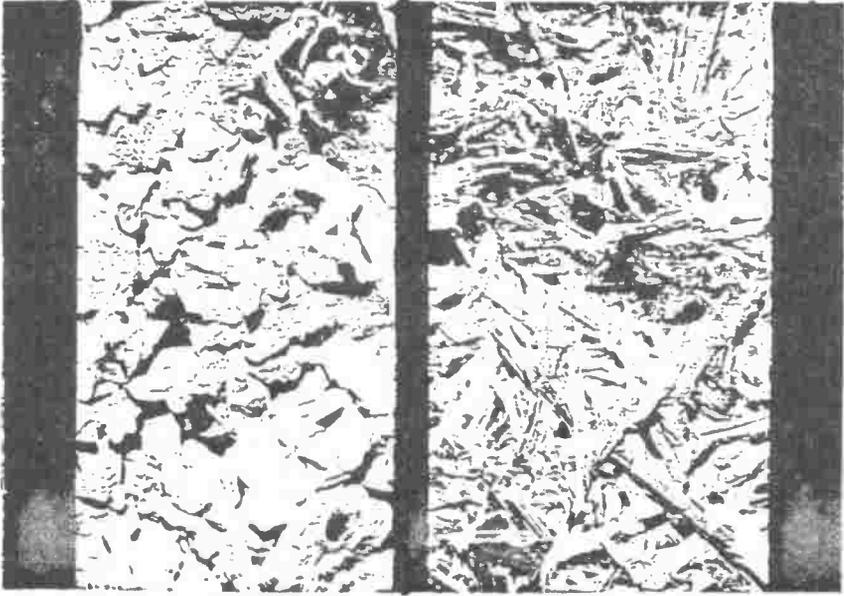


شكل 11.8 إنتاج الشورتنتنج (الدهون) اللدائنية

المصدر : Lawson (1995)

وكما يتضح من شكل 8. 11 أن الجهاز مكون من وحدتين يطلق عليهما اسم (A-units) ووحدتين أخريين يطلق عليهما اسم (B-units). وهذا الجهاز له القدرة على إنتاج حوالي 10.000 - رطل من الشورتينج لكل ساعة. والشورتينج التام التشكيل *completely formulated shortening* والتي تم تخزينها على درجة أعلى تماما من درجة انصهارها (55-60°م) يسمح لها بالسريان بواسطة الجاذبية إلى تانك آخر مزود بوحدة تحكم لمستوى الطفو *level controlling float* تسمح بضخ الشورتينج إلى مبرد أولى *precooler* حيث يتم التبريد إلى 110-115°ف (43-46°م). بعد ذلك يتم ضخ المنتج خلال الوحدة أو الوحدتين (A) والتي قد يطلق عليها في بعض الأحيان المصطلحات الآتية: *votators* أو مبردات *chillers* أو مجمدات *freezers* حيث يعاد التبريد الفائق للمنتج *supper cooled* خلال 18 ثانية إلى 18-21°م مع التقليب الشديد. بعد ذلك يمرر الدهن المبرد خلال الوحدة أو الوحدات (B) أو ما تعرف باسم وحدات التشغيل *worker units* خلال ثلاث دقائق تحت تقليب معتدل. وأثناء فترة البقاء في الوحدات (B) فإن الحرارة الكامنة للتبلور *latent heat of crystallization* تتسبب في رفع درجة الحرارة بمقدار 5.6-8°م مما يجعل الزيت أو الدهن يتصلب في صورة بلورات صغيرة إيريه الشكل كما أن عملية التقليب في الوحدات B تؤدي إلى توزيع حرارة البلورة بصورة منتظمة خلال المنتج.

ومن أهم الفروقات الأساسية ما بين الدهن اللدائني والدهن القابل للسكب يقع أساسا في تعدد الصور البلورية لبلورات الدهن في كلا المنتجين. ففي حالة الدهون اللدائنية فالتركيب البلوري يكون في الشكل البلوري β الإبرية الشكل كما سبق ذكره. هذه البلورات الإبرية الشكل تتداخل مع بعضها لكي تعطى التركيب الطبيعي المميز للدهن اللدائني. أما في حالة الدهن أو المنتج القابل للسكب فإن البلورات تكون في الشكل البلوري من النوع بيتا (β) على هيئة الواح أو صفحية لشكل *plate-like crystals* ولا يحدث لها تداخل مع بعضها وبالتالي المنتج النهائي لا يكون له تركيب صلب ويبقى في صورة مائعة *fluid*. ولتكوين هذه للنوعية من الأشكال البلورية فإن مخلوط الدهن السائل (المنصهر) الساخن يتم تبريده بسرعة كما هو الحال في حالة الدهن اللدائني. وبعد ذلك يتم تعريض هذا المنتج المبرد إلى خطوة تكيف *tempering* مع تقليب ثابت والتي أثنائها يحدث تحول البلورات إلى الصورة بيتا β . وعادة تستغرق هذه المرحلة عدة ساعات لكي تتم وبعدها يكون المنتج قابل للتعبئة. ويوضح شكل 8. 12. أهم الاختلافات ما بين الصور البلورية في كل من الدهن اللدائني والقابل للسكب.



شكل 8. 12. الأشكال البلورية للدهن للدائني والدهن القابل للسكب

يمين الشكل : الشكل البلوري β

يسار الشكل : الشكل للبلوري بيتا

المصدر : (1985) Applewhite

8.8. الأسترة المتبادلة Interesterification

نظرا للاحتياج إلى زيوت ودهون ذات مواصفات خاصة في تصنيع بعض المنتجات الغذائية كان التفكير منذ فترة في تعديل تركيب الزيوت والدهون بهدف الحصول على زيت أو دهن له مواصفات جديدة مرغوبة بالمقارنة بالصفات الأصلية قبل التعديل مثل السلوك أثناء الإذابة والثبات ضد الأكسدة والخاصية اللدائنية وغيرها من الصفات. والأسترة المتبادلة هي واحدة من أهم عمليات التحوير التي تجرى للزيوت والدهون وهي تختلف عن عملية الهدرجة السابق الإشارة إليها في أنها تترك تركيب الحامض الدهني بلا تغيير وتغير فقط في توزيع الأحماض الدهنية على ثلاثي أسايل الجليسرولات. وكنتيجة لتغيير نوع وموضع الحامض الدهني على جزيئات

الجليسريدات الثلاثية نتحصل على نواتج جديدة يمكن توجيهها نحو صناعات معينة. وبصفة عامة يمكن تلخيص أهم أهداف عملية الأسترة المتبادلة فى النقاط الآتية:

- 1- تحسين خواص الزيوت والدهون من حيث المقاومة لعمليات الأكسدة والقرنخ والمحافظة على الرائحة المميزة للمنتج والحصول على منتجات عالية الجودة.
- 2- امكانية خلط الزيوت السائلة مع الدهون الصلبة بهدف جعلها أكثر مناسبة لإنتاج السمن والمرجرين.
- 3- تمكن من انتاج بدائل ومشابهات زبدة الكاكاو ومن مصادر تعتبر أقل تكلفة.

تعتبر عملية الخلط العشوائى randomization من أول الطرق التى استخدمت لتحويل أو تعديل الجليسريدات الثلاثية وهى تتم لمخلوط من استرات الجليسرول فى زيت أو دهن مفرد أو قد تتم من خلال تفاعل مشابه يشتمل على اثنين أو أكثر من الزيوت المختلفة. وكما نعلم أن الزيوت والدهون الطبيعية لا تتوزع سلاسل الاسايل بها عادة بصورة أو أسلوب عشوائى إلا أن المخاليط العشوائية عادة ماتنتج خلال الأسترة المتبادلة وفى وجود عامل مساعد كىماوى وكنتوجة لذلك يحدث تعديل أو تحويل فى الصفات الفيزيائية. وبصفة عامة تقسم عملية الأسترة المتبادلة إلى ثلاثة أقسام من التفاعلات:

أولاً: التحلل الحامضى Acidolysis

وفيه يحدث تفاعل بين الجليسريدات أو استرات الاحماض الدهنية مع الاحماض الدهنية ويتطلب هذا التفاعل تواجد كمية زائدة من الحامض الدهنى أو أستر الحامض الدهنى. وهذا التفاعل أقل أهمية من وجهة نظر تكنولوجيا الزيوت والدهون.

ثانياً: التحلل الكحولى Alcholyysis

وهو مشابه للتفاعل السابق غير أن التفاعل يتطلب كمية زائدة من الكحول ومن أمثلة هذه التفاعلات التفاعل مع الجليسرول لإنتاج بعض المستحلبات مثل أحادى اسيتارات الجليسرول glycerol monostearate .

ثالثاً: الأسترة المتبادلة Interesterification

وهو القسم النهائى للتفاعلات الأسترية المتبادلة ويشتمل على حدوث تفاعل ما بين الجليسريدات المختلفة مع بعضها البعض أو مع استرات الاحماض الدهنية ويطلق على هذا التفاعل نقل الأسترة trans-esterification . هذا وهناك طريقتان تتبعان عند إجراء الأسترة المتبادلة:

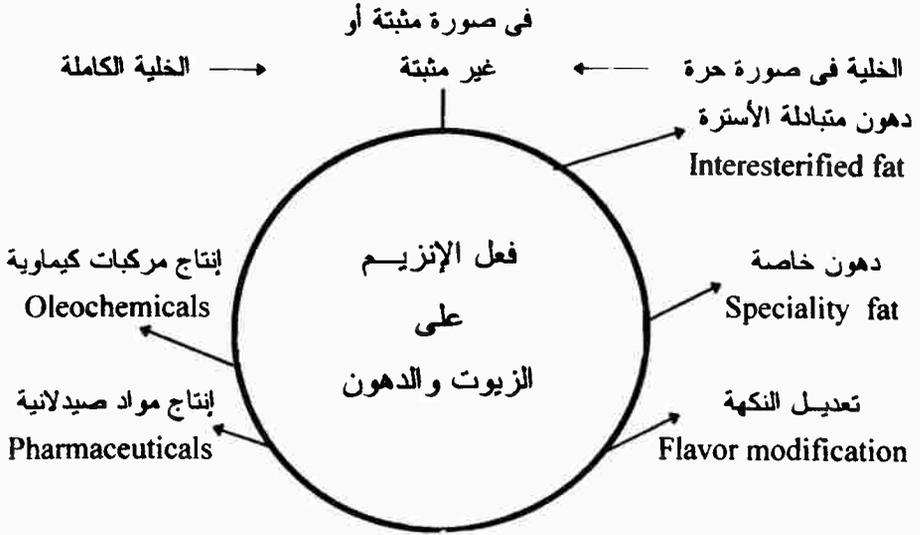
1- الاسترة المتبادلة الكيماوية Chemical interesterification

ويقصد بها إجراء عملية استرة للزيوت والدهون في وجود عامل مساعد عادة عبارة عن معدن قلوى عند مستوى 0.1-0.2% أو صوديوم كحولى sodium alcoholate عند مستوى 0.2-0.3%. ويعتقد أن العامل المساعد الحقيقى هو عبارة عن أيون أكسيد ثنائى أسايل جليسرول diacylglyceroxide. وحيث أن العامل المساعد من السهل تحطمه بواسطة الحامض، الماء، بيروكسيدات الزيت أو الزيوت المستخدمة والمراد استرتها لذلك فيجب أن تكون تلك الزيوت خالية تماما من هذه الشوائب. وعادة يتم تفاعل الاسترة المتبادلة الكيماوية على مدى من درجات الحرارة يتراوح من 25-125°م إلا أنه غالبا ما يتم عند 80-90°م ولمدة نصف ساعة. وهناك أسلوب محور لتلك الطريقة يطلق عليها الاسترة المتبادلة الموجهة directed interesterification وفيها تتخفض درجة الحرارة إلى حوالى 25-35°م. وتحت هذه الظروف فإن بعض الجليسيريدات الثلاثية عالية درجة الانصهار تتبلور من مخلوط التفاعل ويعد ترتيب التوازن لمبين الاسترات فى مخلوط التفاعل السائل.

2- الاسترة المتبادلة الانزيمية Enzymatic interesterification

تعتمد الاسترة المتبادلة الانزيمية على استخدام الانزيمات كعوامل مساعدة والتي تتواجد عادة على مواد حاملة من السليكاكاجل Kieselguhr، الهيدروكسيل أباتيت hydroxyl apatite، والالومينا alumina وراتنجات الفينول فورمالدهيد phenolformaldehyde resin.

وحديثا زاد الاهتمام باستخدام الانزيمات لإجراء عملية الاسترة المتبادلة الاختيارية للزيوت والدهون حيث يسمح الانزيم بتحويل الزيوت والدهون لإنتاج منتجات أكثر قيمة مثل بدائل زبدة الكاكاو والتي لا يمكن الحصول عليها باستخدام الطرق الكيماوية والطبيعية التقليدية. ويوضح شكل 8، 13. العديد من المنتجات التى يمكن الحصول عليها من خلال استخدام الانزيمات المثبتة immobilized سواء عن طريق تثبيت الخلية الميكروبية كاملة أو عن طريق تثبيت الخلية المحتوية على الانزيم. حيث يتفاعل الانزيم المثبت مع الزيوت والدهون وتكون المحصلة الحصول على دهون متبادلة الاسترة بالإضافة إلى العديد من المنتجات الأخرى.



شكل 13.8 : النظم الانزيمية ودورها في انتاج بعض المنتجات الدهنية

المصدر (Ratray, 1984)

وبعض انزيمات الليباز المستخدمة في الاسترة المتبادلة غير متخصص non-specific في حين أن البعض الآخر متخصص للمواقع 1، 3 فقط على حدى الجليسيريدات الثلاثية كما أن بعض الأنزيمات متخصص فقط لنوعية معينة من الاحماض الدهنية لتسى رابطتها المزوجة موجودة في الموقع رقم 9 وهذه الأنزيمات على مختلف أنواعها يمكن الحصول عليها من العديد من المصادر الميكروبية كما يوضحها الجدول رقم 6.8 .

جدول 6.8: انزيمات الليباز المختلفة المستخدمة لمساعدة عملية الاسترة المتبادلة.

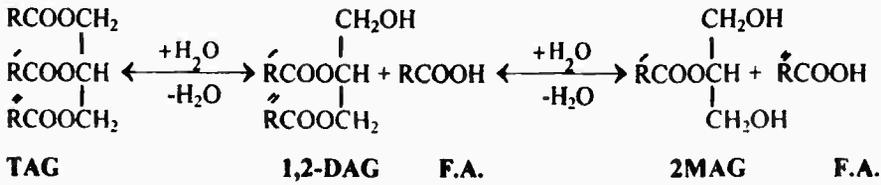
الميكروب المنتج للإنزيم	نوعية الإنزيم
<i>Candida cylindrica</i> <i>Corynebacterium acnes</i> <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Mucor Javanicus</i> <i>M. miehei</i> <i>Rhizopus arrhizus</i> <i>R. delemar</i> <i>R. niveus</i> <i>Geotrichum candidum</i>	غير متخصص متخصص للمواقع 1، 3 متخصص للرابطة المزوجة في الموقع رقم 9

المصدر: (Gunstone 1996)

مما سبق يتضح أن بعض إنزيمات الليباز غير المتخصصة اللازمة لمساعدة عملية الاسترة المتبادلة لمحاليل الجليسيريدات الثلاثية تؤدي إلى تكوين أحماض دهنية حرة وجليسرول ونواتج التحلل تكون مشابهة مع تلك لنتيجة من استخدام أسلوب الاسترة المتبادلة الكيماوية. أما إنزيمات الليباز المتخصصة خصوصا على الموقعين 1، 3 في الجليسيريدات الثلاثية فإنها تعطى منتجات في صورة أحماض دهنية حرة وثلاثي أسايل الجليسرول في صورة (3,2 أو 2,1) والتي بدورها تتحول إلى 2-جليسيريدات أحادية (2-monoacylglycerides) أما النوع الثالث من إنزيمات الليباز فلها اختيارية فقط لأحماض دهنية معينة أي لها القدرة على إزالة أحماض دهنية معينة من جزئ ثلاثي أسايل الجليسرول معطيه بذلك أحماض دهنية وثلاثي أسايل الجليسرول في صورة (3,1 أو 3,2). هذا ويمكن تلخيص أهم المنتجات المتكونة كنتيجة فعل إنزيمات الليباز بأقسامها المختلفة على ثلاثي أسايل الجليسرول في الشكل 14.8

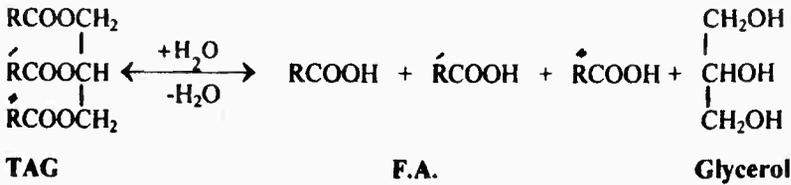
1- 1, 3 Specific lipase

1- الليباز المتخصص للمواقع 1، 3



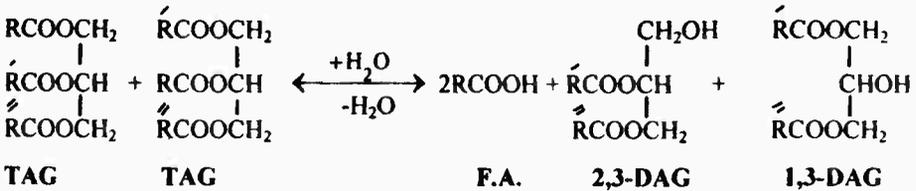
2- Non-Specific lipase

2- الليباز غير المتخصص



3-Fatty acids specific lipase

3- الليباز المتخصص لأحماض دهنية معينة



شكل 14.8: نواتج تحلل الجليسيريدات الثلاثية بفعل إنزيمات الليباز المختلفة

علماء بان: أحماض دهنية FA: Fatty acids أحادي أسايل الجليسرول MAG: Monoacyl glycerol

ثلاثي أسايل الجليسرول TAG: Triacylglycerol DAG: Diacylglycerol

المصدر: (Macrae 1983)

وفيما يلي وصف لبعض تطبيقات الاسترة المتبادلة:

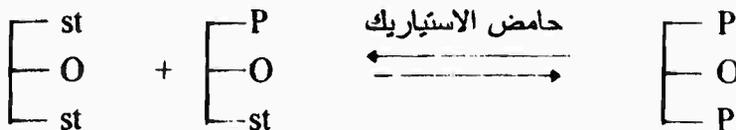
أولاً: دهن الخنزير والذي يحتوى على مستويات مرتفعة من حامض البالمتيك فى الموقع بيتا β (الموقع 2) يحدث له بلورة طبيعية فى الصورة بيتا β . وعند إجراء عملية randomisation نجد أن استرات الجليسرول لهذا الحامض نقل من 64% إلى حوالى 24% والمنتج المؤستر تبادلياً يتبلور فى الصورة β الأكثر ثباتاً وبالتالي يحدث تحسن فى خصائص المسلى أو الشورتنتج الناتج.

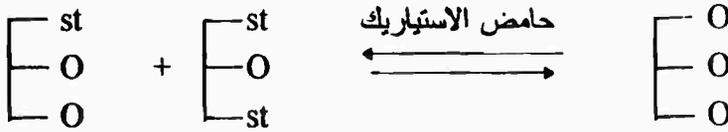
ثانياً: التراكيب البلورية للمرجرين المعتمدة أساساً على زيت عباد الشمس أو زيت الكانولا مع زيت مهدرج يحدث لها ثبات فى صورة β وذلك من خلال عملية الاسترة المتبادلة مؤدية بذلك إلى حدوث توزيع عشوائى لاسترات الجليسرول.

ثالثاً: الدهون الصلبة المحتوية على حوالى 60% من الاحماض الدهنية الضرورية ممكن أن نتحصل عليها من خلال الاسترة المتبادلة الموجهة بزيت عباد الشمس عند خلطه مع 5% دهن صلب.

رابعاً: المرجرين المصنع على سبيل المثال من خلال الاسترة المتبادلة لكل من استيارين النخيل وزيت عباد الشمس بنسبة (1:1) لا يحتوى على أى دهون مهدرجة وبالتالي المنتج خالى من مشابهات الترانس.

خامساً: استخدام بعض الانزيمات المتخصصة للمواقع رقم 1،3 مثل تلك المتحصل عليها من تثبيت ميكروب *Mucor miehei* ثم دراستها لانتاج منتجات عالية القيمة يمكن استخدامها كدهون للحلويات. وأحد الامثلة على ذلك أحد المشتقات الوسطية لزيت النخيل الغنى فى الجليسرید الثلاثى ثنائى بالميتوألين POP وجد أنه من الممكن أن يتفاعل مع حامض الاستياريك لاعطاء مخلوط متوازن من أوليو بالميتوستيارين ، أوليو ثنائى الاستيارين حيث يحدث للتبادل أساساً فى المواقع 1 ، 3 فقط ولا يحدث أى تفاعل لحامض الأوليك فى الموقع رقم 2 . وبصورة بديلة الجليسرید الثلاثى ثلاثى الأولين ممكن أن يتفاعل مع حامض الاستياريك لاعطاء خليط متوازن من اوليو ثنائى الاستيارين ، ثنائى اوليو استيارين حسب المعادلات الآتية:





حيث P حمض البالمتيك ، O: حمض الأوليك ، st حمض الاستيريك

مما سبق يتضح أن استخدام الاسترة المتبادلة الانزيمية كأحد التقنيات الحيوية يعتبر على درجة كبيرة من الأهمية لإنتاج العديد من المنتجات خصوصا بدائل ومشابهات زبدة الكاكاو والتي تستخدم على نطاق واسع الآن في مجال انتاج الشيكولاتة والحلوى بأنواعها المختلفة. كما أمكن باستخدام هذه التقنية انتاج مرجرين لا يحتوى على أى دهون مهدرجة هذا بالإضافة إلى امكانية استخدام الزيوت والدهون المحورة في انتاج كيك متجانس الصفات وعالى الجودة.

9.8. الإستخدامات العملية Practical applications للزيوت والدهون

وجد أن حوالى 80-90 مليون طن من الزيوت والدهون المنتجة سنويا تستخدم اساسا كغذاء للانسان. فدهون الالبان على سبيل المثال إما أن تستخدم فى صورة ألبان مستهلكة أو قد تحول إلى العديد من المنتجات مثل الزبدة والجبن وبعض الأغذية الأخرى فى حين أن الزيوت النباتية والحيوانية تستخدم احيانا وبعد اجراء بعض التعديلات المناسبة كدهون فرد أو دهون طبخ أو زيوت تحمير أو كزيوت سلطة أو لانتاج المرجرين والمايونيز أو تدخل فى انتاج المثلوجات اللبينة . وجزء من الزيوت المنتجة سنويا إما ان توجه لتغذية الحيوانات أو تدخل فى العديد من الصناعات الكيماوية والتي توجه نسبة كبيرة منها لانتاج بعض المركبات النشطة سطحيا ذات الاستخدامات المتعددة. وفيما يلى ملخص موجز لبعض الاستخدامات العملية للزيوت والدهون.

أولا : الزبدة Butter

كما نعلم أن الزبدة عبارة عن مستحلب ماء فى زيت (water-in-oil emulsion(w/o يتكون من 80-82% دهن ، 18-20% وجه مائى يحتوى عادة على الملح المضاف وهى تصنع أساسا من دهن اللبن (3-4% دهن) والتي تتحول أولا إلى كريمة (30-45% دهن) وذلك من خلال الطرد المركزى ثم تتحول إلى زبدة (80-82% دهن) وذلك بعد اجراء بعض العمليات التصنيعية عليها.

وحديثا لوحظ أن استهلاك الزبدة فى تناقص مستمر نظرا لارتفاع اسعارها بالمقارنة البدائل الأخرى المتوافرة الآن وبكثرة فى الاسواق وكذلك نظرا لانخفاض خاصية الفرد spreadability خاصة بعد اخراجها من الثلاجة. كذلك من ضمن

عيوبها أنها غنية في نسبة الدهن وبالتالي تعطى قيمة طاقة عالية كما تتميز باحتوائها على كمية مرتفعة نسبيا من الاحماض الدهنية المشبعة وكذلك الاحماض الدهنية احادية عدم التشبع من النوع الترانس والتي تعتبر غير مرغوبة من الناحية الغذائية. ومن ناحية أخرى تتميز الزبدة بأن لها نكهة مرغوبة نتيجة لاحتوائها على بعض المركبات مثل جاما ، ودلتا لاكتونات وبعض الكيتونات والالدهيدات والاحماض الدهنية قصيرة السلسلة كما أن لها إحساسا معيناً بالفم. هذا وقد أمكن التغلب على بعض من هذه العيوب من خلال احداث بعض التغييرات فى الاساليب التكنولوجية المتبعة أو من خلال تغييرات فى القوانين المنظمة لتداول مثل هذا المنتج وبالتالي أمكن انتاج زبدة ذات محتوى منخفض من الدهن. والمقترحات الحالية لمجموعة من الدول الأوروبية تتطلب اجراء عملية تصنيف لمنتجات الزبدة على النحو التالى:

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1- زبدة | (80-90% دهن) |
| 2- زبدة ¼ دهن | (60-62% دهن) |
| 3- زبدة ½ دهن | (39-41% دهن) |
| 4- منتجات لبنية للفرد | (مستويات دهنية أخرى) |

هذه المنتجات المعدلة أو المحورة سوف تخفض بالطبع من القيمة الطاقية. هذا وقد أمكن أيضا انتاج زبدة معدلة التركيب الكيماوى من دهن اللبن نتيجة لاجداث تغيير فى تركيب الاحماض الدهنية مما أدى إلى زيادة محتواها من الاحماض الدهنية أحادية أو عديدة عدم التشبع. كذلك أصبح من المصرح به فى العديد من البلدان إجراء عملية خلط الزبدة مع بعض الزيوت النباتية بحيث تؤدي عملية الخلط الى خفض محتوى الأحماض الدهنية المشبعة والتي تؤثر بالطبع على السلوك الإتنصهارى وخاصة الفرد. كذلك عند إجراء عملية التجزئة وكما سبق الذكر فى حالة دهن اللبن اللامائى فإننا سوف نتحصل على مكونين إحداهما غنى فى حامض الأستياريك يتميز بالصلابة والآخر غنى فى محتواه من حامض الأوليك وهذه المنتجات يمكن استخدامها بمفردها أو بعد خلطها بهدف زيادة إتساع استخدام دهن الذبدة فى العديد من الأغراض الغذائية.

ثانيا : المرجرين Margarine

اخترع المرجرين بواسطة العالم Mège-Mouries سنة 1869 وينتج الآن على نطاق عالمى بمعدل يصل إلى 9 مليون طن سنويا. وأساسا كان هذا المنتج بديلا رخيصا للزبدة ولكن اصبح الآن له صفات خاصة به ومميزات تفوق ماتتيز به الزبدة. ورغم المحاولات العديدة التى أجريت بهدف إنتاج زبدة مشابهة إلى حد كبير بالمرجرين إلا أن صناع المرجرين يحاولون بصفة مستمرة إنتاج مرجرين له نكهة

الزبدة عند استخدامه في العديد من المنتجات الغذائية. ومن مميزات مرجرين المائدة table margarine أنه يمكن فرده على درجات الحرارة المنخفضة كما يمكن تصنيعه بمحتوى منخفض من الاحماض الدهنية المشبعة وبمحتوى عالي من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع مقارنة بالزبدة. والمقترحات الحالية لدول الاتحاد الاوربي تتطلب اجراء عملية تصنيف لمنتجات المرجرين على النحو التالي:

- 1- مرجرين (80-90% دهن)
- 2- مرجرين 3/4 دهن (60-62% دهن)
- 3- مرجرين 1/2 دهن (39-41% دهن)
- 4- دهون فرد (مستويات أخرى).

وغالبا ما يحتوى المرجرين على مستويات محسوسة من الاحماض الدهنية الترانس والنااتجة من عملية الهدرجة الجزئية على الرغم من توافر العديد من المنتجات التي تحتوى على كميات منخفضة جداً أو لا تحتوى على أحماض الترانس كنتيجة لعملية الاسترة المتبادلة السابق الإشارة إليها.

وبصفة عامة يصنع المرجرين من زيوت ودهون معينة مثل زيت فول الصويا ، الشلجم ، عباد الشمس ، الذرة ، بذور القطن ، زيت النخيل ، زيت نوى النخيل وكذلك زيت جوز الهند. وعادة هذه الزيوت قد تجرى لها بعض العمليات التكنولوجية السابق الإشارة إليها مثل عمليات التجزئة ، الخلط ، الهدرجة و/ أو الاسترة المتبادلة. كذلك قد تستخدم زيوت الاسماك سواء فى صورتها المهدرجة أو غير المهدرجة. ومن المكونات الأخرى التى تدخل فى انتاج المرجرين بعض العوامل النشطة سطحياً، البروتينات ، الملح والماء وكذلك بعض المواد الحافظة ومواد النكهة والفيتامينات. ومن الجدير بالذكر انه فى حالة استخدام زيت الشلجم لإنتاج المرجرين يجب أن يكون محتواه منخفض من حامض الايروسيك حيث أن الحدود المسموح بها لتواجد هذا الحامض أقل من 5% إلا أنه عادة ما يكون تركيز هذا الحامض أقل بكثير من هذا المستوى.

ويصنع المرجرين من خلال عملية تبريد مستحلبات الماء / الزيت (W/O) وذلك باستخدام مبادلات حرارية من النوع scraped wall heat exchangers (السابق الإشارة إليها عند انتاج الدهن اللدائنى) حيث تبدأ بها عملية تكوين النويات nucleation مصحوبة باختزال حجم قطيرات المستحلب. ثم يتبع ذلك مرحلة نضج maturing stage وذلك داخل وحدات التشغيل working units والتي خلالها تصل عملية البلورة إلى مرحلة التوازن ورغم ذلك يلاحظ أن نسبة معتدلة من بلورة الدهن

تتم بعد عملية تعبئة المنتج النهائي. من هنا يتضح أن هناك ثلاثة خطوات أساسية عند انتاج المرجرين يمكن تلخيصها فيما يلي:

1- الاستحلاب Emulsification

2- بلورة الجزء الصلب فى الوجه الدهنى :

. crysallization of the solid part of the fat phase

3- تصلب المستحلب المتبلور plastification of the crystallized emulsion

وتبعا لتركييب الاحماض الدهنية وبالتالي السلوك الانصهارى فإنه يمكن الحصول على العديد من منتجات المرجرين مثل:

أ- المرجرين الطرى soft (tub) margarines

ب- المرجرين اللزج stick (packet) margarines والذى يمكن تقسيمه إلى:

1- مرجرين لزج طرى soft stick margarines يمكن استخدامه كدهون فرد (spreads).

2- مرجرين لزج صلب hard stick margarines يستخدم لأغراض الخبيز (baking products).

وتحتوى هذه النوعية من المرجرين على الكميات المناسبة من الاحماض الدهنية المشبعة وأحادية وعديدة عدم التشبع وكما سبق الذكر قد تحتوى على نسبة جوهريية من الاحماض الدهنية أحادية درجة عدم التشبع فى الصورة الترانس.

و محتوى الدهن الصلب (SFC) فى هذه المنتجات يتراوح بين 30-40% على درجة 5°م لكى تعطى خواص فرد جيدة على درجات حرارة التلاجة أو من 10-20% على درجة 10°م لكى تعطى خواص ثابتة على درجة حرارة الغرفة وأقل من 3% على 35°م بحيث يحدث لها انصهار جيد داخل الفم.

ومن المرغوب فيه أن تكون بلورات المرجرين فى الصورة β وأن تبقى ثابتة على هذه الصورة حيث تتميز هذه البلورات بأنها صغيرة ويمكنها حجز نسبة عالية من الزيت السائل مما يعطى منتجات صلبة لها قوام جيد وإحساس جيد داخل الفم وهذا لن يتحقق إلا باستخدام زيوت لها القدرة على التبلور فى الصورة β مثل زيت بذرة القطن زيت النخيل ، الشحم البقرى ، ودهن الخنزير المعدل وزيوت الاسماك المهدرجة وقد يتم إضافة بعض المركبات مثل مركب ثلاثى استيرات السوربيتان sorbitan tristearate بنسبة 0.3% بهدف تثبيت تحويل الصورة β إلى الصورة β .

ثالثاً: الاستخدامات الغذائية الأخرى Other food uses

خلال عمليات التحمير تعمل الدهون كوسط حرارى وكمصدر للنكهة والقيمة الغذائية والقوام نظراً لأن جزء من الزيت أو الدهن المستخدم فى عملية التحمير يحدث له امتصاص من قبل المادة الغذائية المراد تحميرها. وعادة لا يتم الاحتفاظ بالزيت لفترات طويلة عند استخدامه على نطاق منزلى حيث يتم التخلص منه بعد الاستخدام لفترات محدودة. كذلك لا توجد شروط صارمة تحد من استخدام الزيوت النباتية الشائعة على نطاق واسع. أما على النطاق التجارى فمن الضرورى أن تتميز الزيوت المستخدمة فى عمليات التحمير بالشروط الآتية:

- 1- أن يكون لها ثبات تأكسدى جيد good oxidative stability
- 2- نقطة تدخين عالية high smoke point
- 3- أدنى حد لإغمقاق اللون minimum colour darkening
- 4- توصيل حرارى جيد good heat transfer

وبالنسبة للأغراض المنزلية فمن المرغوب فيه استخدام زيوت للتحمير تكون سائلة على درجة حرارة الغرفة أو حتى على درجات حرارة الثلاجة وبالتالي يمكن صبها بسهولة أما بالنسبة لإغراض التحمير على نطاق تجارى فيجب أن يكون الزيت سهل الصب / الضخ pourable / pumpable . هذا ويتم اختيار نوعية الزيت لهذه الأغراض على أساس:

- أ- الطعم المميز distinctive flavour (زيت الذرة ، زيت الزيتون ، الدهن البقرى).
- ب- الاستخدام فى صورة زيت مكرر refined bland (زيت بذرة القطن ، زيت الفول السودانى ، زيت الشلجم ، أولين النخيل).
- ج- الاستخدام فى صورة زيت مهدرج جزئياً.

أما بالنسبة لزيوت السلطة salad oils فلها نفس الشروط السابق الإشارة إليها ولكن من الضرورى أن يبقى الزيت المستخدم سائلاً تماماً ورائقاً على درجات حرارة الغرفة.

10.8- عوامل الاستحلاب ومواد السطوح ذات الدرجة الغذائية

Food grade surfactants and emulsifiers

يتم إنتاج المواد النشطة سطحياً وكذلك عوامل الاستحلاب الملائمة للاستخدام فى مجال الصناعات الغذائية بمعدل يتراوح من 190000 - 200000 طن سنوياً. ويزداد الطلب على هذه المواد بتطور الأغذية المناسبة وكنتيجة للاحتياج إلى زيادة فترات الصلاحية.

وهذه المواد تعتبر دهون قطبية amphiphilic lipids غالبا ما تكون عبارة عن أسترات جزئية لإحماض دهنية متوسطة أو طويلة السلسلة الكربونية (C₁₂-C₂₂) مع كحول ثلاثي الهيدروكسيل مثل الجليسرول ، البروبيلين جليكول ، السكروز ، السوربيتول / سوربيتان ... الخ. ويعتبر أحادي أسليل الجليسرول monoacyl glycerol هو أكثر المركبات شيوعا (حوالي 70%) وهذه المواد تستخدم أساسا للأغراض الآتية:

أولاً: ثبات الماء في مستحلبات الزيوت كما هو الحال في منتجات المرجرين⁺ ثانياً: تسمح أو تشجع من حدوث تهوية للمستحلبات كما هو الحال عند إنتاج المتلوجات اللبنية.

ثالثاً: زيادة فترة صلاحية بعض المنتجات الغذائية مثل الخبز وبعض منتجات الغلال الأخرى.

وقد تستخدم الفوسفوليبيدات لنفس الأغراض السابقة حيث يتم تحضير أحادي أسليل الجليسرول من خلال عملية التحلل الجليسرولي glycerolysis لمخاليط ثلاثي أسليل الجليسرولات في وجود عامل مساعد قلوي alkaline catalyst على درجة حرارة 180-230°م لمدة ساعة. هذا ومخلوط الدهن مع الجليسرول (30% بالوزن) ممكن أن يعطى خليطاً من أحادي أسليل الجليسرول (حوالي 58%) خصوصاً المشابه في الموقع رقم 1 (1-isomer) ، ثنائي أسليل الجليسرول (حوالي 36%) وثلاثي أسليل الجليسرول (6%). ويمكن استخدام هذا الخليط على هذه الصورة أو قد يتم تعريضه لعملية تقطير جزئية تحت تفريغ عالي بهدف إعطاء منتج أحادي الجليسرول (حوالي 95%). والزيوت التي يمكن استخدامها لإنتاج أحادي أسليل الجليسرول هي دهن الخنزير، الدهن البقري، زيت عباد الشمس، زيت بذرة القطن، زيت فول الصويا، زيت النخيل وزيت نوى النخيل سواء في صورتها المهدرجة أو غير المهدرجة. ويشيع استخدام مركب أحادي استيرات الجليسرول (GMS) glycerol monostearate على نطاق واسع. ولقد أمكن تحسين الصفات المرغوبة لمركبات أحادي أسليل الجليسرولات عند استخدامها في بعض التطبيقات الغذائية وذلك من خلال استئنها acylation لاحد مجاميع الهيدروكسيل الحرة وذلك من خلال التفاعل مع أندريد أحماض الخليك، السكسينيك، ثنائي اسيتايل الطرطريك أو مع بعض الأحماض مثل حامض اللاكتيك وحامض الستريك. وكأحد الأمثلة على الخصائص الخاصة لمثل هذه المركبات هي مركبات الاسيتوجليسيريدات aceto-glycerides والتي تتميز بثباتها

البلورى فى الصورة الفا- α وبمرونتها غير العادية unusual flexibility وخصائصها لتكوين أغشية film forming properties .

11.8 الاستخدامات غير الغذائية للأحماض الدهنية ومشتقاتها

Non-food uses of fatty acids and their derivatives

تتعدد الاستخدامات غير الغذائية للأحماض الدهنية ومشتقاتها. ومعظم هذه المشتقات تتميز بأن لها صفات قطبية amphiphilic properties حيث تتميز بوجود جزء محب للماء وآخر كاره للماء (محب للدهن) وتتفاوت الصفات التى تتميز بها مثل هذه المركبات تفاوتاً كبيراً وتشمل خصائص القدرة على الاستحلاب ، كسر المستحلبات ، خاصية التبليل وتكوين الرغوى والإنتشار والذائبية بالإضافة إلى خاصية كسر الرغوى والخصائص التنظيفية والقدرة على التطهير والتشحيم وغيرها من الخصائص مما يؤدي إلى تعدد الأغراض والاستخدامات لمثل هذه المركبات كمنتجات للمستهلك أو للأغراض الصناعية.

ومن أمثلة هذه المركبات المشتقات النتروجينية فى صورة مشتقات اميدية أو أمينية لبعض الأحماض الدهنية مثل حامض الأوليك وحامض الأيروسيك. هذا بالإضافة إلى بعض المشتقات الكحولية والأحماض ثنائية القاعدة ومركبات الأحماض الدهنية عديدة الإيثوكسيل polyethoxylated fatty acids وكذلك الأحماض ثنائية الجزئ وثلاثية الجزئ dimer , trimer acids وغيرها من المركبات.

هذا ويمكن تلخيص أهم إستخدامات المركبات السابقة فيما يلى:

أولاً: منتجات للمستهلك فى صورة مواد تنظيف (منظفات) ومطهرات وبعض المنتجات الأخرى مثل الصابون ، الشامبو ومعاجين الأسنان وكريمات الحلاقة وبعض المركبات الصيدلانية ومساحيق التجميل.

ثانياً: منتجات للأغراض الصناعية فى صورة مطهرات ومواد تنظيف وكذلك مواد التشحيم والورنيشات بالإضافة إلى العديد من المنتجات الأخرى التى تدخل فى إنتاج الأحبار والجلود والأسمنت والورق وغيرها.

بالإضافة إلى ماسبق نجد أن الزيوت النباتية ومشتقاتها تستخدم للعديد من الأغراض الزراعية حيث يمكن استخدامها لمقاومة حشرات العديد من المحاصيل سواء أثناء النمو أو مع المحصول بعد التخزين. وعادة تباع العديد من المبيدات الحشرية فى صورة معلق مصنوع من زيت الشلجم أو أى زيت نباتى آخر ، مادة مستحلبة

بالإضافة إلى المبيد . كما تستخدم أيضا لمنع انتشار الأتربة في مصانع طحن الغلال. وتقد معظم بالات القش المخزنة في الهواء الطلق من 25 إلى 40% من قيمتها الغذائية أثناء التخزين وهذا الفقد يمكن تقليله من خلال تعفير أو رش هذه البالات باستخدام دهن حيواني منصهر سواء في صورته المهدرجة أو غير المهدرجة وبالتالي تزيد هذه الطبقة الدهنية من القيمة الطاقية للقش المستخدم في تغذية الحيوانات. كما تستخدم أملاح الكالسيوم للأحماض الدهنية خاصة الناتجة من تكرير زيت النخيل كمكون في تغذية الحيوانات خصوصا بعض الثدييات مثل الأبقار والأغنام في مرحلة الحمل حيث أن هذه الأملاح تمر بدون تغيير خلال المعدة الأقل حامضية ولكنها تتحول إلى أحماض حرة في المعدة الرابعة (المعدة الحقيقية للحيوانات المجتررة). وهذه الأحماض الحرة تعتبر مصدرا جيدا للطاقة اللازمة لعمليات الأيض.

12.8 : استخدام الدهون في تغطية المنتجات الغذائية

Use of lipids in coatings for food products

هناك العديد من مواد التغطية المأكلة والتي يمكن استخدامها للعديد من المنتجات الغذائية بهدف تحقيق الأغراض الآتية:

1- منع الجفاف وفقد الرطوبة خاصة في المنتجات الغذائية الطازجة والعديد من المنتجات الأخرى حيث تستخدم في هذه الحالة العديد من الشموع الطبيعية وخصوصا شمع النحل *beewax* هذا بالإضافة إلى استخدام بعض مواد التغطية المصنوعة من الجليسيريدات الأحادية المؤسلة *Acetylated monoglycerides* والتي تقلل من جفاف اللحوم والدواجن ومنتجاتها أثناء التخزين. كما أن بعض مستحلبات الزيت / الماء والتي تتكون من دهن اللحم أو بعض الزيوت النباتية لها القدرة على حماية قطع الدواجن المجمدة وقطعيات لحم الخنزير من الجفاف لفترات طويلة. كما أقترح أيضا استخدام مخاليط الأحماض الدهنية والجليسيريدات الثلاثية المحضرة من دهون اللحم أو زيت الفول السوداني وأحادى وثنائى استيرارات الجليسرول لمنع جفاف الأسماك ولحم الأبقار والخنازير.

2- خلق جو داخلي معدل *modified atmosphere* ممكن أن يؤدي إلى إطالة فترة صلاحية المنتج. فكما نعلم أن الفاكهة الطازجة والخضروات تنفس كأي كائن حي وبالتالي تستهلك خلاياها الأكسجين مع إنتاج غاز ثنائى أكسيد الكربون. وعملية التشميع أو التغطية لثمار الخضار والفاكهة ممكن أن تؤدي إلى خلق جو داخلي معدل بحيث تصبح مكوناته نسبة منخفضة من الأكسجين ونسبة أكبر من

ثانى أكسيد الكربون وذلك بالمقارنة بالثمار غير المعاملة. ولكن إذا ماخفض مستوى الاكسجين بدرجة كبيرة تصبح انسجة الثمار غير هوائية مما يؤدي إلى إنتاج نكهات غير مرغوبة مع حدوث تدهور شديد فى صفاتها. لذلك أستخدم الشمع عديد الاثيلين polyethylene wax وشمع كارنوبا carnauba كحواجز لمنع فقد الرطوبة وبدون خلق الظروف المعدلة الشديدة وهذا راجع إلى النفاذية العالية لهذه الشموع بالنسبة للغازات مقارنة بالراتجات والمواد الأخرى.

3- تأخير الفساد والتدهور: وجد أن الأغذية المستحلبة المكونة من هيدروكسى بروبایل ميثايل السليلوز ، والميثايل سليلوز مع أحماض اللوريك ، البالمتيك ، الاستياريك ، الأراكيدونك تؤخر من فساد وتدهور العديد من ثمار الخضروات والفاكهة أثناء التخزين.

4- تحسين تدلول ومظهر وقوام الخضروات والفاكهة الطازجة. وجد أن استخدام أغذية الدهون يقلل من فرص حدوث الإحتكاك السطحى surface abrasion أثناء عمليات تدلول الفاكهة والخضروات الطازجة وهذه من النقاط المهمة فى تأخير أو تقليل التدهور الناتج من العدوى الناتجة فى الأجزاء المصابة. وبعض الشموع والأغذية الزيتية تحسن من المظهر من خلال اضافة لها لمعان على الخضروات والفاكهة وكذلك منتجات الحلويات. وجد كذلك أن عملية تشميع درنات البطاطس باستخدام بعض الشموع تقلل من فرص التزريع وتخليق الكلوروفيل والسولانين نون للتأثير العكسى على عملية التنفس. مما سبق يتضح أهمية المواد الدهنية كأغذية قابلة للتدلول من حيث مقدرتها على تحسين جودة وظروف تخزين العديد من الأغذية سواء فى صورتها الطازجة أو المجمدة.

13.8 . المراجع

العربية:

- 1- الجندى ، محمد ممتاز (1983) . الغذاء والتغذية ، المجلد الثالث (حفظ الأغذية- التكنولوجيا الحديثة) دار الفكر العربى -القاهرة.
- 2- الجندى ، محمد ممتاز (1987) . الزيوت والدهون والصابون والمنظفات ، دار المعارف -القاهرة.
- 3- الشيخ ، فؤاد عبد العزيز أحمد (1993) . صناعة الزيوت والدهون ، دار النشر للجامعات المصرية القاهرة.
- 4- الوراقى ، أحمد جمال الدين (1995) . تكنولوجيا الزيوت والدهون (الجزء الأول) عمارة شئون المكتبات - جامعة الملك سعود - السعودية.
- 5- الوراقى ، أحمد جمال الدين (1995) . تكنولوجيا الزيوت والدهون (الجزء الثانى) عمارة شئون المكتبات - جامعة الملك سعود - السعودية.
- 6- زويل ، محمد البسيونى (1964) . الزيوت والدهون ، دار المعارف -القاهرة.
- 7- عارف ، حسين (1946) . الصناعات الزراعية ، دار الاعتماد - القاهرة.
- 8- عثمان ، حسين . ، محرم ، يحيى جمال الدين، بكر ، محمد رمضان (1985) . المصادر النباتية الدهنية البروتينية ، جامعة الاسكندرية.
- 9- نيكرسون ، جون . ت. ر. ، روتسيفالى ، لويس ج. ر. (1990). أسس علوم الأغذية، ترجمة أبو العلا ، واصل محمد، بسيونى ، صبحى سالم. الدار العربية للنشر والتوزيع - القاهرة - نيقوسيا.

الأجنبية :

- 1- Abdel Razik, A. M. (1996). Studies on the preparation and evaluation of vegetable oils and fats interesterified by immobilized Lipase and their applications M.Sc. Thesis, Faculty of Agriculture, Alexandria University.
- 2- Allen, J. C. and Hamilton, R. J. (Eds.) (1983). Rancidity in food. Applied Science Publishers, London.
- 3- Applewhite, T.H. (1985). Bailey's industrial oil and fat products Vol.3. John Wiley & Sons, INC.

- 4- Baldwin, E. A. ; Nisperos, M.O; Hagenmaier, R.D. and Baker, R. A. (1997). Use of lipids in coatings for food products. *Food Tech.* 51, 56-63.
- 5- Christie, W. W. (1982). *Lipid analysis*. Pergamon press, Oxford.
- 6- Debrah, K. T. and Ohta, Y. (1997). Aqueous extraction of Coconut oil by an enzyme - Assisted process. *J. Sci Food Agri.* 74, 497-502
- 7- de-Man, J. M. (1980). *Principles of food chemistry* AVI Publishing Company, INC.
- 8- Dundrow, F. A. (1983). Deodorization of edible oil. *J. Am. oil Chem. Soc.* 60, 272-274
- 9- El-Said, S. M. Physico-chemical and technological studies on interesterification of some vegetable oils. Ph. D. Thesis, Faculty of Agriculture, Alexandria University.
- 10- Fennema, O. R. ed. (1985). *Principles of food science. Part 1. Food chemistry*. Marcel Dekker, INC., New York.
- 11- Gunstone, F.D. and Norris, F.A. (1983). *Lipids in foods. Chemistry, biochemistry and Technology*. Pergamon press.
- 12- Gunstone, F.D. (1996). *Fatty acids and lipid chemistry*. Blackie Academic & Professional.
- 13- Lawson, H. (1995). *Food oils and fats. Technology, utilization and nutrition*. Chapman & Hall. London.
- 14- Litchfield, C. (1972). *Analysis of triglycerides*. Academic Press, New York.
- 15- Macrae, A. R. (1983). Lipase catalyzed interesterification of oils and fats. *J. Am. oil. Chem. Soc.* 60, 243A-264A.
- 16- Morris, C. E. (1982). New process tool: supercritical CO₂. *Food eng.* 54, 89-91.
- 17- Nwokolo, E. and Smartt, J. eds (1996) *Food and feed from legumes and oilseeds*. Chapman & Hall, London.
- 18- Patterson, H. B. W. (1980). *Hydrogenation of fats and oils*. Applied Science Publishers, London .

- 19- Puri, P. S. (1980). Winterization of oils and fats. *J. Am. oil Chem. Soc.* 57, 848A-850A.
- 20- Rattray, J. B. M. (1984). Biotechnology and the fats and oils industry. An Overview. *J. Am. oil Chem. Soc.* 61, 1701-1712.
- 21- Rizivi, S. S. H. ; Benado, J. A.; Zollweg, J. A. and Daniels, J. A. (1986). Supercritical fluid extraction: Fundamental principles and modeling methods. *Food Tech.* 40, 55-65.
- 22- Rizivi, S. S. H. , Daniels, J. A. ; Benado, A. L. and Zollweg, J. A. (1986). Supercritical fluid extraction: Operating principles and food applications. *Food Tech.* 40, 57-64.
- 23- Salunkhe, D. K. ; Chavan, J. K. ; Adsule, R. N. and Kadam, S. S. (1992). *World oilseeds: chemistry, technology and Utilization.* Van Nostrand Reinhold, New York.
- 24- Swern, D. ed. (1979). *Bailey's industrial oil and fat products.* Vol. 1. John Wiley & Sons, New York.
- 25- Swern, D. ed. (1982). *Bailey's industrial oil and fat products.* Vol. 2. John Wiley & Sons, New York.
- 26- Swoboda, P. A. T. (1985). Chemistry of refining. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 62, 287-292.
- 27- Tandy, D. C. and Mcpherson, W. J. (1984). Physical refining of edible oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1253-1258.
- 28- Temelli, F. ; Chen, C. S. and Braddock, R. J. (1988). Supercritical fluid extraction in citrus oil processing. *Food Tech.* 42, 145-150.
- 29- Weiss, T. J. (1983). *Food oils and their uses.* Ellis Horwood Limited Publishers.