

## تقنية إنتاج الزيوت والدهون (Processing Technology of Oils and Fats)

تقنية إنتاج الزيوت والدهون عبارة عن مجموعة من العمليات التقنية التي تجرى على بذور أو ثمار النباتات الزيتية والدهون الحيوانية للحصول على زيت أو دهن نقي أو مشتقاته في أفضل صورة وصالحة للاستهلاك.

أهمية تقنية إنتاج الزيوت والدهون:

- 1- للزيوت والدهون استعمالات كثيرة في الغذاء ومنها زيوت الطبخ والسلطة.
- 2- قد تستهلك الزيوت والدهون كغذاء مباشر مثل الزبد، أو تضاف لمنتجات المخازن لتطيرتها، أو تضاف للأغذية لتحسين طعمها ونكهتها.
- 3- سد فجوة الطلب المحلي على الزيوت والدهون المستوردة عن طريق التصنيع المحلي.
- 4- تحويل الثمار والبذور الزيتية والدهون الغير قابلة للاستهلاك بوضعها الأصلي إلى مواد غذائية قابلة للاستهلاك مثل السمن المستخرج من الدهون الحيوانية.
- 5- إيجاد فرص عمل جديدة لأفراد المجتمع.
- 6- فتح فرص استثمارية للقطاع الخاص.

مصادر الزيوت والدهون الغذائية:

- 1- مصادر نباتية: تشتمل على:
  - أ- بذور زيتية: مثل بذور فول الصويا، القطن، السمسم، تباع الشمس، الكتان، الخروع.
  - ب- ثمار زيتية: مثل ثمار الزيتون، جوز الهند، النخيل.
  - ت- أجنة الحبوب: مثل جنين القمح، الذرة، الأرز.
- 2- مصادر حيوانية: وتشتمل:
  - أ- حليب الثدييات (البقر، الإبل، الأغنام)
  - ب- شحوم الحيوانات الأليفة مثل دهن سنام الجمل، كفل الأغنام، أنسجة تخزين الدهون في أحشاء الأبقار، الجاموس والماعز.
- 3- مصادر بحرية: مثل زيت أجسام وأكباد الأسماك مثل الحوت، القرش، السردين.

تخزين البذور: تشتمل على عملية استلام وتخزين البذور.

- 1- استلام البذور: يتم استلام البذور في المصنع وفق شروط مسبقة بين صاحب المصنع والمزارع أو التاجر. شروط: الحد الأدنى لنسبة الزيت في البذور ونسبة الشوائب مثل السيقان والبراعم وبذور الحشائش والنسبة المئوية للبذور التالفة الخ .....
- 2- تخزين البذور: عادة تخزن البذور بكميات كبيرة ولمدة طويلة حتى يمكن تشغيل المصنع على مدار العام. لذلك يجب أن تخزن البذور تحت ظروف مناسبة حفاظا على جودتها. مدة التخزين تختلف حسب الطاقة الإنتاجية للمصنع.

المواد المستعملة في بناء المخازن يمكن أن تكون الخرسانة الأسمنتية أو الألواح المعدنية. وقد تشيد بشكل أفقي ( يناسب الطاقات الكبيرة) أو عمودي (يناسب الطاقات الصغيرة). بعض الشروط الواجب توفرها في المخازن:

- 1- النظافة
2. العزل الجيد
3. التهوية الجيدة

إعداد البذور: تشتمل على المعاملات التي تخضع لها البذور منذ استلامها من قسم التخزين حتى دخولها قسم الاستخلاص. البذور المحضرة بطريقة جيدة تعطي زيوتا ذات جودة ونسبة زيت عالية. هذه المعاملات تشتمل على: التنظيف، إزالة القشرة، الطحن والمعاملة الحرارية.

- 1- التنظيف: يجب إزالة المواد الغريبة المصاحبة للبذور الزيتية، مثل التراب (الرمل)، الأحجار، قطع الحديد أو المعادن، البذور المصابة والمكسورة (البذور المعطوبة)... الخ. أهمية هذه العملية: أ- تحسين نوعية الزيت المنتج، ب- حماية الأجهزة المستعملة من العطل. يتم إزالة هذه المواد الغريبة بواسطة مناخل وهزازات وتيار هواء ومغناطيس.
- 2- إزالة القشور: بعض البذور لا تحتوى على قشرة والبعض يحتوى على قشرة سميكة أو ملتصقة بشدة بالبذرة. وتتم إزالة القشور: بواسطة أجهزة السحق (الفول السوداني) أو الطواحن القرصية أو قذف البذور بسرعة (25م/ث) فتفتجر البذرة من شدة الصدمة (بذور زهرة الشمس)، تكسر حبوب فول الصويا ثم تغربل. بذور اللفت، الكتان، السمسم لا تحتاج إلى تقشير.
- الثمار الزيتية: مثل ثمار النخيل تحتاج إلى عملية تكسير لتحرير اللب ويتم تحرير اللب بواسطة قذف الثمرة داخل أسطوانة دوارة ثم يتم فصل القشرة عن اللب بطريقتين: 1- طريقة جافة: سير هزاز اللب الأملس ينزلق إلى أسفل أما القشرة فتبقى على السير. 2- الطريقة الرطبة: تعتمد على مبدأ اختلاف الكثافة في محلول ملحي فاللب يرسب والقشرة تطفو.
- 3- الطحن (الهرس): الزيت يكون داخل الخلايا الزيتية في البذور، لإخراج هذا الزيت يجب هرس (تكسير) الخلايا لتحرير الزيت من داخلها. كلما تم تفتيت البذور الزيتية إلى أجزاء صغيرة كان استخلاص الزيت سهلاً والزيت المستخلص أكثر. تتم العملية بواسطة المطاحن.

- 4- المعاملة الحرارية: بعض البذور الزيتية تحتاج إلى إجراء معاملة حرارية قبل عملية استخلاص الزيت، وتتم المعاملة الحرارية بواسطة البخار والهدف منها:
  - 1- تمزيق جدار الخلايا الزيتية يؤدي إلى سهولة استخلاص الزيت.
  - 2- خفض لزوجة الزيت وبالتالي يسهل استخلائه.
  - 3- دنثرة البروتين تؤدي إلى تقليل خروج المواد البروتينية مع الزيت أثناء عملية الاستخلاص.
  - 4- تثبيط نشاط الإنزيمات التي تسبب تحلل الزيت أو التي تسبب أكسدته.
  - 5- تقليل الحمل الميكروبي.
  - 6- التخلص من المواد السامة (جوسيبول Gossypol) التي قد توجد في بذور القطن أو فول الصويا.

#### استخلاص الزيت:

يجب مراعاة الاعتبارات التالية عند اختيار طريقة الاستخلاص:

- 1- قدرة الطريقة على استخلاص أكبر نسبة ممكنة من الزيت دون حدوث أضرار بصفاته مع الحفاظ على جودة الزيت.
- 2- أن تكون نسبة الزيت المتبقي في المادة الصلبة (الكسب) بعد الاستخلاص أقل نسبة ممكنة، لأن الكسب له قيمة غذائية عالية سواء استعمل في غذاء الإنسان أو علف الحيوان.
- 3- أن تكون الطريقة اقتصادية.

#### طرق استخلاص الزيت:

1. الصهر أو السلي بالحرارة (Rendering): يستخدم للأنسجة الحيوانية حيث تصهر حرارياً عن طريق التسخين الجاف بدون وجود الماء أو الرطب بوجود الماء لفصل الدهون عن البروتين والمركبات الأخرى.
2. الاستخلاص بالضغط الميكانيكي (الكبس) (Mechanical press): يناسب الثمار الزيتية حيث يستخلص الزيت من الرقائق المطبوخة بواسطة الضغط الميكانيكي، هناك طريقتين: 1. الطريقة الغير مستمرة: حيث توضع الثمار المطحونة في أكياس من الشاش، ثم توضع فوق بعضها، ثم يتم ضغطها بمقدار (250-500) كغم/سم<sup>2</sup> يجمع الزيت المنفصل في أحواض، ثم ترفع الأكياس وتفرغ من الكسب (المواد المتبقية) وتجفف وتطحن ثم تعاد العملية مرة أخرى. هذه العملية مكلفة وتحتاج إلى عمالة كثيرة وكذلك نسبة الزيت المستخلص تكون قليلة، لذلك قل استعمال هذه الطريقة على نطاق تجاري.
2. الطريقة المستمرة: يستخلص الزيت من الثمار المطبوخة بواسطة الآلات الحلزونية ومقدار الضغط (2) طن/سم<sup>2</sup>. تستعمل بشكل كبير في الأغراض التجارية.

عيوب طريقة الاستخلاص بواسطة الضغط:

- 1- ارتفاع نسبة الزيت المتبقي في الكسب (4-6%)، وهذا يعتبر غير مقبول بسبب:
  - a. اقتصاديا نظرا لارتفاع سعر الزيت بالمقارنة مع سعر الكسب
  - b. الكسب يضاف إلى عليقة الحيوان فيفضل أن لا يحتوى على نسبة زيت كبيرة.
- 2- استخلاص الماء (تكون مستحلب)
- 3- ارتفاع تكاليف العمالة والإنتاج.
- 4- محدوديتها - تناسب فقط الثمار الزيتية.

3. الاستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction: يناسب البذور الزيتية.

طريقة الاستخلاص بواسطة المذيبات تستعمل على نطاق واسع لأنها تزيد من الريع الناتج. حيث أن نسبة الزيت المتبقي في الكسب أقل من (1%). المذيبات المستعملة: الهكسان (Hexan) والايثير إيثيل (Diethyl ether) والكلوروفوم (Chloroform). شروط اختيار المذيب:

- 1- قدرته على إذابة المادة المراد استخلاصها.
- 2- تكون درجة غليانه منخفضة حتى يتم التخلص منه بسهولة أثناء عملية التقطير.
- 3- لا يكون سام.
- 4- لا يكون قابل للاشتعال ولا يسبب تآكل أجهزة الاستخلاص.
- 5- يكون منخفض اللزوجة حتى يتم ضخه بسهولة.
- 6- يكون متوفر ورخيص.

يستعمل المذيب بنسبة 1: 2.

طرق الاستخلاص بواسطة المذيبات:

1. طريقة التغطيس (الغمر): حيث يتم وضع المادة المحتوية على زيت مع المذيب في جهاز خاص بحيث يكون هناك تلامس جيد، ثم يتم مزج الخليط، فيتكون محلولاً زيتياً يسمى ميسلا Miscella. ميسلا ← ترشيح ← زيت + المذيب ← تقطير ← زيت ← المذيب  
الكسب (المواد الصلبة) يزال منها المذيب بواسطة أجهزة التحميص

2. طريقة الترشيح: حيث يمرر المذيب (عدة مرات) فوق طبقة من المادة الزيتية ذات سمك معين، فيحمل المذيب معه كل مرة جزء من الزيت، ثم يتم التخلص من المذيب بواسطة عملية التقطير.

الدهن أو الزيت المتحصل عليها بعد عملية الاستخلاص يسمى الدهن أو الزيت الخام (Crude Oil). الزيت الخام يحتوى على (95%) كليسريدات ثلاثية والباقي (5%) هي مركبات دهنية طبيعية غير الكليسريدات الثلاثية مثل:

1. الكليسريدات الأحادية والثنائية
2. الأحماض الدهنية الحرة
3. الفوسفوليبيدات
4. الشموع (الصمغ)
5. بروتينات
6. هيدروكربونات
7. أستروولات
8. صبغات (كاروتينات والكروفييل)
9. الفيتامينات الذائبة في الدهون
10. عناصر معدنية (الحديد والنحاس)

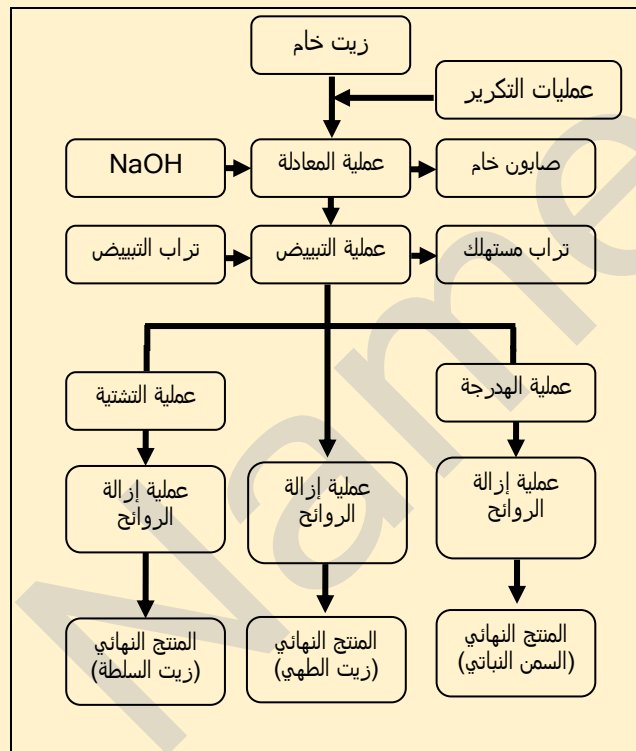
هذه المركبات يمكن إزالتها خلال خطوات تقنية متلاحقة، ليست جميع المركبات الغير كليسريدية تعتبر مواد غير مرغوبة: مثال (Vit E) يعتبر مضاد للأكسدة. لذلك تجرى عمليات التنقية بطريقة تحافظ على كميات هذه المركبات.

## عمليات التكرير (Refining)

يتم جلب الزيوت النباتية الخام بواسطة ناقلات تصل إلى الموانئ ثم يتم تفريغها بواسطة الضخ إلى خزانات أقيمت خصيصاً لاستقبال وتخزين الزيوت الخام.

هي عبارة عن مجموعة من العمليات التقنية التي تجرى بهدف تحويل الزيت الخام (Crude Oil) لزيت صالح للاستهلاك (للأكل) (Edible Oil) بإزالة الشوائب والمواد الغير مرغوبة وتشتمل على بعض أو كل العمليات التالية:

- 1- عملية إزالة الصمغ (Degumming)
- 2- عملية المعادلة (Neutralization)
- 3- عملية التبييض (Bleaching)
- 4- عملية إزالة الرائحة (Deodorization)



العملية	الطريقة	المركبات المزالة أو المختزلة
إزالة الصمغ	حامض الفسفوريك أو حمض الستريك والماء (70-80م°)	الفوسفوليبيدات، الصبغات، الكربوهيدرات، البروتينات، معادن الأثار
المعادلة	محلول هيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية) أو أي محلول قاعدي	الأحماض الدهنية الحرة، الفوسفوليبيدات، الصبغات، معادن الأثار، المواد الذائبة في الماء
الغسيل	الماء (مرة أو مرتين)	الصابون
التجفيف		الماء
إزالة الشموع	ماء وكبريتات لوريل الصوديوم (5م° عدة ساعات)	الشمع
التبييض	تراب التبييض	الصبغات، نواتج الأكسدة، معادن الأثار، آثار الصابون
الترشيح		تراب التبييض المستهلك

إزالة الرائحة	بخار الماء تحت تفريغ (200-°م) عند 3-10 ملم زئبق	الأحماض الدهنية الحرة، نواتج الأكسدة
---------------	---	--------------------------------------

## 1. عملية إزالة الصمغ (Degumming):

تجرى هذه العملية على الزيت الخام من أجل إزالة المواد الصمغية مثل الشمع والفسفوليبيدات (الليسيثين) والذي قد تصل نسبة (2-3%)، ومن المواد التي يمكن إزالتها أثناء إجراء هذه العملية البروتينات. يضاف الماء الساخن إلى الزيت الخام بنسبة (1-3%) ثم يقلب الخليط (15 دقيقة) حتى يصبح متجانسا ثم ترفع درجة الحرارة حتى تصل إلى (76-82°م) لمدة (1-1.5 ساعة) ثم يضخ الخليط إلى جهاز طرد مركزي ليتم فصل الزيت عن المواد الشمعية: تتكون طبقتين:

- 1- الطبقة الشمعية: تحتوى على (30-35%) رطوبة و(70-80%) من الفوسفوليبيدات، تجفف هذه المواد من الماء ثم تعبأ وتباع.
- 2- الطبقة الزيتية: تتكون من الزيت منزوع الشمع وكمية قليلة من الرطوبة.

إذا كان الزيت سوف يكرر مباشرة لا يلزم إزالة الرطوبة.

أما إذا كان الزيت سوف يخزن ويشحن فإنه يمرر خلال مجفف تحت تفريغ لإزالة الرطوبة. الغرض من هذه العملية:

- 1- تسهل التعامل مع الزيت أثناء إجراء عملية التكرير.
- 2- تقليل الفاقد من عملية التكرير (بسبب أن معظم المواد التي يتم إزالتها بهذه العملية هي عبارة عن مستحلبات).
- 3- تحسين جودة الزيت وصفة الحفظ.
- 4- قيمة اقتصادية لبعض المواد الشمعية خاصة الليسيثين حيث يستعمل كمواد استحلاب.

## 2. عملية المعادلة (Neutralization):

هي إزالة المواد الدهنية الغير كليسيريدية الموجودة في الزيت الخام بواسطة محاليل مائية قلوية قوية لكي ينتج زيت ذو جودة عالية وصفة حفظ عالية. المواد التي يتم إزالتها هي:

1. الأحماض الدهنية الحرة
2. الفوسفوليبيدات
3. صبغات (كاروتين وكلوروفيل)
4. الشموع
5. بروتينات
6. هيدروكربونات
7. عناصر معدنية (الحديد والنحاس)

يجب مراعاة تقليل الفاقد من المركبات التالية:

- 1- الكليسيريدات الثلاثية
- 2- مضادات الأكسدة الطبيعية.

ويمكن إجرائها بطريقتين:

### 1- طريقة المعادلة بمحلول قلوي:

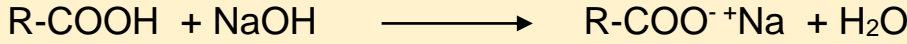
يستعمل محلول قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز (10-30%) وتقل هذه النسبة إلى (12-14%) في حالة الزيوت مرتفعة الجودة، وتستخدم مصانع التكرير أقل تركيز ممكن من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لتقليل الفاقد مع الحصول على اللون المرغوب.

ويجب قبل إجراء المعادلة بالقلوي تقدير كمية الأحماض الدهنية الحرة والتي على أساسها تضاف كمية مكافئة من القلوي مع زيادة بسيطة لضمان التخلص من كل الحموضة الموجودة بأقل فاقد من الزيوت.

يضاف المحلول القلوي إلى الزيت عند درجة حرارة (32-38°م) ثم يقلب الخليط باستمرار. يسخن الخليط إلى (75-82°م) حتى يساعد على تكون الصابون وحدوث فصل أكبر للصابون عن الزيت. يتم فصل الصابون بواسطة عملية الطرد المركزي. يفصل الصابون المتبقي بواسطة إضافة ماء ساخن (82°م) بنسبة (10-15%) ثم تتم عملية الفصل بواسطة الطرد المركزي.

المواد المزالة وكيفية إزالتها:

1. الأحماض الدهنية الحرة: يحدث اتحاد بين (NaOH) والأحماض الدهنية الحرة الموجودة بالزيت ويتكون صابون لا يذوب في الزيت



عند استخدام كميات كبيرة من (NaOH) مع الحرارة والزمن، فإن هذا سوف يؤدي إلى تصبن الزيوت المتعادلة وهذا يؤدي إلى زيادة الفاقد.

2. الفوسفوليبيدات والمواد البروتينية: تكون ذائبة في الزيت فقط في الحالة الجافة ولكن عندما يتم تميئها بواسطة محلول التكرير فإنها تنفصل لتكون معقد غير ذائب في الزيت.

3. صبغات (كاروتينات والكلوروفيل): قد تتحلل بواسطة المحلول القلوي فتصبح ذائبة في الماء.

4. الشموع والهيدروكربونات تحتبس داخل المواد البروتينية المدنترة.

5- العناصر المعدنية (الحديد والنحاس) والمواد غير الذائبة في الزيت تزال بواسطة الماء.

يفضل أن تكون مواصفات الزيت بعد عملية المعادلة على النحو التالي:

- 1- لا تزيد نسبة الأحماض الدهنية الحرة عن (0.1%).
- 2- لا تزيد نسبة الفوسفوليبيدات عن (10-20) جزء في المليون
- 3- لا تزيد نسبة الصابون عن (50-60) جزء في المليون.
- 4- لا تزيد نسبة الماء عن (0.1%).

عادة الشحوم الحيوانية لا يجرى لها عملية المعادلة.

2- طريقة المعادلة بالبخار (الطبيعي): تناسب هذه الطريقة الزيوت الغذائية التي تحتوي على كمية منخفضة من الفوسفوليبيدات وكمية من الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة مثل زيت النخيل وزيت جوز الهند. ممكن استرجاع الأحماض الدهنية من نواتج التقطير، يتم نزع مركبات الرائحة من الزيت. ومن عيوبها محدوديتها (تناسب الزيوت ذات الأحماض الدهنية المنخفضة الوزن الجزيئي) ويجب نزع المواد الشمعية بالكامل.

3. عملية التبييض (Bleaching):

يتم في هذه المرحلة إزالة الصبغات الذائبة في الزيت مثل الكاروتين والكلوروفيل فيكتسب الزيت النباتي بعدها اللون الخفيف الشفاف. تعتمد طرق التبييض للزيوت والدهون الغذائية على إدمصاص الصبغات بواسطة مواد ذات قدرة عالية على الإدمصاص (الارتباط مع الصبغات). من أهم مواد الإدمصاص المستخدمة:

1- مسحوق التبييض (Fuller's earth) وقد يتكون من

أ. سليكات الألومنيوم المتميئة (Hydrated aluminum silica)

ب. سليكا الجل (Silica gel)

2- التراب المحمض (Acidic earth) بحمض الهيدروكلوريك أو حمض الكبريت

3- الكربون المنشط (Activated carbon)

كمية مسحوق التبييض المضافة عادة تكون بنسبة (1-2%) من وزن الزيت المعادل، وفي حالة الزيت جيد الاستخلاص والمعادلة تصبح الكمية (0.3-0.5%). تعتمد كمية مادة التبييض المضافة على:

1. الوصول برقم البيروكسيد إلى قيمة الصفر (إزالة جميع مركبات الأوكسدة الأولية والثانوية).
2. إزالة مركبات الصبغة
3. كمية الفوسفوليبيدات
4. كمية الحديد
5. نوعية الزيت

المركبات التي يتم إزالتها أثناء إجراء عملية التبييض

1. مركبات الصبغة مثل الكاروتين والكلوروفيل
2. مركبات الأكسدة الأولية (Peroxides) تراب التبييض له القدرة على تحفيز تكسير الهيدروبيروكسيدات إلى مركبات الأكسدة الثانوية ثم يتم إزالتها بواسطة عملية الأدمصاص بواسطة تراب التبييض. تقاس نسبة الهيدروبيروكسيدات بواسطة رقم البيروكسيد، يجب أن يكون رقم البيروكسيد بعد إجراء عملية التبييض يساوى صفر، بسبب زيادة درجة ثبات نكهة الزيت أثناء التخزين.
3. مركبات الأكسدة الثانوية: لزيادة درجة ثبات جودة الزيت أثناء التخزين.
4. الفوسفوليبيدات يتم في هذه المرحلة إزالة الفوسفوليبيدات الغير قابلة للذوبان في الماء والتي تقاوم الإزالة أثناء عملية إزالة الصمغ والمعادلة بالقلوي. بسبب:
  - أ- تسمم العامل المساعد المستعمل في عملية الهدرجة.
  - ب- تردي نكهة الزيت أثناء التخزين.
  - ت- تعقيم لون الزيت بعد نزع الرائحة.
5. الصابون وهي المادة المتصبنه المتبقية بعد عملية المعادلة بالقلوي والغسيل. يسبب وجودها في الزيت إلى:
  - أ- تسمم العامل المساعد المستخدم في عملية الهدرجة.
  - ب- تؤثر على درجة ثبات نكهة الزيت أثناء التخزين.
6. ايونات المعادن الثقيلة مثل الحديد والنحاس: بسبب أنها تعمل كمواد محفزة للأكسدة حتى بكمية ضئيلة (0.1) جزء في المليون، وهذا يؤدي إلى تردي النكهة.
7. الأحماض الدهنية الحرة
8. التوكوفيرولات: وهي مواد مضادة للأكسدة، لذا يفضل وجودها في الزيت.

مواصفات الزيت بعد إتمام عملية التبييض:

- 1- رقم البيروكسيد يساوى صفر
- 2- الفوسفوليبيدات تكون أقل من (5) جزء في المليون
- 3- الحديد أقل من (0.1) جزء في المليون
- 4- الأحماض الدهنية الحرة (0.3%) في الزيوت النباتية و(1%) في الشحوم الحيوانية.

4- عملية إزالة الرائحة (Deodorization):

يتم خلالها معاملة الزيت بواسطة البخار وبمعزل عن الهواء للتخلص من المواد المتطايرة والتي تسبب رائحة أو نكهة غير مرغوبة في الزيت. هذه المركبات هي مركبات الأكسدة الثانوية مثل الالدهيدات، الكيتونات، الكحولات، والهيدروكربونات) والأحماض الدهنية الحرة قصيرة السلسلة. تتم العملية بواسطة تقطير هذه المركبات بإمرار تيار من بخار الماء (230م°) تحت ضغط منخفض (2-10ملم زئبق)، تحت هذه الظروف فإن مركبات النكهة تكون متطايرة ولذلك يتم إزالتها. أي أن الفروق في درجة التطاير بين مركبات النكهة الغير مرغوبة والكلسريدات الثلاثية تستغل للتخلص من مركبات النكهة. الغرض من استخدام التفريغ:

- 1- تجنب حدوث الأكسدة الهوائية وتقليل التحلل المائي للزيت، وخفض نسبة الأحماض الدهنية والحرة.
- 2- سهولة نزع مركبات النكهة
- 3- زيادة كفاءة استعمال البخار.

المواد التي يتم إزالتها:

1. مركبات النكهة
2. الصبغات
3. الأحماض الدهنية الحرة
4. البيروكسيدات

## كيمياء عملية الهدرجة والأسترة المتبادلة للزيوت والدهون

### (Chemistry of Hydrogenation and Interesterification of Fats and Oils)

كل نوع من الزيوت أو الدهون يتميز بنمط تركيبى معين للأحماض الدهنية، وهذا التركيب يحدد الصفات الطبيعية والكيميائية للزيت أو الدهن. فمثلا الدهون التي تحتوى على نسبة عالية من الأحماض الدهنية المشبعة تكون صلبة عند درجة الغرفة، بينما الزيوت التي تحتوى على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة تكون سائلة عند درجة حرارة الغرفة. الزيوت النباتية عامة لا تستطيع سد الطلب المتزايد بخصوص إعداد وإنتاج المنتجات الغذائية. حيث يتطلب الأمر استخدام دهون تتميز بمدى واسع من التركيب البلوري (القوام) ودرجة الانصهار. ولقد أدى ذلك إلى إجراء عمليات تحويل مختلفة للزيوت والدهون بغرض تطويعها (ملاءمتها) لمختلف التطبيقات.

طرق عمليات التحويل المختلفة للزيوت والدهون:

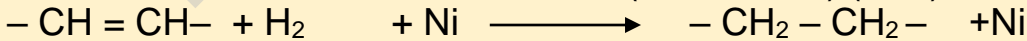
#### 1- الهدرجة الجزئية (Partial Hydrogenation)

هي عملية إضافة غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) مباشرة إلى ذرات الكربون المشتركة في الرابطة الزوجية بالحمض الدهني الغير مشبع للزيت أو الدهن في وجود عامل مساعد (عادة النيكل) وتحت ظروف معينة (درجة حرارة عالية، ضغط عالي) فيتحول الحمض الدهني الغير مشبع إلى حمض دهني مشبع. تحت هذه الظروف يتم إضافة الهيدروجين إلى الروابط الزوجية في الزيت لكي يتم الحصول على منتجات ذات صفات معينة. ومن غير المرغوب عمل هدرجة كاملة وإلا أصبح القوام صلبا جدا ولا يسهل هضمه وامتصاصه بالجسم. وفي مجال تقنية الزيوت والدهون تجرى عملية الهدرجة الجزئية بشكل واسع للحصول على دهن لين (ينصهر عند درجة حرارة الجسم ويذوب في الفم) يشبه في قوامه السمن الطبيعي.

**العامل المساعد (المحفز):** هو مادة تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي بدون التأثير على طاقة التفاعل ولا يستهلك في التفاعل. تفاعل الزيت مع الهيدروجين يكون بطيء جدا في غياب العامل المساعد، ولذا فإن وجوده يسرع من التفاعل ويزيد من كمية المادة الناتجة.

#### أهمية عملية الهدرجة:

1. تحويل الزيت السائل إلى دهن لين (زيادة نقطة الانصهار) لأنتاج السمن والزبد النباتي، ولذا يمكن استعماله في عدد من المنتجات الغذائية. وهذا يرجع إلى زيادة نسبة الأحماض الدهنية المشبعة و/أو الأحماض الدهنية الغير مشبعة من الصورة ترانس.
  2. زيادة درجة ثبات الزيت ضد عملية الأكسدة أو التزنخ. بسبب انخفاض المحتوى من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع والتحول من الصورة سيس إلى ترانس للأحماض الدهنية الغير مشبعة.
  3. تحسين اللون، بسبب انخفاض نسبة الأحماض الدهنية الغير مشبعة.
- يحدث اتحاد لغاز الهيدروجين مع ذرات الكربون المشتركة في تكوين الروابط الزوجية تحت الظروف التالية:
- 1- درجة الحرارة عالية (140-200م°) 2- ضغط مرتفع (50-60) ضغط جوى
  - 3- وجود العامل المساعد (النيكل) (0.05 - 0.2%) من وزن الزيت

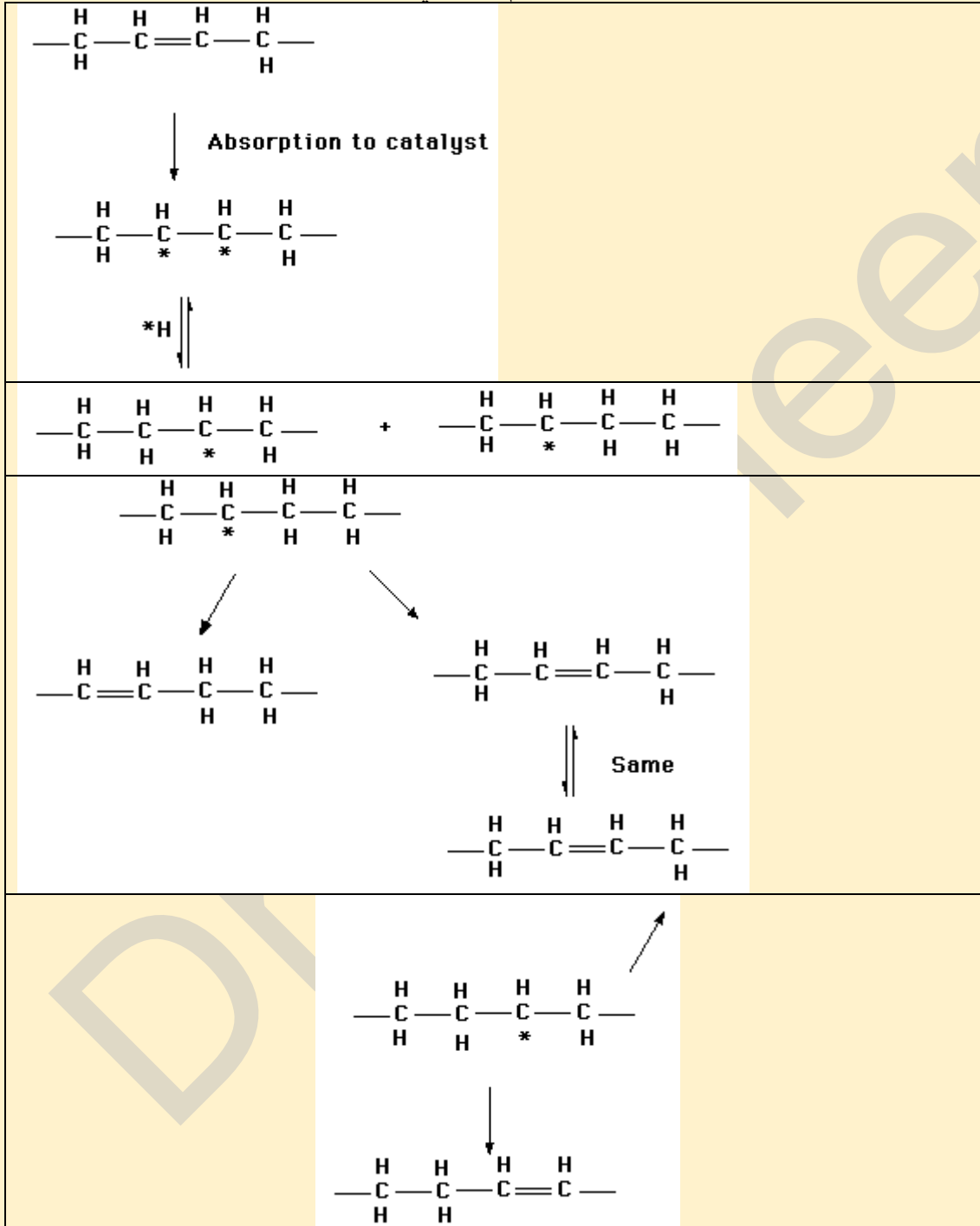


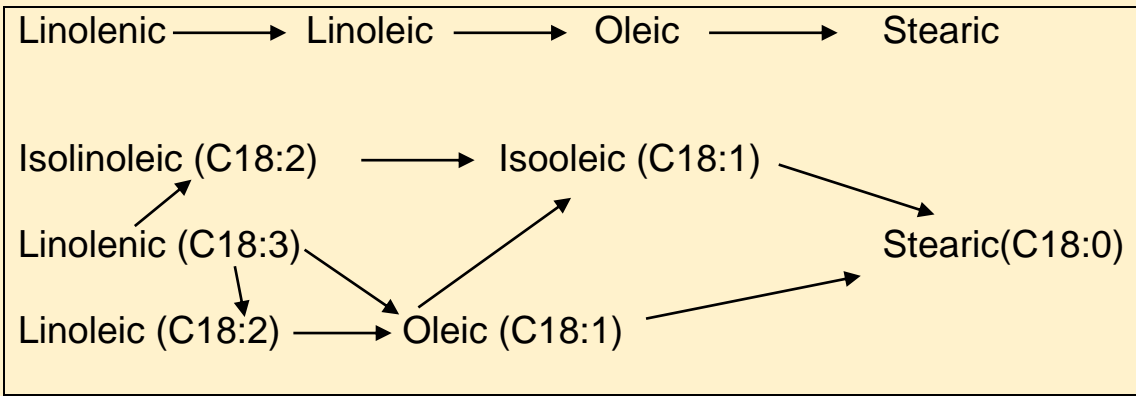
الخطوات التالية توضح ميكانيكية تفاعل عملية الهدرجة:

1. تمتص الروابط الزوجية على سطح العامل المساعد
  2. تنتقل ذرة الهيدروجين من سطح العامل المساعد إلى إحدى ذرات الكربون المشتركة في تكوين الرابطة الزوجية. وترتبط ذرة الكربون الأخرى مع سطح العامل المساعد
  3. تنتقل ذرة هيدروجين إلى ذرة الكربون الأخرى المشتركة في تكوين الرابطة الزوجية. فيحدث التشبع للرابطة الزوجية.
- التفاعل الأول عكسي، ولذا فإن ذرة الهيدروجين يمكن أن ترتبط مرة أخرى مع سطح العامل المساعد.



التمائل الهندسي من نوع سيس (Cis) وترانس (Trans)، يمكن أن يحدث عند دوران ذرات الهيدروجين حول الرابطة الزوجية (C=C).  
 أنتقال موضع الرابطة الزوجية ممكن أن يحدث إذا أستمتر التفاعل العكسي إلى مجموعة الميثيلين المجاورة للرابطة الزوجية.  
 من السهل التحكم في عملية الهدرجة، ولذا من الممكن إيقاف العملية عند أي نقطة. من أجل إنتاج زيوت مهدرجة مناسبة لعدد من الأغراض يجب أن يكون هناك تحكم دقيق في ظروف عملية التفاعل.





### العوامل المحددة لمعدل سرعة عملية الهدرجة:

1. درجة الحرارة: يزداد معدل سرعة التفاعل بارتفاع درجة الحرارة وعادة تستعمل درجة الحرارة (121 – 177م°) وقد تستعمل درجة الحرارة (260م°) لتقليل الوقت.
2. الضغط (تركيز الهيدروجين): يزداد معدل سرعة التفاعل بزيادة تركيز  $H_2$ .
3. تركيز العامل المساعد: زيادة كمية العامل المساعد تؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل.
4. درجة التقليب: تزداد سرعة التفاعل بزيادة سرعة التقليب وذلك لأن زيادة سرعة التقليب تؤدي إلى زيادة تلامس الهيدروجين مع الزيت.
5. طبيعة الزيت المستخدم:

- أ. درجة عدم التشبع: كلما زادت درجة عدم التشبع للأحماض الدهنية كلما زادت قدرة على التفاعل مع الهيدروجين. ولذا فإن حمض اللينوليك يتفاعل مع الهيدروجين بسرعة تصل إلى ضعف سرعة تفاعل حمض اللينوليك. وكذلك فإن حمض اللينوليك المشابه يكون أقل تفاعلاً مع الهيدروجين بالمقارنة بحمض اللينوليك العادي. ويعزى الاختلاف في سرعة هدرجة الأحماض الدهنية إلى وجود مجموعة الميثيلين النشطة بين الروابط الزوجية، ولذا فإن حمض اللينوليك الذي يحتوي على مجموعتين ميثيلين نشطتين بين الروابط الزوجية أسرع من حمض اللينوليك الذي يحتوي على مجموعة ميثيلين واحدة فقط. وسبب قلة نشاط حمض اللينوليك المشابه ترجع إلى احتوائه على رابطتين زوجيتين متباعدين في الموضع (9 : 10) و(15 : 16) أي لا يحتوي على مجموعة ميثيلين.
- ب. طول السلسلة الكربونية للحمض الدهني: كلما زاد عدد ذرات الكربون (زاد الوزن الجزيء) كلما قلت سرعة تفاعل الهدرجة.
- ج. وضع الروابط الزوجية: كلما قربت الروابط الزوجية من مجموعة الكربوكسيل كلما كان التفاعل أبطأ. مثال الرابطتين الزوجيتين الطرفيتين حمض اللينوليك تتفاعلان مع الهيدروجين أولاً.
- د. نوع الجليسيريدات: الجليسيريدات التي تحتوي على ثلاث أحماض دهنية غير مشبعة تتفاعل مع الهيدروجين بدرجة أسرع من الجليسيريدات التي تحتوي على حمضين دهنيين غير مشبعين وهذه أسرع من الجليسيريدات التي تحتوي على حمض دهني غير مشبع.

### مواصفات الزيت المراد هدرجه:

1. يجب أن يكون الزيت مكرر.
2. يكون الزيت منزوع اللون (مبيض).
3. منخفض المحتوى من الصابون (لا تزيد نسبة الصابون عن 50 جزء في المليون).
4. أن لا تزيد نسبة الفوسفوليبيدات عن (5) جزء في المليون.
5. أن يكون الزيت جاف.
6. أن يكون منخفض المحتوى من الأحماض الدهنية الحرة.

### مواصفات العامل المساعد:

1. يكون جاف.
2. يكون خالي من ثاني أكسيد الكربون والأمونيا.

## مواصفات غاز الهيدروجين:

- يتم الحصول على غاز الهيدروجين عن طريق عملية التحليل الكهربائي للماء (Electrolysis of Water)
1. يكون جاف.
  2. يكون عالي النقاوة.

## العوامل التي تؤثر على كفاءة عملية الهدرجة:

1. الفوسفوليبيدات
2. الصابون
3. أيونات المعادن الثقيلة
4. الماء
5. الكبريت
6. الأحماض الدهنية الحرة

## تأثير عملية الهدرجة على صفات الزيت الطبيعية:

درجة الحرارة	إنتاج المتماثلات (Isomerization)
13.4 °C	Δ 9 cis
44 °C	Δ 9 trans
9.8 °C	Δ 12 cis
40 °C	Δ 12 Trans
	انخفاض في شدة اللون
	انخفاض كمية فيتامين A
	زيادة درجة الثبات ضد عملية الأكسدة
	إنتاج مركبات رائحة
	انخفاض القيمة الغذائية للأحماض الدهنية
	انخفاض الرقم اليودي
	انخفاض معامل الانكسار
	زيادة درجة الانصهار
	رقم التصبن ورقم الهيدروكسيل ورقم الحموضة لا تتغير قبل وبعد الهدرجة

الهدرجة الكاملة تؤدي إلى تكوين دهون مرتفعة جدا في نقطة الانصهار (الروابط الزوجية تفقد كليا) ويكون المنتج النهائي صلب عند درجة حرارة الغرفة وهذه العملية غير مرغوبة. الهدرجة الجزئية تجري على معظم الزيوت النباتية.

## يمكن الحكم على تقدم عملية الهدرجة من خلال القياسات التالية:

1. كمية الهيدروجين المستهلك أثناء التفاعل
2. الرقم اليودي (Iodine number)
3. معامل الانكسار (Refractive index)
4. نقطة الانصهار (Melting point)
5. معامل الدهن الصلب (Solid Fat Index) باستخدام أجهزة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) Nuclear Magnetic Resonance – هي نسبة الدهن الصلب إلى نسبة الدهن السائل عند درجة حرارة معينة.
6. التحليل الكروماتوجرافي لاسترات الميثايل.

## المشاكل الصحية لعملية الهدرجة تتمثل في الآتي:

1. صعوبة التخلص تماما من العامل المساعد (النيكل)، وبالتالي تواجد آثار منه في الزيت أو الدهن المهرج يكون لها تأثيرات تراكمية سلبية على صحة الإنسان في المدى الطويل.
2. زيادة نسبة الأحماض الدهنية في صورة ترانس (Trans) حيث تقوم عملية الهدرجة بتحويل الصورة سيس (Cis) الطبيعية إلى الصورة ترانس. حيث أن الأحماض الدهنية في صورة ترانس تزيد من

نسبة كلولستيرول البروتينات الشحمية منخفضة الكثافة (الكولسترول الضار) (Low Density Lipoprotein Cholesterol - LDL) وتخفض من نسبة كلولستيرول البروتينات الشحمية عالية الكثافة (الكولسترول النافع) (High Density Lipoprotein Cholesterol - HDL). وهذا يؤدي إلى زيادة مخاطر الإصابة بأمراض تصلب الشرايين (القلب).

3. زيادة نسبة الأحماض الدهنية المشبعة، وبالتالي زيادة مخاطر الإصابة بأمراض تصلب الشرايين.
4. تقليل نسبة الأحماض الدهنية الأساسية (خفض القيمة التغذوية للمنتجات).

## 2- عملية الأسترة المتبادلة (Interesterification)

هي عملية تغيير في الترتيب الأصلي لنظام توزيع الأحماض الدهنية على جزء الجليسرول (إعادة ترتيب مواضع الأحماض الدهنية في جزيء الجليسرول) أو تغيير تركيب الجليسيريدات الثلاثية من الأحماض الدهنية. وبذلك يمكن تغير الخواص الطبيعية للزيت. تتم هذه العملية في وجود عامل مساعد (أملاح الصوديوم) عند درجة حرارة منخفضة نسبياً.

عملية الأسترة المتبادلة لا تسبب تغيراً في:

1. درجة عدم التشبع للأحماض الدهنية.
2. حالة التماثل للأحماض الدهنية الغير مشبعة.

مواصفات الزيت قبل عملية الأسترة المتبادلة:

1. يجب أن يكون الزيت مكرر (ونسبة الأحماض الدهنية الحرة لا تزيد عن 0.05%).
2. يكون جاف (نسبة الماء أقل من 0.01%).
3. خالي من أي مادة ممكن أن تقلل من فاعلية العامل المساعد.

عملية الأسترة المتبادلة ممكن أن تستعمل مع عملية الهدرجة أو أن تستعمل كلا منهما على حده. أهميتها عملية الأسترة المتبادلة:

زيادة المدى في درجة الحرارة لثبات القوام للزيت (أي أن قوام الزيت يكون ثابت عند مدى واسع من درجات الحرارة).

### تأثير عملية الأسترة المتبادلة على نقطة الانصهار

الزيت	قبل	بعد
زيت فول الصويا	6.67-	5.56
زيت بذرة القطن	10.56	34
زيت جوز الهند	26	28.22
(%25 Tristearin) + زيت فول الصويا (%75)	60	32.22

مزايا الأسترة المتبادلة عند مقارنتها بعملية الهدرجة الجزئية:

1. يمكن استخدامها كبديل لعملية الهدرجة الجزئية للتغلب على مشكلة تكون الأحماض الدهنية في صورة ترانس الضارة بالصحة.
2. تحسين وتطوير الصفات الطبيعية للزيت أو الدهن (مثل نقطة الانصهار والتركيب البلوري).
3. زيادة ثباتية المنتجات للتخزين وجعلها أقل عرضة للأكسدة (التزنخ).
4. تحسين القيمة الغذائية نتيجة زيادة نسبة الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع إلى الأحماض الدهنية المشبعة (U/S Ratio).
5. التخلص من الأحماض الدهنية الغير مرغوب فيها أو التي تسبب بعض الأضرار الصحية. مثل استبدال حمض الإيريبيك بحامض الأوليك.

6. تحضير بدائل لزبدة الكاكاو المكلفة من زيوت رخيصة مثل زيت النخيل. حيث تتميز زبدة الكاكاو بصفة فريدة عن باقي الزيوت أو الدهون وهي احتواءها على أربعة أحماض دهنية فقط وهي: اللوريك (40%)، الاستيريك (35%)، والأوليك والبالمتيك (25%) لذا تنصهر عند مدى ضيق جدا وهي صفة غير موجودة في أي زيت أو دهن آخر.
7. تحضير السكر المؤسّر بالأحماض الدهنية مثل بولي أستر السكروز أو بولي أستر السربيتول. تعتبر هذا المنتجات بدائل للزيوت أو الدهون حيث أنها منخفضة السعرات الحرارية.
8. غير مكلفة اقتصاديا.

### 3- التجزئة أو الفصل (Fractionation)

حيث تعتمد طرق التجزئة على التبلور التجزيئي. وهي طريقة حرارية ميكانيكية يتم فيها فصل الجليسيريدات الصلبة عن طريق التبلور التجزيئي من الوجه السائل. تعتبر هذه الطريقة مكلفة. هي عبارة عن عملية فصل الزيت أو الدهن إلى مكونين أو أكثر اعتماداً على نقط انصهارهما. فالأجزاء الأعلى في نقط انصهارها تسمى الاستيرين (Stearin) والأجزاء الأقل في نقط انصهارها تدعى الأولين (Olein). هذه المنتجات تؤدي إلى التوسع في مدى استخدام الزيت أو الدهن الأصلي. عملية التجزئة يمكن أن تكرر للحصول على نواتج أخرى، مثل الحصول على منتجات عالية القيمة كما هو الحال عند إنتاج بدائل زبدة الكاكاو.

#### كيف أجراء العملية:

حيث تعتمد طرق التجزئة على التبلور التجزيئي. وهو عبارة عن طريقة حرارية ميكانيكية يتم فيها فصل الجليسيريدات الصلبة عن طريق التبلور التجزيئي من الوجه السائل. تعتبر هذه الطريقة مكلفة. طريقة التجزئة الجافة (Dry fractionation) حيث يحدث تبريد بطئ للزيت السائل، مما يشجع على إنتاج بلورات كبيرة الحجم وأكثر تجانساً (من النوع  $\beta$  أو  $\beta'$ )، ثم تفصل بطريقة الترشيح. بعض التطبيقات على عملية التجزئة:

1. زيت النخيل (Palm oil) والذي له نقطة انصهار (21-27م°) يمكن فصله إلى جزء لين (ستيرين النخيل Palm stearin) يمثل 30-35% من الزيت الأصلي وله نقطة انصهار (48-50م°)، جزء سائل (أولين النخيل Palm olein) يمثل 65-70% من الزيت الأصلي، وله نقطة انصهار (18-20م°). ويستخدم أولين النخيل كزيت قلي عالي الثبات والجودة، واستيرين النخيل يستخدم كدهن لين في المرجرين والسمن النباتي. وعند إجراء التجزئة المزدوجة (الثنائية Double fractionation) فيمكن الحصول على ناتج وسطي يدعى (جزء النخيل الوسطي Palm-mid fraction) وهذا غني في مركب (POP) والذي يعتبر أحد المركبات الهامة عند إنتاج بدائل زبدة الكاكاو.
2. تجزئة دهن الحليب إلى أولين عالي الجودة يستخدم لإنتاج الزبد الطري (Soft butter) التي لها قابلية للفرد والانتشار، والاستيرين يكون أقل قيمة ويستخدم في صناعة بعض الحلويات.
3. تجزئة زيت فول الصويا المهدرج جزئياً: والذي له قيم متفاوتة من الرقم اليودي، يمكن أن يعطى العديد من المنتجات مثل زيوت السلطة والتحمير وزبدة لينة.
4. تحويل زيت بذرة القطن إلى زيوت سلطنة عالية الجودة عن طريق إزالة الجزء الأكثر ليونة من الجليسيريدات الثلاثية بواسطة تخزين الزيت على درجة الحرارة المنخفضة (عند 6م° لمدة 48-60 ساعة) (تسمى عملية التشتية Winterization).
5. تجزئة زيت تباع الشمس عند درجة حرارة (6-8م°) لإزالة الشمع عالي الانصهار (76-77م°) والحصول على زيت خالي تماماً من العكارة.

### عملية الأسترة (Esterification)

الأحماض الدهنية توجد في الطبيعة على شكل أسترات وتستهلك على هذه الحالة. الجليسيريدات الثلاثية هي الصورة المنتشرة لاسترات الأحماض الدهنية. عندما يتم هضم أو تحلل للجليسيريدات الثلاثية يحدث التالي:

الجليسيريدات الثلاثية ← الجليسيريدات الثنائية ← الجليسيريدات الأحادية ← جليسرول + أحماض دهنية

عملية الأسترة هي تفاعل الأحماض الدهنية الحرة مع جزء الجليسرول لتكوين الجليسيريدات. إذا عملية الأسترة هي عكس لعملية التحلل للجليسيريدات الثلاثية.

جليسرول + أحماض دهنية (محفز وحرارة) ← الجليسيريدات الأحادية  
الجليسيريدات الثنائية  
الجليسيريدات الثلاثية

أهميتها: تستخدم لإنتاج مواد الاستحلاب

#### عملية التشتية (Winterization)

تعريف: هي عملية تبريد الزيوت النباتية إلى درجة حرارة منخفضة (4-7م°) حيث تتبلور الجليسيريدات الثلاثية ذات درجة الانصهار العالية ثم تزال هذه البلورات بواسطة الترشيح من أجل منع تعكير اللون النهائي للمنتج أثناء التخزين على درجة حرارة التلاجة. تجرى هذه العملية على معظم الزيوت النباتية خاصة زيت بذرة القطن (عندما يشتمى زيت بذرة القطن المكرر فأن كمية من الزيت المتبلور تصل إلى 20-25%). يستعمل الزيت المشتمى في تحضير زيوت السلطة والمايونيز. الجزء المتبلور من الزيت المشتمى يسمى الستيرين (Stearine) ويخلط عادة مع زيوت أخرى ليستعمل في: تحضير زيوت القلي، الزيوت المهدرجة، والسمن النباتي.

#### عملية الكبس (Pressing)

تعريف: هي فصل الزيت السائل عن الزيت الصلب بواسطة ضغط الزيت ميكانيكيا. تستعمل هذه العملية تجاريا من أجل إنتاج الزبد النباتي من الزيوت النباتية مثل زيت نوى النخيل وزيت جوز الهند.