

إنتاج الكلسريدات الأحادية والثنائية من الأحماض الدهنية الحرة لزيت الزيتون ودهن الحليب البقري بتفاعل الأسترة الكيميائية(*)

طه محمد تقي / رافد خليل عبد الرزاق / سارة عامر
قسم علوم الأغذية / كلية الزراعة / قسم علوم الأغذية / كلية الزراعة / قسم علوم الأغذية / كلية الزراعة / والغباب / جامعة الموصل / جامعة تكريت / جامعة تكريت

الخلاصة

حضرت الكلسريدات الأحادية والثنائية والثلاثية بالأسترة الكيميائية بين الأحماض الدهنية المحضرة مختبرياً من كل من زيت الزيتون ودهن الحليب البقري مع الكليسرول بنسب ١٤:٧٠:١٤ و٥٥:١٤:٧٠ وبدرجة حرارة ١٩٠ و٢١٥°م وباستخدام حامض الكبريتيك كعامل مساعد واستمر التفاعل لمدة خمس ساعات وتم سحب عينة كل ساعة تم تقدير رقم الحامض ونسبة الكلسريدات الأحادية والثنائية والثلاثية فيها، وقدرت نقطة الانصهار ومعامل الانكسار ورقم التصبن والرقم اليودي وطيف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء للزيت والدهن الأوليين وللأحماض الدهنية الحرة ولنواتج الأسترة، بينت النتائج ان الصفات الفيزيائية والكيميائية المدروسة وكذلك طيف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء قد تغيرت بين الزيت والدهن والأحماض الدهنية لهما ونواتج الأسترة، وقد بينت نسب رقم الحامض والكلسريدات الأحادية والثنائية انها تتأثر بنسبة الكليسرول اكثر من تأثرها بدرجة الحرارة، وكذلك تبين ان نسبة رقم الحامض قد انخفضت مع الزمن وقد صاحبها زيادة في نسبة الكلسريدات الأحادية والثنائية والثلاثية. ان نسبة الكلسريدات الأحادية قد بدأت بالزيادة منذ الساعة الاولى بينما بدأت نسبة الكلسريدات الثنائية بالزيادة منذ الساعة الثانية اما الكلسريدات الثلاثية فلم ترتفع نسبتها الا بعد الساعة الثالثة.

المقدمة

تعد الكلسريدات الثلاثية (TG) (Triglycerides) أسترات لثلاث أحماض دهنية مع الكحول الثلاثي الهيدروكسيل المعروف بالكليسرول والتي تعد المكون الاساسي في للزيوت النباتية و الدهون الحيوانية والتي تحتوي على أحماض دهنية تختلف في طول السلسلة الكربونية ودرجة التشبع (Neslon، ٢٠٠٠، Williams وآخرون، ٢٠٠٦) أما الكلسريدات الأحادية (Monoglycerides) (MG) و الكلسريدات الثنائية (DG) (Diglycerides) فهما أسترات الكليسرول مع حامض دهني واحد أو اثنين على التوالي ونادراً ما توجد في الزيوت والدهون الطبيعية إلا في حالة حدوث التحلل المائي أو الانزيمي الجزئي للـ TG الذي يعتمد على وجود الماء والحرارة وايونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل. ومع ذلك فهي تحضر صناعياً ولها تطبيقات صناعية مهمة بالدرجة الرئيسية بسبب مقدرتها على تكوين المستحلبات Emulsions وتثبيتها ولأنهما تدخلان في تركيب الدهون المقصرة Shortening في منتجات المخابز فإنها تزيد حجم المنتج النهائي وتحسن طراوته وتعيق تجلده (ساجدي، ٢٠٠١) كما تستخدم في صناعة الأيس كريم و الزبدة وغيرها من الصناعات (Swern، ١٩٧٩)، وقد ذكر Graver (١٩٥٧) ان Pelouze و Gelis أول من حضروا الـ TG في سنة ١٨٤٤ من تفاعل الكليسرول وحامض البيوتريك وفي سنة ١٨٥٤ قام العالم Berthelot بمعاملة الأحماض الدهنية (١٨ ذرة كربون) مع الكليسرول وفي ظروف مغلقة في درجة حرارة (٢٠٠-٢٧٠°م) ثم انتج بعد ذلك الـ MG والـ DG من الـ TG. ويبلغ الإنتاج العالمي للمستحلبات ٥٠٠٠٠ - ٢٠٠٠٠٠ طن متري سنوياً وتشكل الـ MG ٧٥% منها (Zeng وآخرون، ٢٠١٠). ان إنتاج الـ MG والـ DG يتم بواسطة تفاعلات التبادل الاستيري التي تتم بطريقتين الأولى كيميائية تتم بواسطة عوامل مساعدة قاعدية و حامضية والثانية أنزيمية تتم بواسطة إنزيمات الـ Lipase. ونظراً لأهمية إنتاج الـ MG والـ DG فقد هدف البحث إلى إنتاج كلسريدات أحادية وثنائية من زيت الزيتون ودهن الحليب البقري وتقييم بعض صفاتها الفيزيائية والكيميائية.

مواد البحث وطرائقه

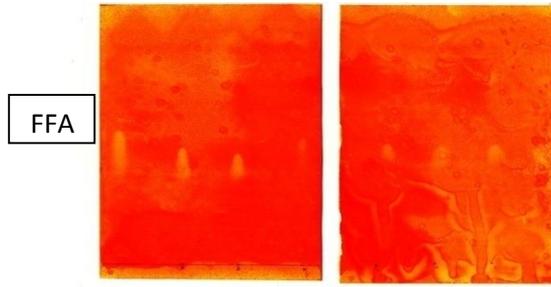
(*) بحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الثالث (٢٠١١)
تاريخ تسليم البحث ٢٠١١ / ١ / ١٩ وقبوله ٢٠١١ / ٦ / ٦

تم استخدام زيت الزيتون من العصرة الاولى / Virgin Olive oil / علامة Zer التركيبية المنشأ. و دهن الحليب البقري Milk fat / علامة أصيل الامارتية المنشأ. تمت عملية إنتاج الأحماض الدهنية الحرة بصوبنة جزيئات الكلسريدات الثلاثية (TG) Triglycerides للدهن والزيت المستخدمين في البحث باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (٤٢) في درجة حرارة ١٥٠م لإنتاج ملح الحامض ألدهني (الصابون) ثم التحميض بحامض الهيدروكلوريك المخفف (٤١) للحصول على الأحماض الدهنية الحرة وتمت عملية التنقية بعدة مراحل من عملية الصوبنة التي تلتها عملية التحميض بحامض الهيدروكلوريك المخفف. وقد تمت عملية فصل باستخدام كروماتوكرافي الطبقة الرقيقة (TLC) بعد كل مرحلة للتأكد من نقاوة هذه الأحماض الدهنية الحرة كما يتبين من الشكل (١) و تم اجراء عملية الأسترة esterification في دورق دائري الشكل ذو فتحة واحدة one necked flask متصل بمكثف condenser من الأعلى، وتم اضافة ١ مل من العامل المساعد (حامض الكبريتيك المركز ذي الوزن النوعي ١.٨٣ ثم تسخينه وإضيف مزيج التفاعل المتكون من ١٤% أحماض دهنية حرة مع ٧٠% الكليسرول مرة، ومرة أخرى مع ٥٥% من الكليسرول على درجة حرارة ١٩٠م و ٢١٥م وقد تم إجراء عملية التسخين باستخدام محرك مغناطيسي مزود بسطح ساخن Hot plate with magnetic stirrer ولمدة خمس ساعات متواصلة وعد اللون البني المحمر دليلاً على حصول الأسترة بشكل تام. وتم تقدير رقم الحامض حسب الطريقة المرقمة ١٦,٢٣٧ والمشار إليها في AACC (١٩٨٤) حيث تم تقدير رقم الحامض للدهون والزيوت المستخدمة في الدراسة والأحماض الدهنية الحرة ولنواتج الاسترة وقد تم استخدام كروماتوكرافي الطبقة الرقيقة TLC باستخدام طور متحرك مكون من الهكسان و الايثر ثنائي الاثيل وحامض الخليك بنسبة ٧٠:٣٠:١ w:w:w حسب الطريقة التي ذكرها Aranda وآخرون (٢٠٠٤) وكروماتوكرافي الترشيح الهلامي حسب الطريقة المرقمة ١١٩-٢٨,١١٤ والمشار إليها في AOAC (١٩٧٠) لتقدير كفاءة التفاعل وتقدير نسب الكلسريدات الأحادية والثنائية المنتجة والمتضمنة فصل الكلسريدات الثلاثية بعمود فصل زجاجي طوله ٣٠سم وبقطر داخلي ١٩ملم ويحتوي على هلام السليكا وقد تم فصل الكلسريدات الثلاثية باستخدام ٢٠٠مل من البنزول والكلسريدات الثنائية والأحماض الدهنية الحرة باستخدام مزيج البنزول والايثر ثنائي الاثيل بنسبة ٩٠:١٠ اما الكلسريدات الأحادية فقد تم فصلها باستخدام ٢٠٠ مل من الايثر ثنائي الاثيل، وتم تقدير طيف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز FTIR موديل Shimdzu للزيت والدهن المستخدمة في الدراسة والأحماض الدهنية الحرة ونواتج الأسترة وتم إعداد العينات للقياس بأخذ كمية من النموذج وخلطها مع عجينة بروميد البوتاسيوم KBr لزيادة نفاذية المادة وتم عمل أقراص بالمعدات الخاصة الملحقة بالجهاز وحسب النشرة المرفقة للجهاز. وقد اعتمدت طريقة AOAC (١٩٧٠) المرقمة ٢٨,٠١٢، لتقدير نقطة الانصهار باستخدام الأنابيب الشعرية المغلقة. و اعتمدت طريقة AOAC (١٩٧٠) المرقمة ٢٨,٠٧ لقياس معامل الانكسار، باستخدام جهاز الرفراكتوميتر نوع Abbe refractometer وتم قياس معامل الانكسار للعينات السائلة في درجة حرارة ٢٠-٢٥م وللعينات شبه الصلبة في درجة حرارة ٤٩-٥٤م. وقد تم تقدير الرقم اليودي وفق طريقة Hans المذكورة في AOAC لسنة (١٩٧٠) المرقمة ٢٨,٠١٩. وتم تقدير رقم التصين وفق طريقة AOAC لسنة (١٩٧٠) المرقمة ٢٨,٠٢٨. وتم التحليل الاحصائي باختبار دنكن باستخدام الحزمة الاحصائية SPSS الاصدار الثالث عشر .

النتائج والمناقشة

يبين الجدول (١) الصفات الفيزيائية للدهون والزيوت المستخدمة في الدراسة اذ يتبين ان نقطة الانصهار Melting point لدهن الحليب البقري هي ٣٢م وهذه القيمة لنقطة الانصهار واقعة ضمن المدى الذي وجده Aylwaed (٢٠٠١) الذي بين ان قيم نقطة الانصهار لدهن الحليب البقري تتراوح بين ٢٨-٣٣م وتعود هذه الفروق إلى الصنف والجنس والعمر وإلى نوع العليقة، اما بالنسبة لمعامل الانكسار (RI) Refractive Index فيتبين من الجدول (١) أنه قد بلغ لزيت الزيتون ١,٤٦٧٤ وهي مقارنة لما وجده سلطان (١٩٨٢) Aylwaed (٢٠٠١) والانباري (٢٠٠٦) إذ كانت القيم التي وجدها هي ١,٤٦٨٠ و ١,٤٧٠ و ١,٤٦٧٨ على التوالي، اما بالنسبة لدهن الحليب البقري فكان معامل الانكسار له ١,٣٨٩٠ وهي مقارنة لما وجده Aylwaed (٢٠٠١) إذ كانت القيمة التي وجدها هي

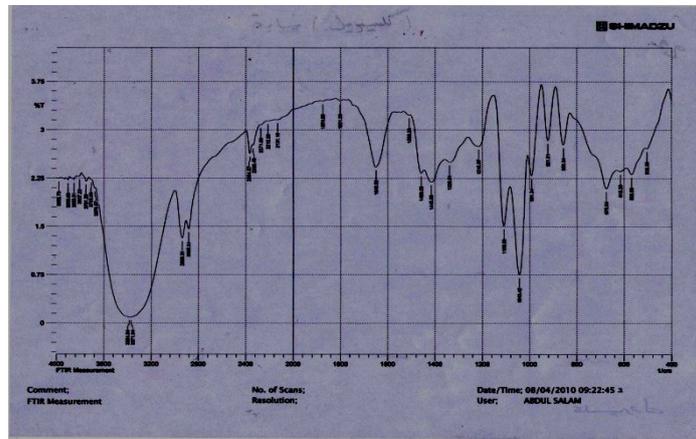
١,٤٦٠، أما بالنسبة للرقم اليودي Iodine Value فيتبين من الجدول (١) ان الرقم اليودي لزيت الزيتون قد كان ٨٧ غم يود / ١٠٠ غم



الشكل (١): الأحماض الدهنية الحرة لزيت الزيتون (اليمين) ودهن الحليب البقري (يسار) وقد كان مقاربا لما وجدته سلطان (١٩٨٢) و Aylwaed (٢٠٠١) و Shahidi (٢٠٠٥) حيث كانت القيم التي وجدوها ٤, ٨٧ و ٧٩-٨٨ و ٧٥-٩٤ على التوالي، اما دهن الحليب البقري فقد بلغ الرقم اليودي له ٣٠ غم يود/١٠٠ غم وهي مقارنة لما وجدته الحبيطي (١٩٩٧) وتقع ضمن المدى الذي وجدته Aylwaed (٢٠٠١) و Shahidi (٢٠٠٥) حيث كانت القيم التي وجدوها هي ٣٧ و ٢٦-٤٥ و ٢٦-٤٠ على التوالي، اما بالنسبة لرقم التصبن Saponification Value فيتبين من الجدول (١) انه بلغ زيت الزيتون فكان رقم التصبن له ١٩٠ ملغم KOH/غم وهي مقارنة لما وجدته سلطان (١٩٨٢) وتقع ضمن المدى الذي وجدته Aylwaed (٢٠٠١) و Shahidi (٢٠٠٥) فقد كانت القيم التي وجدوها ١٩٣ و ١٨٨-١٩٥ و ١٨٤-١٩٦ على التوالي، اما بالنسبة لدهن الحليب البقري فكان رقم التصبن له ٢٣٠ ملغم KOH/غم وهو أعلى من باقي الزيوت والدهون وذلك لاحتوائه على نسبة مرتفعة من حامض البيوتريك وقد أشار إلى ذلك ساجدي (٢٠٠١) وهي واقعة ضمن المدى الذي وجدته Aylwaed (٢٠٠١) و Shahidi (٢٠٠٥) إذ كانت القيم التي وجدوها هي ٢١٦-٢٣٥ و ٢١٠-٢٣٢ على التوالي.

الجدول (١): صفات زيت الزيتون ودهن الحليب البقري

رقم الحامض ملغم KOH/غم	رقم التصبن ملغم KOH/غم	الرقم اليودي غم يود/١٠٠ غم	معامل الانكسار	نقطة الانصهار (م)	الزيت والدهن
٢.٢٤٤	١٩٠	٧٨	١.٤٦٧٤	-	زيت الزيتون
١٣.٤٦٤	٢٣٠	٣٠	١.٣٨٩٠	٣٢	دهن الحليب البقري



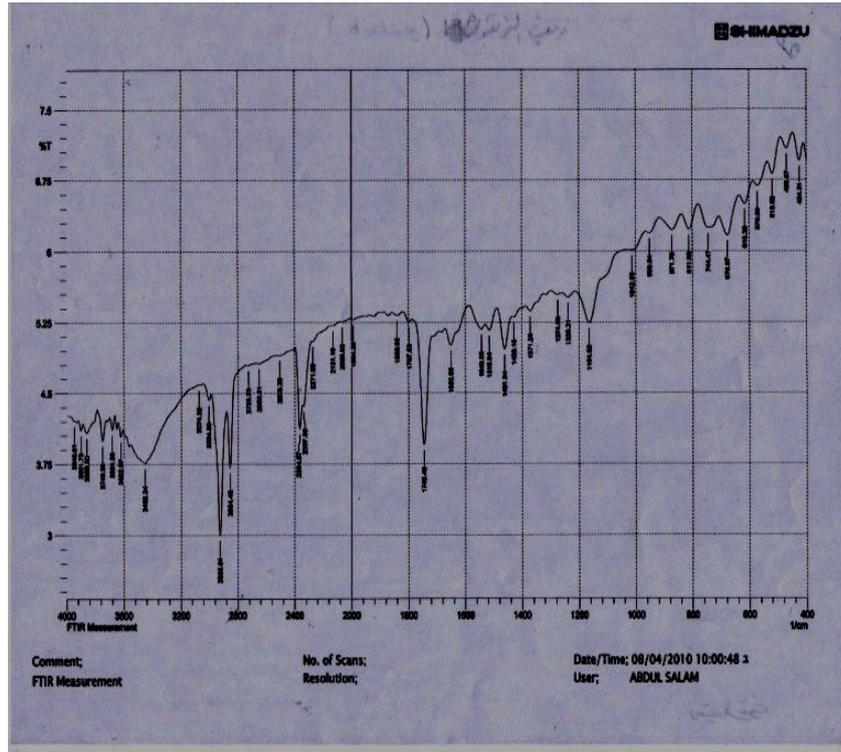
الشكل (٢): مخطط التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء للكليسول.

يتضح من الشكل (٢) الذي يبين طيف الامتصاص للأشعة تحت حمراء (FTIR) للكليسول ظهور طيف امتصاص لمجاميع الهيدروكسيل عند طول موجي واقع ما بين ٣٣٢٠-٣٣٨٥ سم-١. ويتضح من الشكل (٣-أ-ب) الذين يوضحان مخطط التحليل الطيفي للأشعة تحت حمراء (FTIR) لزيت الزيتون ودهن الحليب البقري على التوالي ظهور طيف امتصاص لمجموعة الكربونيل الاستريه $O = C$ عند طول موجي ما بين ١٧٤٣ – ١٧٤٦ سم-١ والتي تدل على وجود رابطة استريه وكذلك وجود حزم امتصاص عند طول موجي ما بين ١١٦٣ – ١١٧٣ سم-١ مما يدل على ان الدهون عبارة عن كلسريدات مرتبطة برابطة استريه مع الكليسول وهذا يتفق مع ما وجدته Aylwaed (٢٠٠١)، وقد تم اخذ طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء كما يتبين من الشكلين (٤-أ-ب) للأحماض الدهنية الحرة لزيت الزيتون ودهن الحليب البقري إذ لا نجد طيف امتصاص لمجاميع الهيدروكسيل الكحولية لكل من الأحماض الدهنية الحرة للدهن والزيت المذكورة سابقا دلالة على خلوها من الكليسول والكلسريدات الأحادية والثنائية، ونلاحظ ظهور طيف امتصاص لمجاميع الكربونيل لكل من الأحماض الدهنية الحرة لزيت الزيتون دلالة على نقاوتها وخلوها من الرطوبة ومن الكليسول عند طول موجي واقع بين ١٧٠٩ – ١٧١٢ سم-١ وكذلك لم تظهر حزم امتصاص عند طول موجي ١١٦٠ سم-١ التي تميز الرابطة الأستريه دلالة على عدم وجود الأستر للأحماض الدهنية الحرة لزيت الزيتون ودهن الحليب البقري وهذا يبين لنا ان عمليات التنقية كانت جيدة.

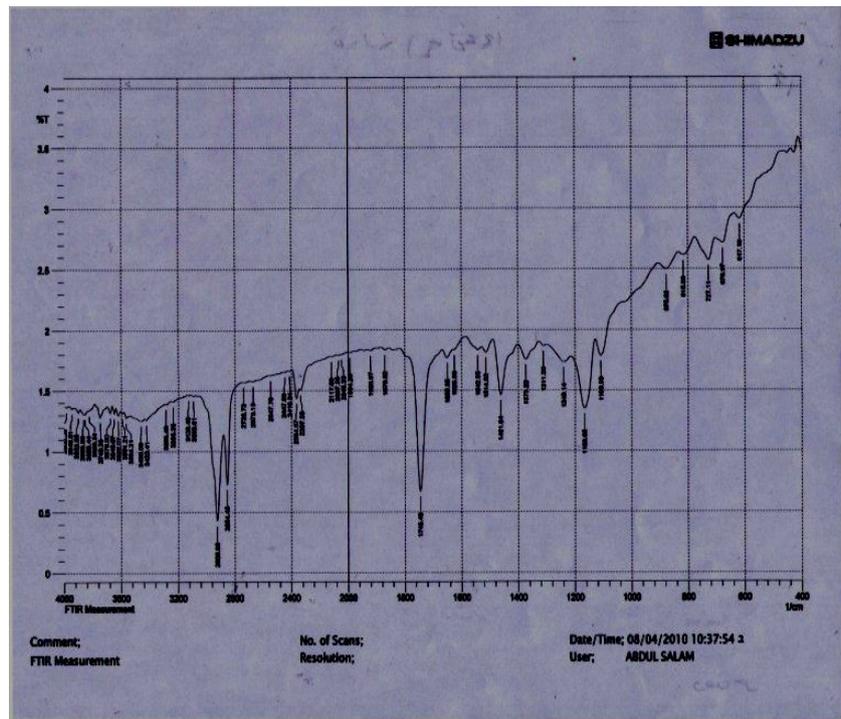
الجدول (٢): يبين بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية للأحماض الدهنية الحرة ونواتج الاسترة

نقطة الانصهار م				الأحماض الدهنية الحرة			الدهن والزيت
المعاملة الرابعة	المعاملة الثالثة	المعاملة الثانية	المعاملة الاولى	رقم الحامض ملغم KOH/غم	معامل الانكسار	نقطة الانصهار م	
-	-	-	-	١٠٤	١.٤٥٩٦	-	زيت الزيتون
٤٢	٤٠	٤٤	٤٥	١٤٥	١.٤٥٧٥	٣٩	دهن الحليب البقري

إن نقطة الانصهار للأحماض الدهنية الحرة لدهن الحليب البقري قد بلغت ٣٩م كما تبين ذلك في جدول (٢) فقد زادت نقطة الانصهار مقارنة بالدهن الأصلي (جدول ١) وذلك لتحول الكلسريدات الثلاثية إلى أحماض دهنية حرة وهذه العملية أدت إلى زيادة في نقطة الانصهار (Awang, ٢٠٠٤)، أما بالنسبة لمعامل الانكسار للأحماض الدهنية الحرة لزيت الزيتون ودهن الحليب البقري فقد بلغ على التوالي ١.٤٦٥٠ و ١.٤٥٩٦ و ١.٤٥٧٥ فنلاحظ من الجدول (٢) انها قد زادت مقارنة بالزيوت والدهون الأصلية (جدول ١) وذلك لنفس السبب السابق وهذا ما لوحظ ايضا لرقم الحامض للأحماض الدهنية الحرة كما في جدول (٢) إذ نلاحظ ان رقم الحامض زاد عما هو عليه قبل تحويلها إلى أحماض دهنية حرة إذ بلغ رقم الحامض للأحماض الدهنية الحرة لزيت الزيتون ودهن الحليب البقري ١٠٤ و ١٤٥ ملغم/غم على التوالي وذلك لنفس السبب السابق (Awang, ٢٠٠٤).

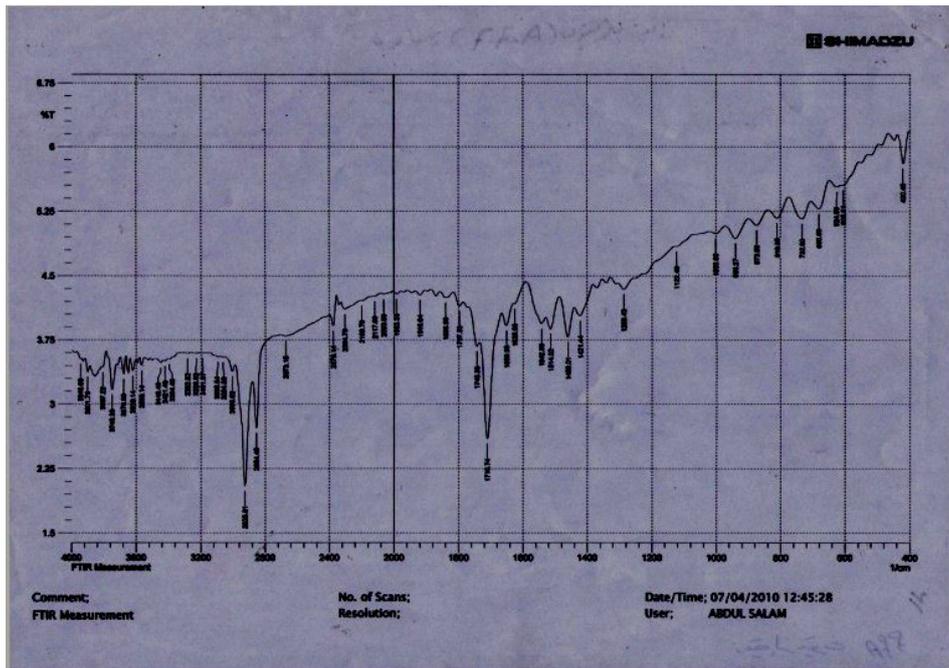


(أ)

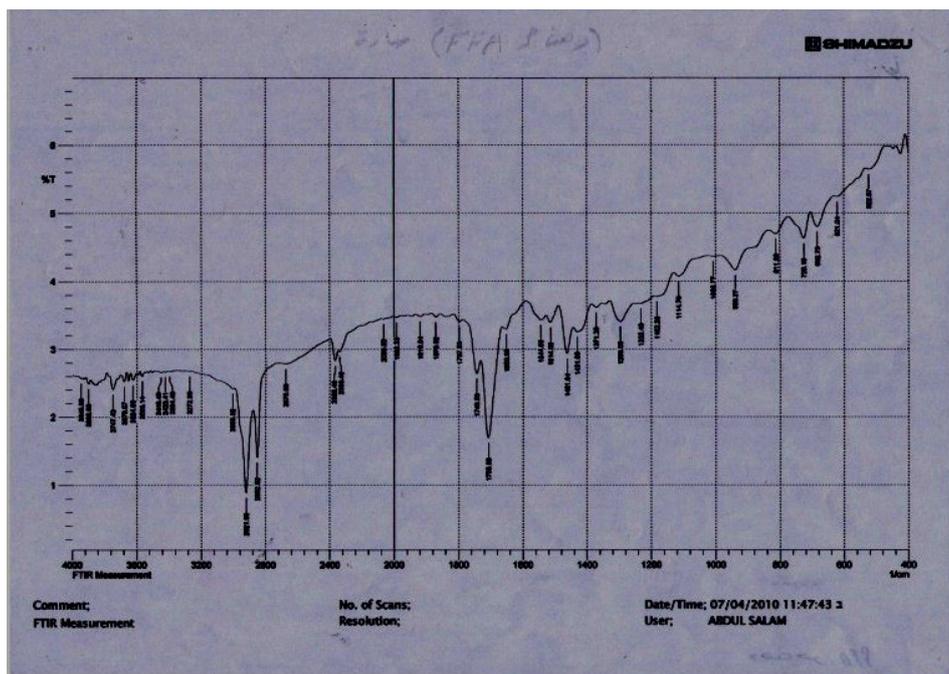


(ب)

الشكل (٣) : مخطط التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء
لزيت الزيتون (أ) زيت زهرة الشمس (ب).

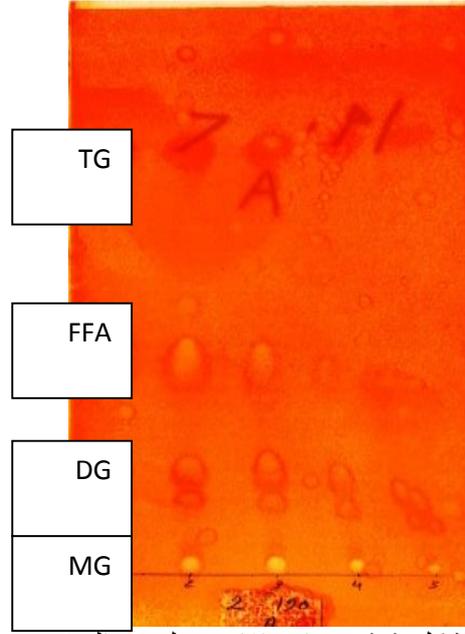


(أ)



(ب)

الشكل (٤) : مخطط التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء للأحماض الدهنية الحرة
لزيت الزيتون (أ) زيت زهرة الشمس (ب).



الشكل (٥) : نواتج الاسترة لزيت الزيتون

ومن الشكل (٥) الذي يبين فصل نواتج التفاعل بتقنية الـ TLC يتبين انخفاض شدة البقع التي تشير إلى الأحماض الدهنية واختفائها في الساعة الخامسة من التفاعل وهذا يكون مصاحباً لتكوين بقع الكلسريدات الأحادية والثنائية والثلاثية وزيادة شدتها مع الزمن، ويتبين من الشكل (٦ أ-ب-ج-د) التي تبين طيف الامتصاص لنواتج تفاعل الاسترة لمعاملات زيت الزيتون ظهور طيف امتصاص لمجموعة الهيدروكسيل عند طول موجي يتراوح ما بين (٣٣٩٠ – ٣٤٢٥) سم-١ والذي لم يكن موجوداً في الأحماض الدهنية الحرة لهذا الزيت (شكل ٤-أ) مما يؤكد حصول التفاعل بين الأحماض الدهنية الحرة وتكوين الكلسريدات الأحادية والثنائية التي تحتوي في تركيبها على مجاميع حرة لجزيئة الكليسرول، وقد ظهر كذلك طيف امتصاص لمجموعة الكاربونيل الاستريه عند طول موجي يقع ما بين ١٧٣٨ – ١٧٤٣ سم-١، ونلاحظ أيضاً ظهور طيف امتصاص لمجاميع الاستر عند طول موجي يقع ما بين ١١٧٤ – ١١٨٠ سم-١ وهذا أيضاً مما يؤكد حصول التفاعل وتكوين نواتجه. وهذا ما يلاحظ أيضاً في الشكل (٧ أ-ب-ج-د) الذي يبين طيف الامتصاص لنواتج تفاعل الاسترة لمعاملات دهن الحليب البقري. أما درجات الانصهار لنواتج الاسترة لدهن الحليب البقري فنلاحظ من خلال الجدول (٢) انها قد ارتفعت عن نقطة الانصهار للأحماض الدهنية الحرة وكذلك عن الدهون الأصلية وذلك لارتباط الأحماض الدهنية الحرة مع الكليسرول وتحولها إلى كلسريدات (Awang, ٢٠٠٤) وقد كانت درجات الانصهار لجميع المعاملات في دهن الحليب البقري محصورة ما بين ٤٠-٤٦ م. من الجدول (٣) الذي يبين قيم رقم الحامض يتبين لنا وجود فروق معنوية بين العينات مع الزمن في جميع معاملات دهن الحليب البقري وكذلك في جميع معاملات زيت الزيتون ويتبين لنا من الجدول ان رقم الحامض ينخفض بمرور الوقت بسبب تفاعل التبادل الاستيري الذي يتجه نحو تكوين الكلسريدات من المواد الأولية (Awang, ٢٠٠٤) وقد أخذت أعلى قيم لرقم الحامض عينات دهن الحليب البقري قبل بدء التفاعل ١٤٥,٨٦ ملغم/KOH/غم وفي جميع المعاملات بينما أخذت اقل القيم دهن الحليب البقري في المعاملة الرابعة ٥,٦١ ملغم/KOH/غم تلتها عينات زيت الزيتون عند انتهاء التفاعل ٧,٣٤ ملغم/KOH/غم وعند المقارنة بين المعاملات المختلفة عند نفس الزمن يتبين وجود فروق معنوية بين معاملات دهن الحليب البقري كذلك الحال لزيت الزيتون وتعزى هذه الفروقات إلى تأثير درجة الحرارة ونسبة الكليسرول في بداية التفاعل.

من الجدول (٤) الذي يشير الى وجود فروق معنوية بين العينات في نسب الكلسريدات الأحادية مع الوقت في جميع معاملات دهن الحليب البقري وكذلك في جميع معاملات زيت الزيتون وقد أخذت أعلى القيم عينات دهن الحليب البقري إذ بلغت قيمتها ٥٨,٦٥% في المعاملة الثانية تلتها عينات زيت الزيتون في المعاملة الثالثة ٥٨,٥٢% ثم عينات زيت الزيتون في المعاملة الأولى أما اقل القيم فكانت لعينات دهن

الجدول (٣): قيم رقم الحامض (ملغم/KOH/غم) للمعاملات المختلفة

المعاملة				الوقت ساعة	نوع الدهن
٢١٥ م		١٩٠ م			
نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول		
LMa١٤٥.٨٦	E-Ga١٤٥.٨٦	I-Ka١٤٥.٨٦	Aa١٤٥.٨٦	٠	دهن الحليب البقري
I-Ka١٢٩.٠٣	D-Fa١٢٩.٠٣	H-Jb١٢٤.٥٤	Bc١١٢.٢	١	
H-Jc٩٥.٣٧	Cd٧٨.٥٤	Ha١٠٠.٩٨	Db٩٨.١٨	٢	
F-Ha٦٧.٣٢	BCc٤٤.٨٨	DEc٤٤.٨٨	Fb٦١.٧١	٣	
D-Fa٣٧.٥٩	Bb٣٠.٨٦	DEb٢٩.٧٣	Ib٢٨.٠٥	٤	
Ab٥.٦١	Aa١١.٢٢	ABa١١.٧٨	Ka١١.٢٢	٥	زيت الزيتون
H-Ja١٠٤.٨٨	Da١٠٤.٨٨	Ha١٠٤.٨٨	Ca١٠٤.٨٨	٠	
G-Ib٨٣.٩١	DEc٧٦.٥٦	Gab٨٦	Ea٨٧.٠٥	١	
D-Fa٧١.٣٢	E-Gc٦٢.٩٣	FGb٦٦.٠٨	Gd٥٣.٤٩	٢	
BCb٣٩.٨٦	DEb٣٨.٨١	D-Fa٤٣	Hic٣١.٤٦	٣	
Ba١٧.٨٣	Ca١٧.٨٣	CDa١٨.٨٨	Ja١٧.٨٣	٤	
ABa٩.٤٤	BCa٨.٣٩	BCa٧.٣٤	Ka٧.٣٤	٥	

*الاحرف الكبيرة المتشابهة عموديا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

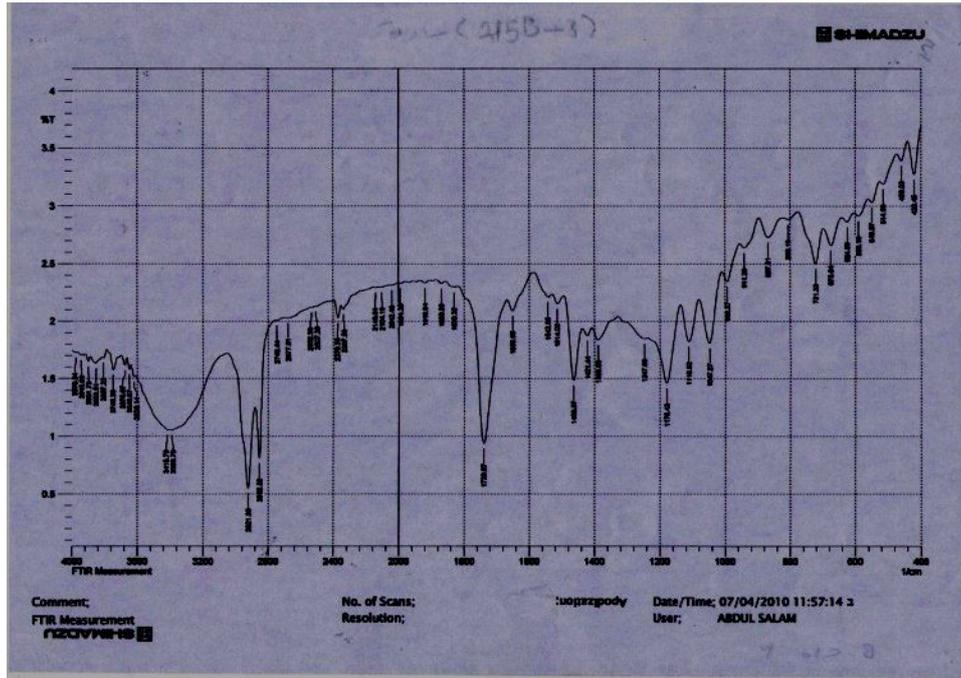
**الاحرف الصغيرة المتشابهة افقيا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

الجدول (٤): نسب الكلسريدات الأحادية(%) للمعاملات المختلفة

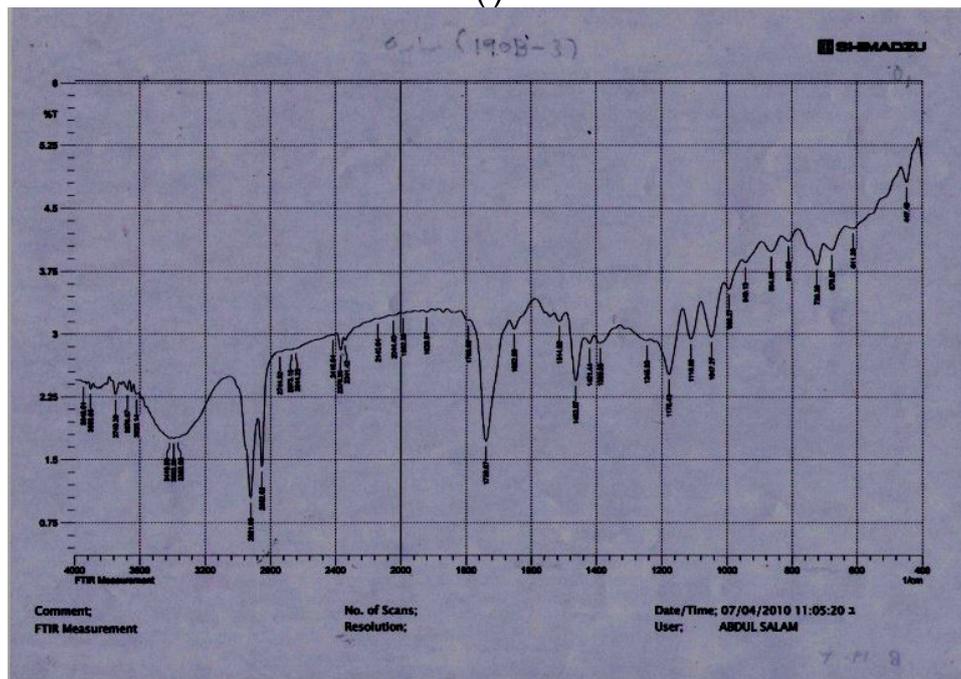
المعاملة				الزمن ساعة	نوع الدهن
درجة الحرارة ٢١٥		حرارة ١٩٠ م			
نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول		
La٩.٣٤	Na٩.٣٤	Ka٩.٣٤	Ja٩.٣٤	٠	دهن الحليب البقري
Kc١٦.٩	JKb٢٢.٨٧	Ib٢٤.٢٩	Efa٣١.٤٣	١	
Hb٣٤.٧٨	Ga٣٨.٧٢	Gb٣٣.٧٤	Gc٢٨.٢٤	٢	
DEa٤٩.٦٢	Cb٥٣.٠٣	Ec٤٣.٧	Cc٤٣.٥	٣	
BCa٥١.٩١	Ca٥٢.٧١	Ca٥١.٥٤	Ba٥٢.٧٧	٤	
Ab٥٥.٨٩	Bb٥٥.٣٧	Aa٥٨.٦٥	Ab٥٥.٥٩	٥	زيت الزيتون
La٩.٨١	MNa٩.٨١	Ka٩.٨١	Ja٩.٨١	٠	
Kb١٨.٠٣	Ka٢٢.٣٢	Ja٢١.٧٧	Hb١٧.٣٦	١	
Ib٢٦.٧	Ia٣٢.٨	Ha٣٠.٥١	Fa٣٠.٩٧	٢	
Gc٣٧.٦٨	Ea٤٥.٨١	Eb٤٢.٨٩	Cab٤٤.٢٤	٣	
CDb٥٠.٢٣	BCa٥٤.٤٩	BCab٥٢.٥٧	Dab٥٢.٧	٤	
BCb٥٢.٦٦	Aa٥٨.٥٢	Bb٥٤.١٦	Aa٥٧.٣٤	٥	

*الاحرف الكبيرة المتشابهة عموديا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

**الاحرف الصغيرة المتشابهة افقيا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

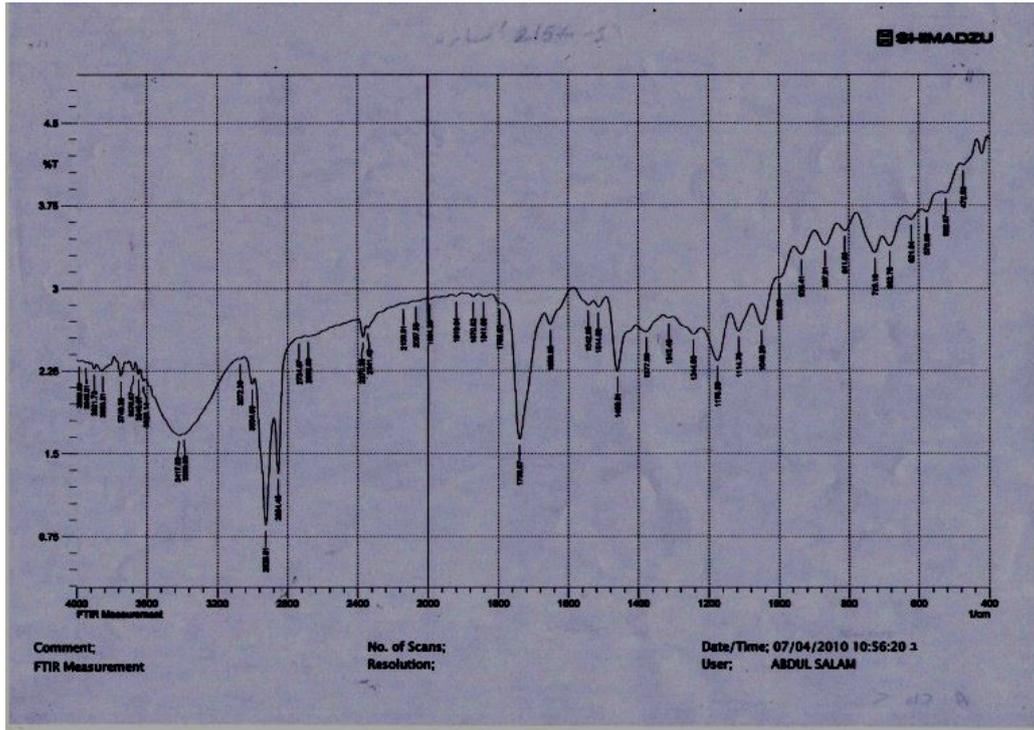


(أ)

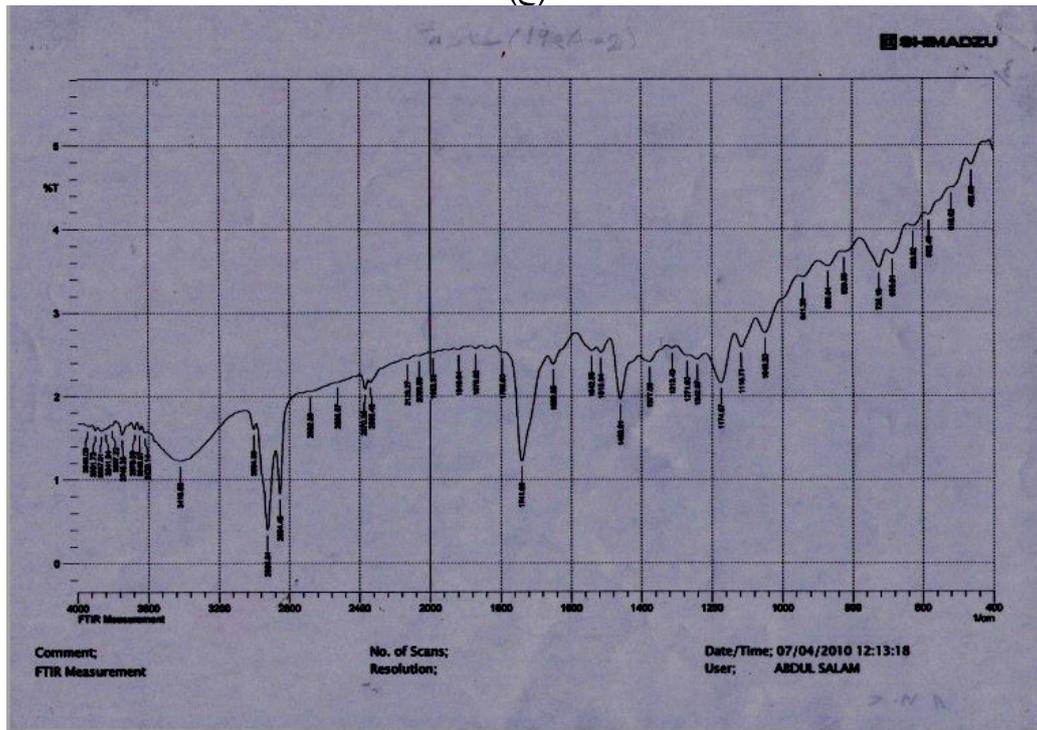


(ب)

الشكل (٦) : مخطط التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لنواتج تفاعل الاسترة للمعاملة الاولى (أ)والثانية (ب) والثالثة (ج) والرابعة (د) لزيت الزيتون.

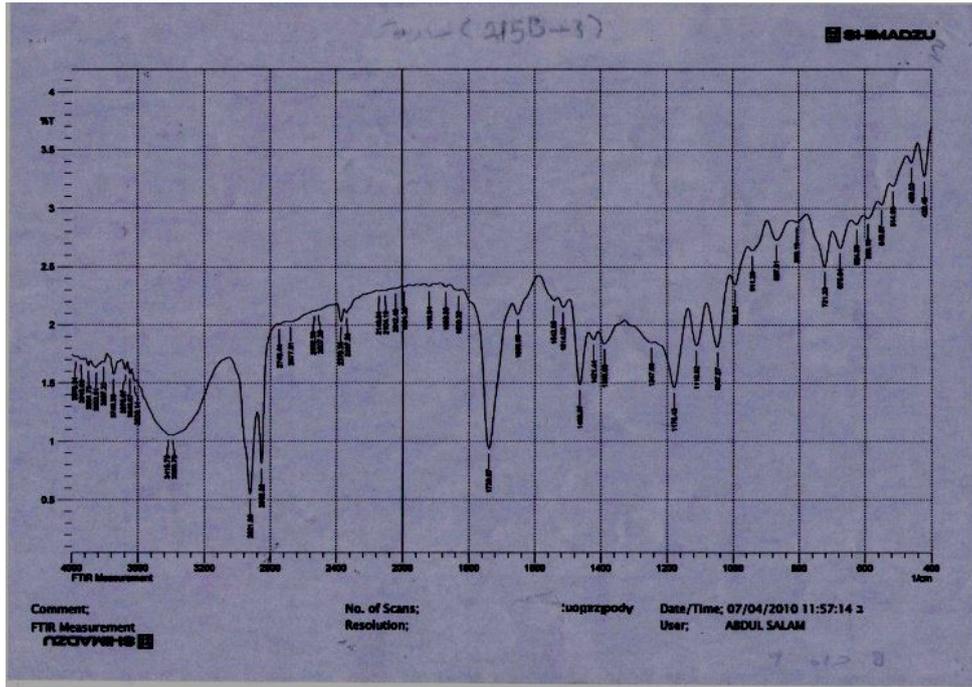


(ج)

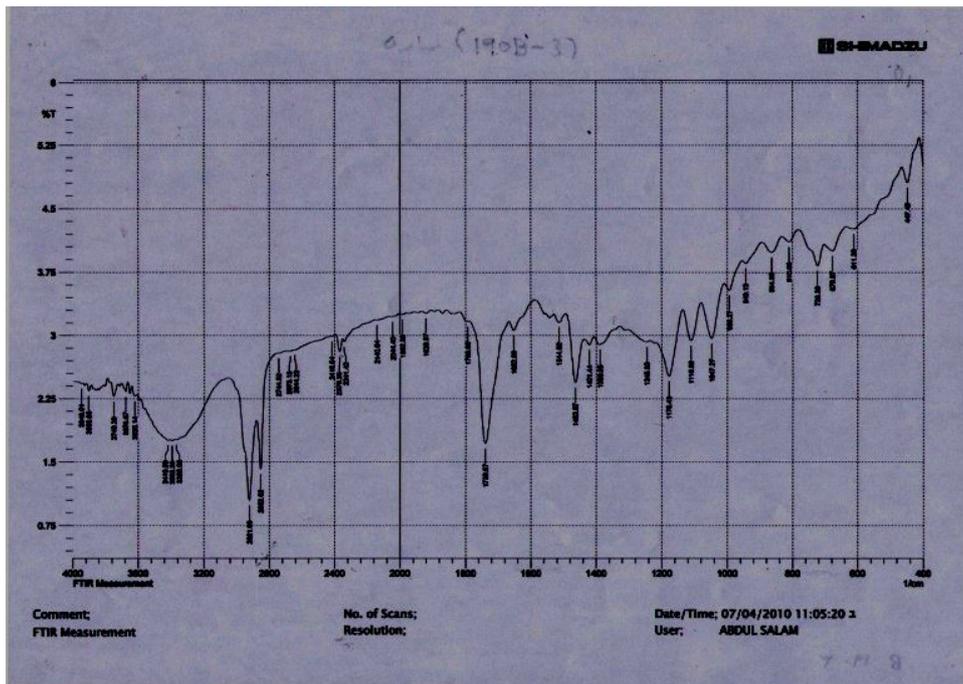


(د)

تتمة الشكل (٦)

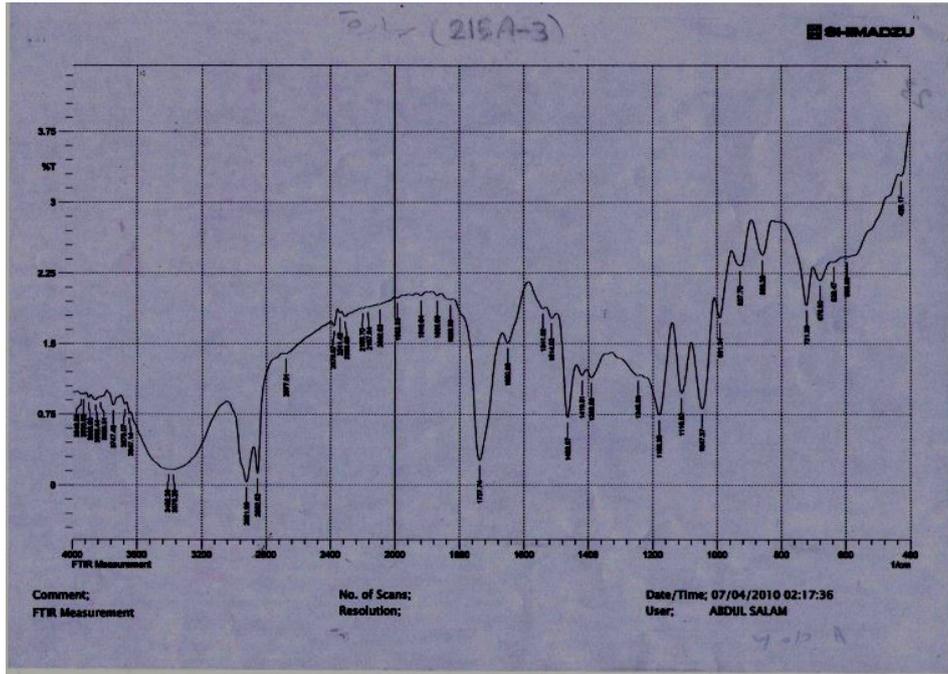


(أ)

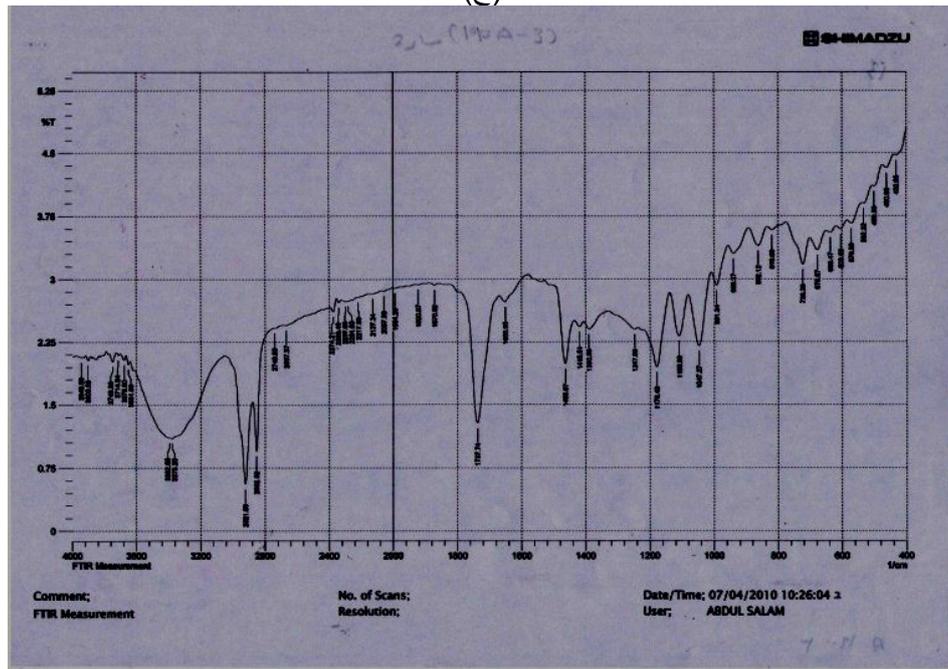


(ب)

الشكل (٧) : مخطط التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لنواتج تفاعل الاسترة للمعاملة الاولى (أ)والثانية (ب) والثالثة (ج) والرابعة (د) لدهن الحليب البقري.



(ج)



(د)

تتمة الشكل (٧)

الحليب البقري ٩,٣٤% ثم عينات زيت الزيتون إذ بلغت ٨١,٩% وعند المقارنة بين العينات المختلفة مع نفس الوقت نلاحظ وجود فروق معنوية بين معاملات دهن الحليب البقري وكذلك وجود فروق معنوية بين معاملات زيت الزيتون. ومن الجدول (٥) الذي يبين نسب الكلسريدات الثنائية من الجدول نلاحظ وجود فروق معنوية مع الوقت في جميع معاملات دهن الحليب البقري وكذلك في جميع معاملات زيت الزيتون. نلاحظ ان أعلى القيم كانت لعينات زيت الزيتون في المعاملة الثالثة ٢٥,١% ثم عينات زيت الزيتون ٢٤,٥% في المعاملة الرابعة. اما الجدول (٦) فيبين تقدير الكلسريدات الثلاثية من الجدول نلاحظ وجود فروق معنوية مع الوقت في جميع معاملات دهن الحليب البقري وكذلك في جميع معاملات زيت الزيتون. نلاحظ

الجدول (٥): نسب الكلسريدات الثنائية (%) للمعاملات المختلفة

المعاملة				الزمن ساعة	نوع الدهن
درجة الحرارة ٢١٥		حرارة ١٩٠م			
نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول		
Ha١٠.٦٧	HIa١٠.٦٧	H-Ja١٠.٦٧	GHa١٠.٦٧	٠	البقرى البحري
F-Ha١٢.٣٤	JKb٧.٧٣	JKb٨.٢٩	Ib٧.٨١	١	
Hab١٠.٤٥	Hab١٢.٣٦	I-Kb٩.٦٧	FGa١٢.٧٣	٢	
IJc٧.٧٣	Ghb١٣.٠٨	BCa١٩.٤٨	Fb١٣.٠٣	٣	
CDb١٨.٠٥	CDab١٩.٩١	BCb١٩.٤٧	ABa٢٢.٣٦	٤	
ABa٢٣.١٧	BCa٢٢.٢	EFb١٦.٤٣	BCa٢١.٨٣	٥	زيت الزيتون
F-Ha١١.٩٥	Ha١١.٩٥	HIa١١.٩٥	FGa١١.٩٥	٠	
EFb١٤.٠٢	EDa١٨.٢٢	JKc٨.٧٣	Eab١٦.٢٧	١	
FGb١٣.٢١	Da١٩.٠٧	H-Jb١٠.٦	CDa١٩.٦١	٢	
Cb١٨.٩٨	BCa٢١.٩٣	GHc١٢.٧٧	BCab٢١.٧	٣	
ABa٢٢.١٤	ABa٢٣.٨٨	B-Db١٩.١٤	ABa٢٢.٢٣	٤	
Aa٢٤.١٥	Aa٢٥.١	Aa٢٣.٦٨	ABa٢٢.٥٦	٥	

* الاحرف الكبيرة المتشابهة عموديا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

** الاحرف الصغيرة المتشابهة افقيا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

الجدول (٦): نسب الكلسريدات الثلاثية (%) للمعاملات المختلفة

المعاملة				الزمن ساعة	نوع الدهن
درجة الحرارة ٢١٥		حرارة ١٩٠م			
نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول	نسبة الكليسرول		
H-Ja٦.٦٧	Ea٦.٦٧	Ha٦.٦٧	IJa٦.٦٧	٠	البقرى البحري
I-Ka٥.٩	E-Ga٤.٥٤	H-Ja٤.٨٢	JKa٤.٣٦	١	
H-Jbc٦.٨٣	Dab٩.٤٤	Hc٥.٨٤	GHa٩.٦٨	٢	
F-Hc٨.٨١	CDbc١١.٣٣	DEa١٤.٢٦	EFab١٢.٤٥	٣	
D-Fb١١.١٤	Cab١١.٨٧	DEa١٤.٠٤	E-Gb١٠.٧٧	٤	
Aa١٨.١٢	Ba١٦.٧٨	ABa١٩	BCa١٦.٩٤	٥	زيت الزيتون
LMa٣.٢٧	F-Ha٣.٢٧	I-Ka٣.٢٧	KLa٣.٢٧	٠	
G-Iab٧.٥٨	EFb٥.٠٩	Ga٩.٥٧	IJb٦.٥٦	١	
D-Fa١٠.٧٤	F-Hb٣.٧٩	FGa١١.٣٢	E-Ga١١.٢٢	٢	
BCa١٥.١٨	EFc٥.٠٣	D-Fab١٣.٣٤	E-Gb١١.٦٣	٣	
Ba١٥.٥٣	Db٩.٣٣	CDa١٥.١٢	D-Fa١٢.٧٦	٤	
ABa١٧.١٣	CDb١٠.٤٣	BCa١٧.١٥	CDa١٤.٨	٥	

* الاحرف الكبيرة المتشابهة عموديا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

** الاحرف الصغيرة المتشابهة افقيا تشير إلى عدم وجود فروق معنوية بين المتوسطات تحت مستوى ٠.٠١ .

ان أعلى القيم كانت لعينات دهن الحليب البقري بالمعاملة الثانية إذ بلغت قيمتها ٢٠,٠٦%. أما أقل القيم فكانت لعينات زيت الزيتون قبل بدء التفاعل وفي جميع المعاملات ثم عينات زيت الزيتون قبل بدء التفاعل إذ كانت قيمتها ٣,٢٧%. يتبين من الجداول (٣) و (٤) و (٥) و (٦) والشكل (٥) ان انخفاض نسبة الأحماض الدهنية الحرة مع الوقت لجميع المعاملات ولجميع أنواع الدهون والزيوت المستخدمة في البحث يكون مصحوبا بإنتاج الكلسريدات الأحادية والثنائية والثلاثية وهذا يعود إلى أن تفاعل التبادل الاستيري يسير باتجاه تكوين النواتج (Boswinkel وآخرون، ١٩٩٦) ويتبين أيضا من الجداول (٤) و (٥) و (٦) ان نسبة الكلسريدات الأحادية تبدأ بالزيادة بنسبة كبيرة من الساعة الأولى وهذا يعود إلى ان آلية تكوين الكلسريدات تبدأ أولا بتكوين الكلسريدات الأحادية ثم بعدها يبدأ تكوين الكلسريدات الثنائية ويتبين من الجدول (٥) ان نسبة الكلسريدات الثنائية لم تبدأ بالزيادة الا بعد مضي

ساعتين على التفاعل اما نسبة الكلسريدات الثلاثية فنلاحظ بأن نسبتها بدأت بالزيادة في الساعة الثالثة (Awang, ٢٠٠٤).

ومن النتائج السابقة نستنتج :

- ان انتاج الكلسريدات الأحادية والثنائية من تفاعل الكليسرول مع الأحماض الدهنية الحرة بوجود حامض الكبريتيك كعامل مساعد يتاثر بنسبة الكليسرول اكثر من تاثره بدرجة الحرارة.
- ان افضل نسبة كليسرول ضمن النتائج الحالية هي نسبة ٧٠ إلى ١٤ أحماض دهنية حرة اي ما يعادل نسبة ٨٣%.

PRODUCTION OF MONO AND DIGLYCERIEDES FROM FREE FATTY ACIDS OF OLIVE OIL AND COW'S MILK FAT BY CHIMICAL ESTEREFICATION REACTION

T. M. Taqi
Food Sci. Dep./College
of Agric. And
forestry/Mosul
Univ.,Iraq

R.Khaleel
Food Sci. Dep./College
of Agric. /Tikrit
Univ.,Iraq

S.Amer
Food Sci. Dep./College
of Agric. /Tikrit
Univ.,Iraq

ABSTRACT

Mono and di glycerids were prepared by chemical esterification between laboratory prepared free fatty acids from olive oil and cows' milk fat with glycerol. The ratios were 14:70 and 14:55 in 190c and 215c using sulfuric acid as a catalyst, the reaction hold for five hours. Samples were carrying out each one hour. Acid value mono, di, and tri glycerids ratios were calculated and melting point refractive index saponification number iodine number and infrared absorption spectrum FTIR were calculated for basic fat and oils ,free fatty acids and final product. Results show that the physical and chemical properties and FTIR absorption spectrum were changed between oil , fat , their free fatty acids and final products. The ratio of acid value mono, di and tri glycerids showed that the esterification reactions were influenced by glycerol ratio more than temperature, the acid value decreased with time accompaniment by increasing mono, di, and tri glycerids ratio, the mono glycerids ratio started increasing from the first hour, the di glycerids ratio started increasing from the second hour will tri glycerids start increasing from the third hour.

المصادر

- الأنباري، إيمان حميد عباس (٢٠٠٦). تدعيم الزيوت بالحوامض الدهنية من نوع الاوميكا ٣- ودراسة بعض الخواص الفيزيوكيميائية والتغذوية للزيوت المصنعة. أطروحة دكتوراه، كلية الزراعة، جامعة بغداد.
- الحبيطي، علي قاسم حسن (١٩٩٧). إنتاج الزبد المنخفض الدهن مع الاستبدال الجزئي بالزيوت النباتية. أطروحة دكتوراه، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل.
- تقي، طه محمد (٢٠٠٧). استخدام التبادل الاستيري لإنتاج وتقييم دهون محوره من خلاط دهون حيوانية وزيوت نباتية. أطروحة دكتوراه، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل.
- خريط، روعة حسن (٢٠٠٢). دور عمليات تبادل الأسترة في الحصول على دهون ذات صفات فيزيائية محددة. رسالة ماجستير في الهندسة الزراعية، كلية الزراعة، جامعة حلب.

- ساجدي ، عادل جورج (٢٠٠١). الصناعات الغذائية. الدار الجامعية للطباعة والنشر والترجمة، بغداد.
سلطان، صالح حمادي (١٩٨٢). دراسة تأثير التبادل الاستيري على صفات بعض الزيوت والدهون.
رسالة ماجستير، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل.
- Anonymous (1984). Approved Methods of American Association of Cereal Chemists. St. Paul, MN, USA.
- Anonymous (1970). Association of Official Analytical Chemists Method of Analysis. Washington , DC.
- Awang, R., S.Ahmed , M.F.W.Ibrahim and W.M.Z. Wan Yunus (2004). Synthesis of monoglycerides from dihydroxy stearic acid: effect of reaction parameters. Malaysian Journal of Chemistry. 6: (1)013-019.
- Aylwaed F. (2001). Food Technology Processing and Laboratory Control. Vinay Offset Press ,Jodhpur ,India.
- Borjesson, I. E. and H. Magnus (1999). Synthesis of monoglycerides by glycerolysis of rapeseed oil using immobilized lipase,JAOCS. 76:(6)701-707.
- Fregolente, V. Leanardero, B. B. Cesar, M.F. Rubens , and R. M. Maria (2005). Response surface methodology applied to optimization of distilled monoglycerides production , JAOCS 82:(9)1-7.
- Graver, R. B. (1957). Akinetic Study of The Esterification of Glycerol With Stearic ,Oleic and Linoleic Acids. Msc thesis, University of Michigan ,College of Engireering.
- Nelson, D. L. (2000). Principles of Biochemistry. College of Biochemistry, University of Wisconsin Inc , Madison .
- Shahidi, F. (2005). Baileys Industrial Oil and Fat Products. Sixth Edition ,John Wiley & Sons ,Inc.
- Swern, D. (1982). Baileys Industrial Oil and Fat Products. Vol.2, John Wiley & Sons ,Inc, America.
- Swern, D. (1979). Baileys Industrial Oil and Fat Products. Vol.3, John Wiley & Sons ,Inc, America.
- Williams, C. and B. Judith (2006). Improving The Fat Content Foods. Wood Head publishing limited, England .
- Zeng, F. K. , Y. h. Boyang , W.F. Wang , and X. N. Zheng (2010). Enzymztic production of mono glycerols with camila oil by the glycerolysis reaction ,JAOCS. 87:531-537 .