

الأسطرة الأنزيمية لخلائط من زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند

رولا حموي*⁽¹⁾ ومحمود دهان⁽¹⁾ وفاتن حامد⁽²⁾

(1) قسم علوم الأغذية، كلية الهندسة الزراعية، جامعة حلب، حلب، سورية.

(2) قسم تكنولوجيا الأغذية، الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية، دمشق، سورية.

(*للمراسلة: م. رولا حموي. البريد الإلكتروني: roula31@hotmail.com)

تاريخ القبول: 2020/12/8

تاريخ الاستلام: 2020/10/9

الملخص

نفذ هذا البحث في مخبر تكنولوجيا الزيوت في قسم علوم الأغذية بكلية الهندسة الزراعية بجامعة حلب في عام 2020، حيث تم تطبيق عملية تبادل الأسطرة الأنزيمية بإضافة أنزيم الليباز المستخلص من *Rhizomucor miehei* على خلائط مختلفة من زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند لمعرفة تأثيرها في بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للخلائط المدروسة، والتي شملت رقم التصبن والرقم اليودي ودرجة الانصهار وتركيب الغليسيريدات الثلاثية الصلبة في درجات حرارة مختلفة (SFI%) وتركيب الأحماض الدهنية والغليسيريدات الثلاثية. أظهرت النتائج أن إجراء عملية تبادل الأسطرة كان فعالاً لتعديل الخواص الفيزيائية فقط للخلائط الدهنية المدروسة، حيث كانت الفروقات في قيم درجة الانصهار قبل وبعد تطبيق عملية تبادل الأسطرة عالية المعنوية ($P < 0.05$)، في حين لم تظهر أية فروق معنوية في قيم رقم التصبن والرقم اليودي بين الخلائط المدروسة قبل وبعد عملية تبادل الأسطرة، كما أدت عملية تبادل الأسطرة إلى حدوث انخفاض في قيم SFI% في الخلائط المدروسة تبعاً لنوع ونسب المواد الدسمة المكونة لها وتغيرات واضحة في تركيب الغليسيريدات الثلاثية للخلائط المدروسة، ويمكن الاستنتاج أن خلط وأسطرة زيوت نباتية ذات صفات فيزيائية وكيميائية متباينة يؤدي إلى الحصول على مواد دهنية ذات صفات جديدة ومناسبة لإدخالها في مجالات التصنيع الغذائي المتعددة.

الكلمات المفتاحية: تبادل الأسطرة الأنزيمية، زيوت نباتية، درجة الانصهار، SFI%، أحماض دهنية.

المقدمة:

تختلف المواد الدسمة الطبيعية على اختلاف مصادرها بخواصها الفيزيائية والكيميائية، حيث تلعب هذه الخواص دوراً مهماً في المتطلبات الغذائية والتصنيعية (Gunstone, 2003)، فهي تصنف تبعاً لمصدرها إلى مواد دسمة نباتية وحيوانية المنشأ، وقد يتواجد كلا النوعين في حالة صلبة في درجة حرارة الغرفة، كما في زبدة الكاكاو وزيت النخيل ودهن الحليب ودهون وشحوم الحيوانات، أو قد تكون في حالة سائلة في درجة حرارة الغرفة مثل العديد من أنواع الزيوت النباتية (زيت دوار الشمس وزيت القطن وزيت الزيتون وغيرها) والزيوت البحرية، ويعود ذلك إلى الاختلاف في نوع ونسب ومكان توضع الأحماض الدهنية ضمن جزيئات الغليسيريدات الثلاثية سواء أكان في الموقع 1 أو 2 أو 3 والتي تشكل حوالي 94-96% من كتلة الغليسيريدات الثلاثية (Sloop et al., 2018)، حيث يلعب طول سلسلة الحمض الدهني ودرجة عدم التشبع دوراً

كبيراً في تغيير الخواص الفيزيائية لهذه المواد، فمثلاً يُلاحظ تناسب لزوجة المواد الدسمة عكساً مع درجة عدم إشباع الأحماض الدهنية، وطردياً مع ارتفاع الوزن الجزيئي للحمض الدهني (دهان، 2012)، كما يُلاحظ عدم امتلاك جميع أنواع المواد الدسمة سواء أكانت زيوت أو دهون درجة انصهار واحدة، فهي تتصهر ضمن مجال واسع من درجات الحرارة كونها عبارة عن خليط من الغليسيريدات الثلاثية المختلفة، ولهذا نجد درجة انصهار بعض أنواع الزيوت النباتية تتراوح بين (0-9) م لزيوت الزيتون و(18- حتى 10) م لكل من زيت الذرة وزيت دوار الشمس و(35-45) م لزيت النخيل (كاخيا، 2006)، وتزداد درجة الانصهار بزيادة طول سلاسل الأحماض الدهنية المشبعة المكونة للغليسيريدات الثلاثية (Ako and Min, 2002)، إلا أن هذا الاختلاف والتنوع في صفات الزيوت والدهون لا يلبي كافة متطلبات الصناعات الغذائية المتعددة، الأمر الذي يحد من استخدامها في جميع الصناعات الغذائية، حيث تتطلب صناعة الزبدة النباتية مثلاً صفات فيزيائية محددة تختلف عن الصفات الفيزيائية للمواد الدسمة الداخلة في صناعة المعجنات والشوكولا والحلويات والكاتو والخبز والسمن وغيرها من الصناعات الغذائية المختلفة، وهذا ما دفع الباحثين إلى السعي لإيجاد طرائق جديدة هدفها تحسين الخواص الطبيعية للمواد الدسمة بما يتناسب مع قابلية استخدامها في مختلف الصناعات الغذائية والإستعمالات المنزلية وغيرها (Chairman et al., 2006)، وقد تم العمل على استخدام عملية تبادل الأسترة Interesterification كإحدى أهم عمليات تحسين الخواص الطبيعية للزيوت والدهون (Shahidi, 2005)، حيث تعتمد على تغيير موضع الأحماض الدهنية في جزيئات الغليسيريدات الثلاثية وبالتالي تغيير في تركيب هذه الغليسيريدات الثلاثية، أي أنها تغير فقط توزيع الأحماض الدهنية في الغليسيريدات الثلاثية، وبذلك تحافظ على شكل الأحماض الدهنية بدون تغيير (Amir et al., 2012)، على عكس عملية الهدرجة Hydrogenation التي تؤدي إلى إنتاج أحماض دهنية جديدة من الشكل المفروق Trans ذات الأثر المسرطن على صحة الإنسان بكمية كبيرة، كما قد ترفع مستوى الكوليستيرول الكلي في الدم ومستوى الكوليستيرول الضار LDL، وتخفض مستوى الكوليستيرول الجيد HDL، مما يؤدي إلى زيادة خطر الإصابة بأمراض القلب وتصلب الشرايين التاجي (Konstantinos et al., 2012; Ganguly et al., 2011; Aronis et al., 2012).

تتم عملية تبادل الأسترة بطريقتين الأولى بمساعدة وسائط كيميائية فتسمى أسترة كيميائية Chemical interesterification والثانية بمساعدة وسائط إنزيمية فتدعى أسترة إنزيمية Enzymatic interesterification (Asif, 2011)، تُستخدم عملية تبادل الأسترة الأنزيمية لإنتاج أنواع متعددة من الزبدة النباتية (المارجرين) والدهون المُقَصَّرة Shortening، كما تستخدم لإنتاج بدائل زبدة الكاكاو والتي تدخل في صناعة الشوكولا والحلويات بأنواعها (Bohran et al., 2011) وقد أنجزت العديد من الأبحاث العلمية في مجال تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية باستخدام أنواع مختلفة من أنزيم الليباز على أنواع عديدة من الزيوت والدهون ومجالات استخدامها في مختلف الصناعات الغذائية نتيجة تركيبها المتنوع من الأحماض الدهنية والغليسيريدات وخواصها التصنيعية المتنوعة (Hazirah et al., 2013; Kostecka and Kowalski, 2011; Farmani et al., 2006).

أشار Halil and Issa (2002) من خلال دراسة قاما بها باستبدال دهن العجل الداخل في تصنيع النقانق المدخنة بأستراته مع ثلاثة أنواع من الزيوت النباتية هي زيت النخيل وزيت القطن وزيت الزيتون، ولم يؤد هذا الاستبدال إلى

تغيرات ملحوظة في المظهر واللون والقوام والخواص الحسية للنقانق المدخنة، لكنه رفع من القيمة الغذائية للنقانق المدخنة نتيجة خفض كمية الكوليستيرول المتناولة وإغنائها بالأحماض الدهنية الضرورية للجسم، كما صنَّع (Xia et al. (2014 زبدة نباتية ذات خواص فيزيائية مرغوبة، حاوية على أحماض دهنية متوسطة السلسلة، وخالية من الأحماض الدهنية بالشكل المفروق وذلك من خلال إجراء عملية تبادل الأسترة الأنزيمية باستخدام أنزيم الليباز المستخلص من *Thermomyces lanuginosa* على خليط من زيت بذور الكاميليا و *Palm Stearin* وزيت القطن بنسب محددة، وأشار Lai et al. (1998) إلى عدم وجود فروقات معنوية بين أنواع أنزيم الليباز المستخرج من مصادر مختلفة مثل *Aspergillus niger*, *Mucor miehei*, *Rhizopus javanicus*, *Rhizopus niveus*, *Pseudomonas sp.*, *Candida rugose*) في خفض درجة انصهار مزيج من ستيرين النخيل وزيت دوار الشمس، كما أظهر آخرون إمكانية الحصول على بدائل زبدة الكاكاو عن طريق مزج نسب متفاوتة من زيت النخيل وزيت بذور الصويا المهدرج هدرجة كاملة وأسترتها أنزيمياً باستخدام أنزيم الليباز المستخلص *Thermomyces lanuginosa*

(Soekopitojo et al., 2009)، وبينت نتائج دراسة تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية والكيميائية باستخدام أنزيم الليباز المستخلص من *Candida antarctica* وميتوكسيد الصوديوم على التوالي على خليط من زيت دوار الشمس عالي الأوليك وزيت الكانولا المهدرج كلياً حدوث انخفاض في تركيز الغليسيريدات الثلاثية المشبعة وغير المشبعة وارتفاع في نسبة الغليسيريدات الأحادية والثنائية المشبعة، وتم الحصول على خلاط ذات صفات فيزيائية جديدة كما أظهرت النتائج الحصول على نطاق واسع من اللدونة في الخلاط المؤسرة سواء الكيميائية أو الأنزيمية، مقارنة مع المزايج الفيزيائية وهذا يساعد في إنتاج دهون صحية ذات صفات جديدة محددة تدخل في صناعات غذائية عديدة (Zainal and Yussof, 1999).

تتبع أهمية هذا البحث من زيادة الطلب على إنتاج مشتقات دهنية ذات مواصفات فيزيائية محددة تسمح باستخدامها في تصنيع أنواع مختلفة من المنتجات الغذائية (كالمعجنات والحلويات والخبز والشوكولا والبسكويت وأغذية الأطفال وغيرها)، خالية من الأحماض الدهنية بالشكل المفروق التي تتشكل نتيجة عملية الهدرجة الجزئية، والتي تؤثر بشكل سلبي على صحة وسلامة الإنسان، خاصة إذا ماتم تناولها بكميات كبيرة، بالإضافة إلى ندرة الدراسات والأبحاث العلمية المحلية في هذا المجال، لذلك كان الهدف منه دراسة تأثير عملية تبادل الأسترة الأنزيمية على خلاط مختلفة من زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند ودراسة تأثيرها في بعض خواص هذه الخلاط.

مواد البحث وطرائقه:

مواد العمل:

تم الحصول على المواد الدسمة قيد الدراسة (زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند) من الأسواق المحلية في مدينة حلب، حيث تم مزج خلاط مختلفة منها وبنسب مختلفة وفق الجدول رقم (1):

الجدول (1): نسب خلاط المواد الدسمة المدروسة (%)

رمز العينة	زيت دوار الشمس	زيت جوز الهند
A	100	0
B	75	25
C	60	40
D	50	50

60	40	E
75	25	F
100	0	J

طرائق العمل:

استُخدم لإتمام عملية تبادل الأسترة الأنزيمية مفاعل خاص مكون من جدران مزدوجة لضبط درجة حرارة التفاعل من خلال ترموستات حراري، بالإضافة إلى وجود عدة فتحات في المفاعل، وهي فتحتان لإدخال وإخراج المواد الدسمة وفتحة لإضافة الوسيط وفتحة لدخول غاز الآزوت الخامل، بالإضافة إلى فتحة للخلط الذي يعمل بسرعات مختلفة، حيث تم إضافة 0.5% من انزيم الليباز المستخلص من *Rhizomucor miehei* على شكل معلق والذي تم الحصول عليه من شركة Sigma، وضبطت حرارة التفاعل على 2 ± 70 م° خلال 60 دقيقة وبسرعة تحريك 400 دورة/ دقيقة، ولإيقاف التفاعل تم إضافة محلول من حمض الخل المخفف (5%) والغسيل بالماء المقطر عدة مرات حتى تمام التعادل. أجريت بعض الاختبارات الفيزيائية والكيميائية التالية على المواد الدسمة المستخدمة في الخلائط المدروسة قبل وبعد إجراء عملية تبادل الأسترة الأنزيمية عليها:

- رقم البيروكسيد (ملي مكافئ أوكسجين فعال/كغ زيت) (ISO, 1996a).
 - نسبة الحموضة (مغ KOH / غ) (ISO, 1996b).
 - الرقم اليودي (غرام يود / 100 غرام زيت) بطريقة هانس (AOCS, 1995a).
 - رقم التصبن (ملغرام KOH / غرام زيت) (AOCS, 1995b).
 - درجة الانصهار (Slip melting point SMP) (AOCS, 1990).
 - كمية الغليسيريدات الثلاثية الصلبة في درجات حرارة مختلفة (5 و 10 و 15 و 20 و 25 و 30) م° (SFI%- Solid fat index) باستخدام جهاز التمدد الحراري (AOCS, 2009).
 - كمية ونوع الأحماض الدهنية (باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية GC) (Anonymous, 1998).
- تم تحديد كمية ونوع الأحماض الدهنية في المواد الدسمة قيد الدراسة بعد استزتها وتحويلها إلى استرات ميتيل الأحماض الدهنية، بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية من شركة Shimazu طراز 2010 (Gas Chromatograph) واستخدام استرات الأحماض الدهنية القياسية من شركة Sigma، وعمود شعري قطبي خاص لفصل استرات الأحماض الدهنية أبعاده (100m x 0.25mm x 0.2µm) والغاز الحامل النيتروجين وكاشف اللهب (FID) بدرجة حرارة 250 م° ودرجة حرارة الحاقن 230 م° وبتدفق 1مل/د وبمنظاف حقن 1:30 split وكمية العينة 1 ميكروليتر.
- تركيب الغليسيريدات الثلاثية (باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية GC) (Anonymous, 1998).
- تم الكشف عن تغير كمية الغليسيريدات الثلاثية ونوعها في الخلائط الدهنية المدروسة قبل وبعد تطبيق عملية تبادل الأسترة بواسطة جهاز الكروماتوغرافيا الغازية من شركة Shimazu طراز 2010 (Gas Chromatograph) واستخدام استرات الأحماض الدهنية القياسية من شركة Sigma، وعمود شعري قطبي خاص لفصل استرات الأحماض الدهنية أبعاده (30m x 0.25mm x 0.15µm) والغاز الحامل الآزوت وكاشف اللهب (FID) بدرجة حرارة 360 م° ودرجة حرارة الحاقن 360 م° وبتدفق 2مل/د وبمنظاف حقن 1:30 split وكمية العينة 1 ميكروليتر.

تُفذت التجارب باستخدام تصميم كامل العشوائية RCD حيث تم تحليل النتائج باستخدام برنامج Genstat 12 وقورنت المتوسطات باستخدام اختبار دانكان عند مستوى معنوية $P < 0.05$ ، كما تم حساب متوسطات ثلاث مكررات من التحاليل المذكورة في البحث وحساب الانحراف المعياري لها.

النتائج والمناقشة

أولاً: الاختبارات الفيزيائية والكيميائية للزيوت النباتية الداخلة في تركيب الخلطات الدهنية المدروسة.

يُلاحظ من الجدول رقم (2) أن جودة المواد الدسمة الأولية الداخلة في تركيب الخلطات الدهنية المدروسة كانت عالية بدلالة انخفاض مؤشري الجودة (رقم البيروكسيد ونسبة الحموضة)، وهذا مهم جداً لضمان فعالية الأنزيم لإتمام عملية تبادل الأسترة الأنزيمية (Rajendran et al., 2009)، حيث كان رقم البيروكسيد لزيت دوار الشمس وزيت جوز الهند ضمن الحد المسموح به للزيوت المكررة في المواصفة القياسية السورية (10 ميلي مكافئ أوكسجين/كغ)، وكانت نسبة الحموضة المحسوبة على أساس حمض الأوليك ضمن الحد المسموح به للزيوت المكررة (الحد المسموح به 0.3%) (Shahidi, 2005)، كما يتبين من الجدول رقم (2) أن قيم رقم التصبن لكل زيت نباتي مدروس وقع ضمن المجال المحدد لها، حيث يتراوح رقم التصبن لكل من زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند 188-194 و 248-265 (مغ KOH/غرام) على التوالي (دهان، 2012)، والذي يعتمد على طول سلسلة الحمض الدهني في جزيء الغليسيريد الثلاثي، فكلما كانت سلاسل الأحماض الدهنية طويلة، كلما كان رقم التصبن منخفضاً، ويلاحظ أيضاً تفاوت قيم الرقم اليودي بشكل كبير بين عينة زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند، كونه يعتمد على درجة عدم تشبع المادة الدسمة، حيث يزداد الرقم اليودي بزيادة عدد الروابط الزوجية والعكس صحيح (Gaman and Sherrington, 1996)، وعند تقدير درجة الحرارة التي تتحول فيها المادة الدسمة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة (درجة الانصهار) باستخدام طريقة الأنابيب الشعرية المفتوحة، يُستدل من الجدول ذاته ارتفاع درجة حرارة انصهار زيت جوز الهند إلى 25 م°، ويعود سبب ذلك إلى طول سلاسل الأحماض الدهنية الموجودة فيه وارتفاع كمية الأحماض الدهنية المشبعة ذات السلاسل القصيرة والمتوسطة، حيث تزداد درجة الانصهار في الأحماض الدهنية المشبعة بزيادة عدد ذرات الكربون في سلاسل الأحماض الدهنية وبالتالي كلما طالت السلسلة الكربونية، وتتنخفض بزيادة عدد الروابط الزوجية للأحماض الدهنية (Gunstone, 2003)، في حين تشير الدراسات المرجعية أن درجة انصهار زيت دوار الشمس منخفضة وتصل حتى -18 م° نتيجة احتوائه على نسبة مرتفعة من الأحماض الدهنية غير المشبعة وبشكل خاص حمض اللينولييك متعدد الروابط الزوجية، إذ تنخفض درجة الانصهار بزيادة عدد الروابط الزوجية للأحماض الدهنية (Gunstone, 2002).

الجدول (2): الصفات الفيزيائية والكيميائية للزيوت النباتية المدروسة

نوع التحليل	نوع المادة الدسمة	زيت دوار الشمس	زيت جوز الهند
رقم البيروكسيد (ميلي مكافئ أوكسجين/كغ)		0.03±1.4	0.01±1.1
نسبة الحموضة (محسوبة على أساس حمض الأوليك)		0.001±0.07	0±0.03
رقم التصبن (مغ/كغ KOH)		2.1±194.4	2±249.8
الرقم اليودي (غرام يود/100 غرام)		1.1±126.1	0.01±11.8
درجة الانصهار (م°)		*	0.1±25

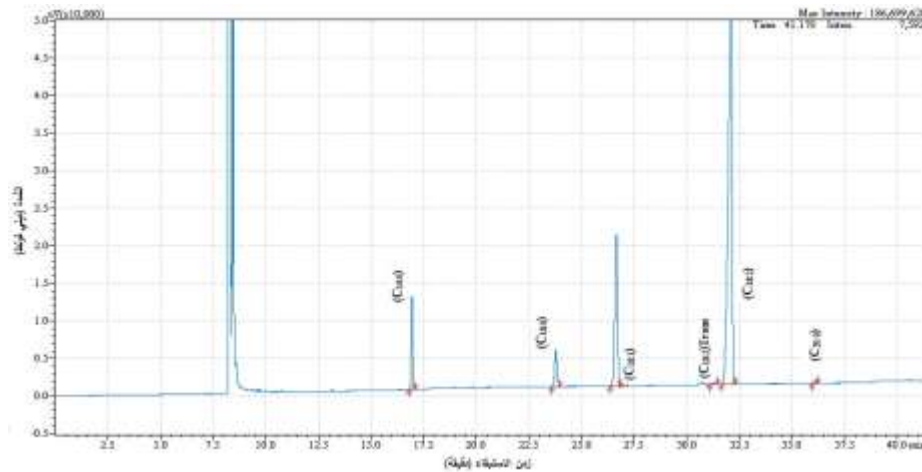
* لم تُحدد لصعوبة التحليل نتيجة الانخفاض الكبير

يتبين من الجدول رقم (3) وجود اختلاف واضح في تركيب الأحماض الدهنية بين نوعي الزيت المستخدم في تركيب الخلائط الدهنية المدروسة والذي بدوره ينعكس على الخصائص الفيزيائية والتغذية لهذه الزيوت المدروسة، إذ يلاحظ ارتفاع نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة حتى 88.3% من إجمالي الأحماض الدهنية في زيت دوار الشمس، في حين لم تتجاوز نسبتها 6.64% في زيت جوز الهند، وقد شكّل حمض اللينولييك متعدد الروابط الزوجية النسبة الكبرى من هذه الأحماض الدهنية غير المشبعة في زيت دوار الشمس (68.67%)، وهو من الأحماض الدهنية الضرورية التي لا يستطيع جسم الإنسان تصنيعها بمفرده والتي تلعب أدواراً حيوية هامة في جسم الإنسان (Gunstone, 2002)، في حين لم تتجاوز نسبة هذا الحمض حوالي 1.23% في زيت جوز الهند.

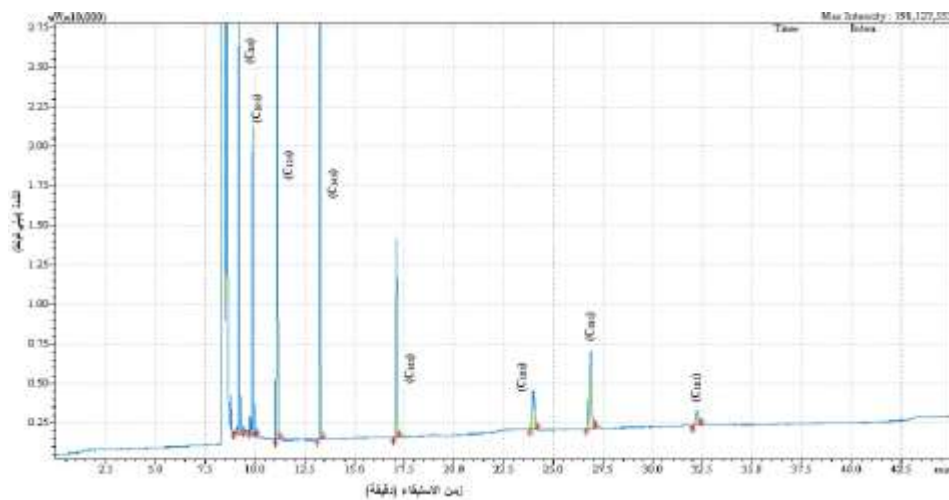
الجدول (3): محتوى الأحماض الدهنية في الزيوت النباتية المستخدمة في الخلائط المدروسة

نسبة الأحماض الدهنية (%)		نوع الحمض الدهني
زيت جوز الهند	زيت دوار الشمس	
0.01±8.95	-	حمض الكابرليك (C8:0)
0.01±7.06	-	حمض الكابريك (C10:0)
0.08±50.22	-	حمض اللاوريك (C12:0)
0.06±16.61	-	حمض الميريستيك (C14:0)
0.03±8.00	0.05±6.87	حمض البالمييك (C16:0)
0.01±2.32	0.09±4	حمض الستاريك (C18:0)
0.07±5.41	0.08±19.31	حمض الأوليك (C18:1)
-	0.01±0.12	حمض اللينولييك (Trans C18:2)
0.04±1.23	0.12±68.67	حمض اللينولييك (C18:2)
-	0.04±0.18	حمض الأراكيديك (C20:0)
0.2	0.85	أحماض دهنية أخرى
93.16	11.05	% للأحماض الدهنية المشبعة
6.64	88.3	% للأحماض الدهنية غير المشبعة

يلاحظ أيضاً من الجدول ذاته (3) ومن الشكلين رقم (1) و(2) اللذين يوضحان قمم الأحماض الدهنية في زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند على التوالي احتواء زيت جوز الهند على مجموعة متنوعة من الأحماض الدهنية المشبعة (قصيرة ومتوسطة وطويلة السلسلة الكربونية) يغلب عليها حمض اللاوريك متوسط السلسلة الكربونية والذي يعتبر الحمض المميز لزيت جوز الهند، في حين لا يحتوي زيت دوار الشمس على أحماض دهنية مشبعة قصيرة ومتوسطة السلسلة الكربونية، وإنما فقط طويلة السلسلة الكربونية متمثلة بالأحماض التالية: البالمييك والستاريك والأراكيديك (Shahidi, 2005).



الشكل (1): قمم الأحماض الدهنية في زيت دوار الشمس



الشكل (2): قمم الأحماض الدهنية في زيت جوز الهند

ثانياً: الاختبارات الفيزيائية والكيميائية للخلطات الدهنية المدروسة قبل وبعد تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية أوضحت نتائج التحليل الإحصائي لرقم التصبن والرقم اليودي للخلائط المدروسة قبل وبعد إجراء عملية تبادل الأسترة الأنزيمية الواردة في الجدول رقم (4) أن الفروقات كانت غير معنوية بدلالة قيمة T عند مستوى معنوية 5%، وهذا يتوافق مع أبحاث علمية عديدة تؤكد أن عملية تبادل الأسترة الأنزيمية لا تؤثر في تغيير الخواص الكيميائية للخلائط الدهنية كونها تغير توضع الأحماض الدهنية على جزيئات الغليسيريدات الثلاثية فقط (Clerc et al., 2012; Tang et al., 2012).

الجدول (4): قيم رقم التصبن والرقم اليودي للخلائط المدروسة

الخلائط المدروسة		رقم التصبن ^{NS} (مغ/كOH غرام)		الرقم اليودي ^{NS} (غرام يود / 100 غرام)	
قبل الأسترة	بعد الأسترة	قبل الأسترة	بعد الأسترة	قبل الأسترة	بعد الأسترة
B	1.2±204.6	1.1±203.8	1.1±95.4	0.8±94.9	1.1±95.4
C	1.9±216.6	1±215.9	1.8±82.7	0.6±81.3	1.8±82.7
D	2.1±223.8	0.8±221.9	0.5±70.2	1.3±69.1	0.5±70.2
E	0.9±228.9	1.2±227.6	0.5±58.2	0.2±57.6	0.5±58.2
F	1.8±241.4	0.8±241.3	0.2±42.3	0.1±42.0	0.2±42.3

NS الفروق غير معنوية بين قيم رقم التصبن والرقم اليودي قبل وبعد إجراء عملية تبادل الأسترة الأنزيمية.

يُلاحظ من الجدول رقم (5) حدوث انخفاض في درجات انصهار الخلائط المدروسة بعد تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية عليها وذلك تبعاً لنسب المواد الدسمة الداخلة في تركيبها، حيث أظهرت الدراسة الإحصائية أن الفروقات في قيم درجة الانصهار قبل وبعد عملية تبادل الأسترة الأنزيمية كانت عالية المعنوية بدلالة قيمة T عند مستوى معنوية 5%، وهذا يتوافق مع نتائج العديد من الدراسات والأبحاث العلمية التي تشير إلى دور عملية تبادل الأسترة الأنزيمية في إنتاج بدائل دهنية ذات خواص انصهار مرغوبة تبعاً لغرض تصنيعها (Yu et al., 2018; Goli et al., 2008)، وتجدر الإشارة إلى أن أكبر انخفاض في درجة الانصهار قبل وبعد تطبيق عملية الأسترة الأنزيمية سُجل في الخليط E الذي يحتوي على 40% زيت دوار الشمس و60% زيت جوز الهند، في حين سُجل أقل انخفاض في الخليط B الذي يحتوي على 75% زيت دوار الشمس و25% زيت جوز الهند.

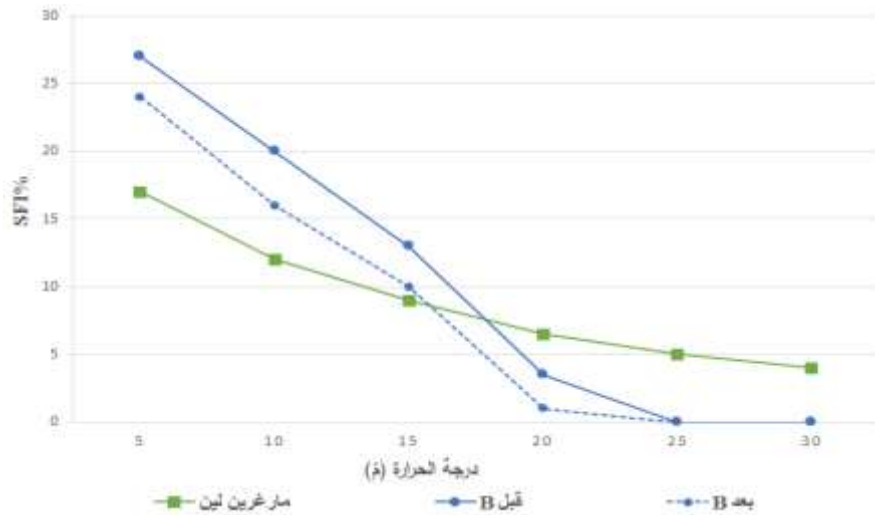
الجدول (5): درجة انصهار الخلائط الدهنية المدروسة قبل وبعد عملية تبادل الأسترة

الخلائط المدروسة		قيم درجة الانصهار (م) **
		بعد عملية تبادل الأسترة
		قبل عملية تبادل الأسترة
B	0.05 ± 3.1	0.2 ± 1.9
C	0.1 ± 8.3	0.1 ± 5.7
D	0.1 ± 14.2	0.05 ± 10.8
E	0.2 ± 17.4	0.1 ± 13.2
F	0.1 ± 20.8	0.2 ± 17

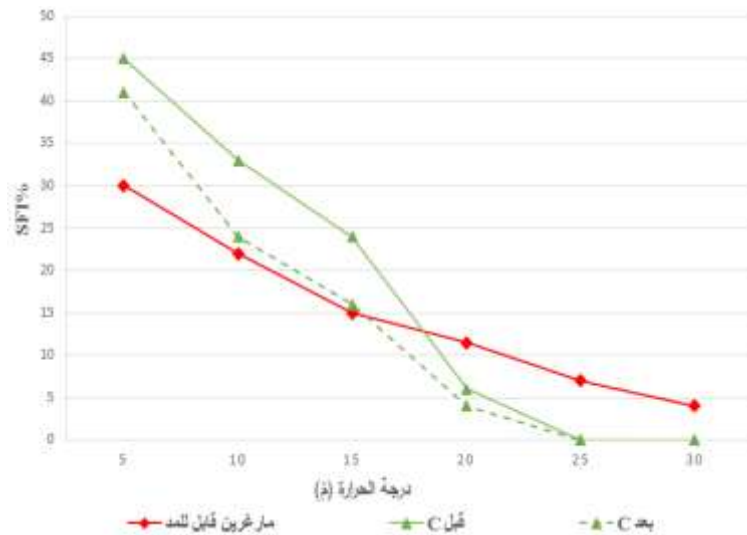
** الفروق عالية المعنوية بين قيم درجة الانصهار قبل وبعد إجراء عملية تبادل الأسترة الأنزيمية.

عند تقدير كمية الغليسيريدات الثلاثية الصلبة في درجات حرارة مختلفة (SFI% - Solid Fat Index) يستدل من الأشكال البيانية ذات الأرقام (3 و 4 و 5 و 6 و 7) تغير تركيب الغليسيريدات الثلاثية الصلبة عند درجات حرارة مختلفة ابتداءً من درجة حرارة 5 م° حتى 30 م° في الخلائط الدهنية المدروسة نتيجة تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية عليها، حيث يُلاحظ أن عملية تبادل الأسترة خفّضت من كمية الغليسيريدات الثلاثية الصلبة للخلائط المدروسة تبعاً لنوع ونسب الزيوت النباتية الداخلة في تركيبها، وتشير المراجع العلمية إلى وجود أنواع مختلفة من المارجرين المستخدم في الغذاء تتباين فيما بينها تبعاً لاختلاف قيم SFI% فيها، فمنها المارجرين اللين والمارجرين القابل للمد أو الفرد ومارجرين الطبخ ومارجرين المناطق الحارة (الاستوائية) وغيرها (List et al., 1995; Sahri and Idris, 2010)، وعند إجراء مقارنة بين مجال قيم SFI% لأنواع الخلائط الدهنية المدروسة في هذا البحث وبعض أنواع المارجرين المستخدم في الغذاء، يستدل من الشكل رقم 3 والذي يبين قيم SFI% للخليط B الذي يحتوي على 75% زيت دوار الشمس و25% زيت جوز الهند قبل وبعد تطبيق عملية تبادل الأسترة بالمقارنة مع قيم SFI% للمارجرين اللين حدوث تقارب في القيم عند درجة حرارة 15 م° وذلك بعد تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية على الخليط، في حين قاربت قيم SFI% للخليط C الذي يتكون من 60% زيت دوار الشمس و40% زيت جوز الهند قيم SFI% للمارجرين القابل للمد بين درجات الحرارة 10-15 م° بعد تطبيق عملية تبادل الأسترة كما هو موضح في الشكل رقم 4، ويلاحظ أيضاً من الشكل رقم 5 أن تركيب الغليسيريدات الثلاثية الصلبة للخليط D الذي يحتوي على نسبة متساوية من زيت دوار الشمس وزيت جوز الهند بعد إجراء عملية تبادل الأسترة قاربت مارجرين الطعام وذلك في المجال الحراري 5-10 م° أي في حدود درجة حرارة البراد، كما قاربت قيم SFI% للخليط E الذي يتكون من 40% زيت دوار الشمس و60% زيت جوز الهند بعد تطبيق الأسترة قيم SFI%

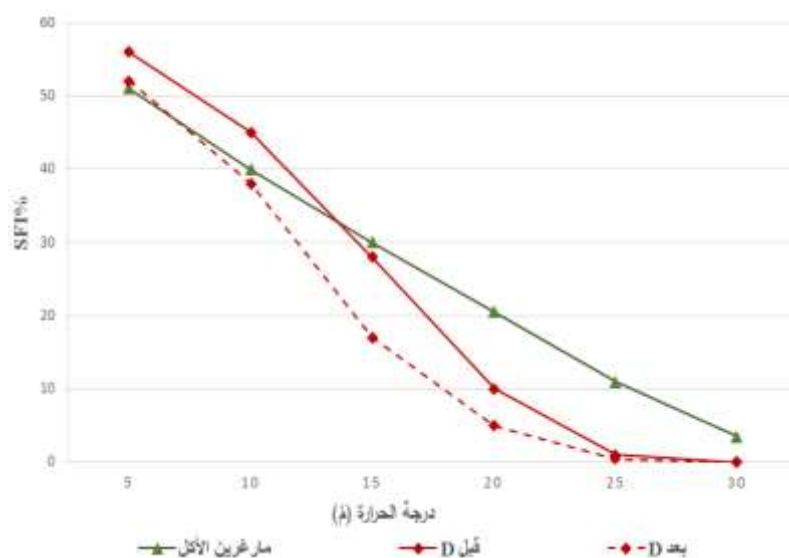
لمارغرين الطعام في المجال الحراري 5-15م وهو أكبر مجال حراري كبير وذلك كما هو موضح في الشكل رقم 6، ومن جهة أخرى يلاحظ من الشكل ذاته أن عملية تبادل الأسترة الأنزيمية حولت الخليط E من خليط متوسط الصلابة إلى خليط لين وذلك بالاعتماد على المراجع العلمية السابقة والتي تشير إلى أن الدهون تكون لينة عند احتوائها على أقل من 12% من SFI في درجة حرارة الغرفة (20م) (Zhang et al., 2004)، كما يستدل من الشكل 7 وجود تقارب في قيم SFI% للخليط F بعد تطبيق عملية تبادل الأسترة عليه مع قيم SFI% لمارغرين الطعام عند درجة الحرارة 15 م، وهذا يتوافق مع العديد من الدراسات والأبحاث العلمية السابقة (Ahmadi et al., 2008; Karabulut et al., 2004).



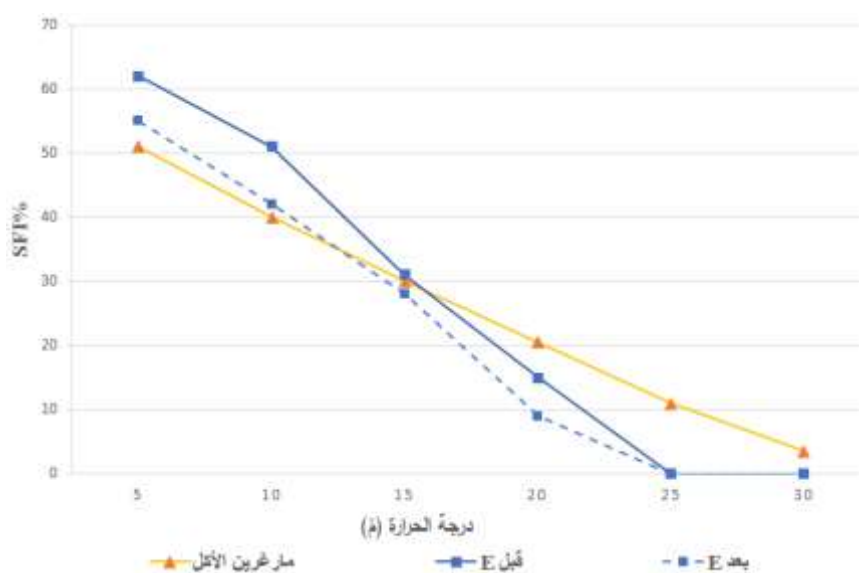
الشكل (3): مقارنة SFI% للخليط B قبل وبعد عملية تبادل الأسترة مع المارغرين اللين



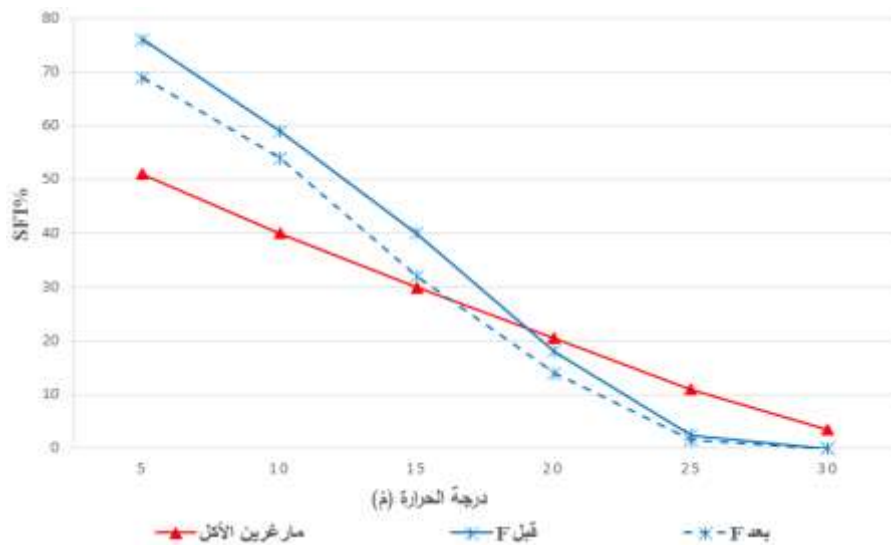
الشكل (4): مقارنة SFI% للخليط C قبل وبعد عملية تبادل الأسترة مع المارغرين القابل للمد



الشكل (5): مقارنة SFI% للخليط D قبل وبعد عملية تبادل الأسترة مع مارجرين الطعام



الشكل (6): مقارنة SFI% للخليط E قبل وبعد عملية تبادل الأسترة مع مارجرين الطعام



الشكل (7): مقارنة SFI% للخليط F قبل وبعد عملية تبادل الأسترة مع مارجرين الطعام

يبين الجدول رقم (6) حدوث تغيرات واضحة في نوع وكمية الغليسريدات الثلاثية نتيجة تبادل أماكن الأحماض الدهنية بين نوعي الزيوت النباتية الداخلة في تركيب الخليط E قبل وبعد عملية تبادل الأسترة، والتي يسود فيها السلاسل الكربونية المتوسطة في زيت جوز الهند والطويلة في زيت دوار الشمس، حيث شكلت الغليسريدات الثلاثية ذات 38 ذرة كربون النسبة الأكبر من مجمل الغليسريدات الثلاثية الموجودة في الخليط E قبل تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية عليه (22.4%)، بينما لم تتجاوز نسبة الغليسريدات الثلاثية ذات 30 ذرة كربون (1.6%)، كما يلاحظ عند تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية على الخليط المدروس ارتفاع نسبة الغليسريدات الثلاثية ذات 38 ذرة كربون إلى (33%) وهي النسبة الأكبر من مجمل الغليسريدات الثلاثية، في حين شكلت الغليسريدات الثلاثية ذات 40 ذرة كربون النسبة الأقل (1.1%) من مجمل الغليسريدات الثلاثية المدروسة، كما أظهرت النتائج الموضحة في الجدول رقم (6) حدوث انخفاض شبه كامل للغليسريدات الثلاثية الأكثر من 48 ذرة كربون بعد تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية على الخليط وذلك على حساب باقي الغليسريدات الثلاثية الموجودة فيه، وبالمقابل أدى تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية إلى ظهور غليسريدات ثلاثية جديدة لم تكن موجودة قبل تطبيقها وهي C₃₆، وهذا يتوافق مع العديد من الدراسات والأبحاث العلمية السابقة (Yu et al., 2018; Kostecka and Kowalski, 2011; Ahmadi et al., 2008).

الجدول (6): تغير كمية ونوع الغليسريدات الثلاثية في الخليط E قبل وبعد عملية تبادل الأسترة

زمن الاستبقاء (دقيقة)	عدد ذرات الكربون في الغليسريدات الثلاثية	كمية الغليسريدات الثلاثية قبل الأسترة (%)	كمية الغليسريدات الثلاثية بعد الأسترة (%)
2.243	C24	4.7	4.3
3.514	C26	11.4	9
5.329	C28	5.5	15.3
8.151	C30	1.6	2.8
10.487	C32	3.2	3.1
11.776	C34	5.5	5.9
13.979	C36	-	12.9
15.958	C38	22.4	33
16.207	C40	10.1	1.1
18.340	C42	2.6	2.4
21.642	C44	2.8	4.6
22.100	C46	4	5.5

-	2.8	C48	34.741
-	9.5	C50	36.933
-	9.2	C52	38.804
-	4.6	C54	40.626

الاستنتاجات:

- تلعب عملية تبادل الأسترة الأنزيمية دوراً هاماً في تعديل الخواص الفيزيائية فقط للخلائط الدهنية دون حدوث أي تأثير في الخواص الكيميائية لها.
- تعمل عملية تبادل الأسترة الأنزيمية على الحصول على منتجات دهنية ذات خواص فيزيائية جديدة يمكن استخدامها كبدايل عن عملية الهدرجة الجزئية وتوجيهها بحسب متطلبات التصنيع الغذائي المختلفة.
- تقارب قيم SFI% للخلائط الدهنية المدروسة بعد تطبيق عملية تبادل الأسترة عليها مع قيم SFI% لبعض أنواع المارجرين المستخدم في الغذاء عند مجالات حرارية مختلفة.
- خلط وأسترة أنواع مختلفة من الزيوت النباتية أنزيمياً بنسب متعددة يمكن أن يؤدي إلى الحصول على خلائط دهنية تدخل في صناعة أنواع مختلفة من المارجرين المستخدم في الغذاء.
- أدى تطبيق عملية تبادل الأسترة الأنزيمية إلى حدوث تغير في نوع وكمية الغليسريدات الثلاثية الموجودة في الخلائط الدهنية المدروسة.

الشكر:

يتقدم الباحثون بالشكر إلى الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية وكلية الهندسة الزراعية بجامعة حلب على تقديمهم كل مايلزم لإنجاز هذا البحث ودعم البحث العلمي.

المراجع:

- دهان، محمود (2012). تقانة الزيوت (الجزء النظري). منشورات جامعة حلب، 356 صفحة.
- كاخيا، طارق إسماعيل (2006). مدخل إلى تكنولوجيا الزيوت والدهون والصناعات القائمة عليها. منشورات جامعة دمشق، 312 صفحة.
- Ahmadi, L.; J. Amanda; G. Marangoni (2008). Chemical and Enzymatic Interesterification of Tristearin/ Triolein-Rich Blends: Chemical Composition, Solid Fat Content and Thermal Properties. European Journal of Lipid Science and Technology. 110(11): 1014–1024.
- Akoh, C. C.; and D. B. Min (2002). Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Marcel Dekker, New York. 2nd Edition. Pp1014.
- Anonymous. (1998). Official Methods and Recommended Practices of American Oil Chemical Society. 5th Ed. AOCS, Campaign, Illinois, USA.
- Amir, R.M.; M. A. Shabbir; M. R. Khan and S. Hussain (2012). Interesterification of Fats and Oils. A Review. Pakistan Journal of Food Sciences. 22 (3): 143-153.
- AOCS, American Oil Chemists' Society. (1995a). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society. cd 3-25
- AOCS, American Oil Chemists' Society. (1995b). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society. ce 1-62

- AOCS. American Oil Chemists' Society. (1990). Official and Recommended Methods of the American Oil Chemist's Society, 15th ed. Champaign, III.: AOCS Press.
- AOCS. American Oil Chemists' Society. (2009). Determination of Solid Fat Content in Edible Oils and Fats by the Direct Method. In: Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society. Champaign, III.: AOAC. p. Cd 16b-93.
- Asif, M. (2011). Process Advantages and Product Benefits of Interesterification in Oils and Fats. *International Journal of Nutrition, Pharmacology, Neurological Diseases*, 1(2).
- Aronis, K.N.; R.J. Joseph; G.L. Blackburn; and C. Mantzoros (2011). Trans -Fatty acids, insulin resistance/diabetes, and cardiovascular disease risk. *Metabolism*. 60: 901–905.
- Bohran R. H.; M. said; and M. M. sahri (2011). Enzymatic interesterification of palm products for producing low calorie Cacao Butter substitutes. *Journal of Applied Sciences*, 11(22): 3750-3754.
- Chairman, D. S.; M. Belcher; T. Dawson; B. Delaney; and J. Wilken (2006). Food Fats and Oils. Institute of Shortening and Edible Oils. Washington. 9th Edition. Pp44.
- Clerc N. D.; S. Dathine; M. T. Nguyen; V. G.; Dewettinck (2012). Enzymatic Interesterification of Palm Oil and Fractions: Monitoring the Degree of Interesterification using Different Methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 89(2): 219-229.
- Gaman, P. M.; and K. B. Sherrington (1996). The Science of Food. 4th Edition. Pp246.
- Ganguly, R.; and G. N. Pierce (2012). Trans fat involvement in cardiovascular disease. *Molecular Nutrition and food Research*. (56): 1090–1096.
- Goli S. A. H.; M. M. Sahri; M. Kadivar, (2008). Enzymatic Interesterification of Structured Lipids Containing Conjugated Linoleic Acid with Palm Stearin for Possible Margarine Production. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 110: 1102–1108.
- Gunstone, F. D. (2002). Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties, and Uses (Sheffield Chemistry and Technology of Oils and Fats). Blackwell, U.K. 1st Edition. Pp337.
- Gunstone, F. D. (2003). Lipids for Functional Foods and Nutraceuticals. Oily Press. UK. 1st Edition. Pp344.
- Farmani J.; M. safari; M. hamed, (2006) . Application of Palm Olein in the Production of Zero-Trans Iranian Vanaspati Through Enzymatic Interesterification. *European Journal Lipid Science Technology*. 108(8): 636–643.
- Halil, V.; and J. Issa (2002). Replacement of Beef Fat in Frankfurters by Interesterified Palm, Cottonseed and Olive Oils. *European Food Research Technology*. 214: 465- 468.
- Hazirah, S.; M. F. Norizzah; and A. R. Zaliha (2013). Effects of Enzymatic interesterification on the physicochemical properties and Textural Properties of Palm Stearin, Palm kernel oil and Soybean oil blends. *International journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, (3)4: 398-403.
- ISO., (1996a) "ISO 3960" Determination of Peroxide Value, 4th ed, Switzerland Geneva. 9 pages.
- ISO., (1996b) "ISO 660" Determination of Acid Value and Acidity, 3rd ed, Switzerland. Geneva. 9 pages.

- Karabulut, I.; S. Turan; and G. Ergin (2004). Effects of Chemical Interesterification on Solid Fat Content and Slip Melting Point of Fat/Oil Blends. *European Food Research and Technology*, 218(3): 224-229.
- Kostecka, M.; B. Kowalski (2011). Enzymatic and chemical interesterification of chicken fat and rapeseed oil (2:3 wt/wt) mixture. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*. 84.
- Konstantinos, N.A.; M. K. Sami; S. M. Christos (2012) Effects of Trans Fatty Acids on Glucose Homeostasis: A Meta-Analysis of Randomize, Placebo-Controlled Clinical Trials. *American Journal clinical nutrition*, 96: 1093–1099.
- Lai, O.M.; H.M. ghazali; C. L., chong (1998) Effect of Enzymatic Transesterification on the Melting Points of Palm Stearin-Sunflower Oil Mixtures. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 75: 881-886.
- List, G. R.; Mounts F.; W. E. Neff (1995). Margarine and Shortening Oils by Interesterification of Liquid and Trisaturated Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society*. (72)3.
- Rajendran A.; A. palanisamy; and V. thangavelu (2009). Lipase Catalyzed Ester Synthesis for Food Processing Industries. *Brazilian archives of biology and technology*. 52(1): 207-219.
- Sahri, M. M. and N. A. Idris (2010). Palm Stearin as Low Trans Hard Stock for Margarine. *Sains Malaysiana*. 39(5): 821-827.
- Sloop, G.D.; J. J. Weidman; and J. A. Stcy (2018). Perspective: interesterified triglycerides, the recent increase in deaths from heart disease, and elevated blood viscosity. *Therapeutic Advances in Cardiovascular Disease*. 12(1) 23–28.
- Soekopitojo S.; P. hariyadi; T.R. muchtadi; N. andarwulans (2009). Enzymatic Interesterification of Palm Oil Midfraction Blends for the Production of Cocoa Butter Equivalents. *Journal of Food Agriculture*. 2(40): 807-816.
- Shahidi, F. (2005). *Bailey's industrial oil and fat products*. 6th Edition. Canada.
- Tang L.; J. Hu; X. M. Zhu; L. Luo; L. Lei; Z. Teng; K. T. Lee (2012). Enzymatic Interesterification of Palm Stearin with Cinnamomum camphora Seed Oil to Produce Zero-trans Medium-Chain Triacylglycerols - enriched Plastic Fat. *Journal of Food Science*. 77(4): 454–460.
- Xia, R.; X. M. Zhu; H. Xiong; S. Wang; C. Bail; and Q. Zhao (2014). Characterization of Zero-Trans Margarine Fats Produced from Camellia Seed Oil, Palm Stearin and Coconut Oil Using Enzymatic Interesterification Strategy. *International Journal of Food Science and Technology*. 49: 91–97.
- Yu D.; X. Qi; Y. Jiang; D. Zou; L. Wang; L. Jiang; L. Qin, (2018). Preparation of Margarine Stock Rich in Naturally Bioactive Components by Enzymatic Interesterification. *Journal of Oleo Science*. 67(1): 29-37.
- Zainal Z.; M. S. A., yusoff (1999). Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Palm Kernel Olein. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 76(9).
- Zhang H.; L. S. Pedersen; D. Kristensen; J. A. Nissen; H. C. Holm, (2004). Modification of Margarine Fats by Enzymatic Interesterification: Evaluation of a Solid-Fat-Content-Based Exponential Model with Two Groups of Oil Blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 81(7): 653-658.

The Enzymatic Interesterification of Mixtures of Sunflower and Coconut Oils

Roula Hamoui ^{(1)*}, Mahmud Dahan ⁽¹⁾, and Faten Hamed⁽²⁾

(1).Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Aleppo University, Aleppo, Syria.

(2).Department of food technology, General Commission for Scientific Agricultural Research (GCSAR), Damascus, Syria.

(*Corresponding author: Eng. Roula Hamoui E-mail: roula31@hotmail.com).

Received: 9/10/2020

Accepted: 8/12/2020

Abstract:

This research was carried out at the oil technology laboratory in department of food science of the faculty of Agriculture engineering in 2020, Enzymatic interesterification was carried out using the lipase enzyme extracted from *Rhizomucor miehei* on various mixtures of sunflower oil and coconut oil to find out the effect in its physical and chemical properties, which containing number of saponification, iodine value, slip melting point, the amount of solid triglycerides at different temperatures, Solid Fat Index% (SFI%) and fatty acids and triglycerides composition. The results showed that the interesterification was effective to modify only the physical properties of the mixture studied, and the different produced lipids with specific new properties, where the differences in the melting point before and after interesterification were highly significant, while no significant differences appeared in the number of saponification and iodine value between the studied mixtures before and after interesterification. The interesterification resulted a decrease in SFI% according the type and proportions of the constituent lipids and also a clearly changes in triglycerides composition in the studied mixtures, by conclusion, the mixing and interesterification of vegetable oils with different of physical and chemical properties lead to obtaining lipids with new physical properties that could be used in various food processing.

Keywords: Enzymatic Interesterification, vegetable oils, Slip Melting Point, SFI%, fatty acids.