

بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی اولئوژل روغن آفتابگردان

مهدی نادری¹، جمشید فرمانی²، لادن رشیدی³

1- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

2- نویسنده مسئول: استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
پست الکترونیک: jamshid_farmani@yahoo.com

3- استادیار گروه پژوهشی مواد غذایی، پژوهشکده مواد غذایی و کشاورزی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاریخ دریافت: 94/1/19

تاریخ پذیرش: 94/4/23

چکیده

سابقه و هدف: مونوآسیل گلیسرول‌ها می‌توانند به عنوان ژل ساز آلی در تولید اولئوژل از روغن خوراکی استفاده شوند. در این مطالعه اثر افزودن مونوآسیل گلیسرول بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن آفتابگردان بررسی شده است.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق، سه نمونه اولئوژل از طریق افزودن 0/5، 3/0 یا 5/0 درصد وزنی/وزنی مونوآسیل گلیسرول تقطیر شده به روغن آفتابگردان تهیه شدند. ترکیب اسیدهای چرب، عدد یدی، مقاومت اکسایشی، نقطه ذوب، درصد چربی جامد، کینتیک بلورینه شدن و ویژگی‌های رئولوژیکی نمونه‌ها بررسی شد. همچنین تغییرات عدد پراکسید و درصد اسید چرب آزاد نمونه‌ها در دمای 60°C در یک دوره 31 روزه (با فواصل زمانی 3 روزه) بررسی شدند.

یافته‌ها: در مقایسه با روغن آفتابگردان خالص، نمونه‌های اولئوژل ساخته شده با استفاده از مونوآسیل گلیسرول، درصد اسیدهای چرب اشباع، نقطه ذوب، درصد چربی جامد، مدول ذخیره و مدول افت بالاتر و عدد یدی و زمان مقاومت به بلورینه شدن کمتر داشتند. افزودن مونوآسیل گلیسرول اگرچه بر مقاومت اکسایشی بی‌تأثیر بود، با این حال پس از 14 روز نگهداری در دمای 60°C، اولئوژل‌های حاوی 5 درصد مونوآسیل گلیسرول عدد پراکسید و درصد اسید چرب آزاد بالاتر داشتند.

نتیجه‌گیری: به طور کلی، با افزودن مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان، ویژگی‌های آن از روغن به چربی تغییر می‌یابد. این تغییر حالت همراه با کمی افزایش در درصد اسیدهای چرب اشباع و کاهش مقاومت اکسیداتیو بود.

واژگان کلیدی: مونوآسیل گلیسرول، ارگانوژل، اولئوژل، خصوصیات فیزیکوشیمیایی، روغن آفتابگردان

• مقدمه

و تری آسیل گلیسرول و همچنین انسولین در خون نیز می‌باشد (3). مونو آسیل گلیسرول تقطیر شده شامل 90 تا 95 درصد 1- مونو آسیل گلیسرول، 3 تا 5 درصد 2- مونوآسیل گلیسرول، 2 تا 4 درصد دی آسیل گلیسرول و کمتر از 1 درصد گلیسرول و اسید چرب آزاد می‌باشد و در اثر استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی یا حیوانی با مولکول گلیسرول به دست می‌آید (4). از کاربردهای اولئوژلاسیون می‌توان به تولید محصولات نظیر بستنی، پنیر و محصولات قنادی که در فرآیند تولیدشان از چربی‌های اشباع به‌منظور دستیابی به بافت سخت مورد نظر استفاده می‌شود اشاره کرد

ارگانوژل‌ها سیستم‌های شبه جامدی هستند که بر اساس ژله‌ای شدن محلول‌های آلی توسط ترکیباتی با وزن مولکولی پایین یا درشت مولکول‌های محلول در فاز روغنی ایجاد می‌شوند. در صورتی که محلول آلی روغن خوراکی باشد به سیستم ایجاد شده اولئوژل گویند (1). از انواع ژل سازهای آلی می‌توان به دی آسیل گلیسرول، اسیدهای چرب آزاد، 12- هیدروکسی استئاریک اسید و مونوآسیل گلیسرول اشاره نمود (2). در میان ژل سازهای آلی، مونوآسیل گلیسرول بیشتر مورد توجه قرار دارد زیرا علاوه بر ویژگی ارگانوژل سازی دارای خواص مفید تغذیه‌ای مانند کاهش سطح اسیدهای چرب آزاد

• مواد و روش‌ها

مواد: روغن آفتابگردان با نام تجاری نینا از فروشگاه محلی (تهران، ایران)، مونو آسیل گلیسرول تقطیر شده با خلوص 95 درصد و نام تجاری BLANID DMG 1600 از شرکت فرزاد (تهران، ایران) و مواد شیمیایی از شرکت مرک (دارمشتات، آلمان) تهیه شدند.

آماده‌سازی اولئوژل‌های روغن آفتابگردان: سه نمونه اولئوژل روغن آفتابگردان حاوی مقادیر مختلفی از مونوآسیل گلیسرول (0/5، 3/0 و 5/0 درصد وزنی/وزنی) تهیه شدند. برای این کار مقدار مناسب از مونوآسیل گلیسرول در دمای 60°C همراه با هم زدن ملایم در روغن حل شد.

اندازه‌گیری ترکیب اسیدهای چرب: آماده‌سازی متیل استر اسیدهای چرب طبق روش شماره 2-66 AOCS Ce (13) و آنالیز آنها با دستگاه گاز کروماتوگرافی یانگ لین کره جنوبی مدل 6100 مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله و ستون موئینه CP Si1 88 FS با طول، قطر و ضخامت داخلی به ترتیب 100 متر، 25 میلی‌متر و 0/2 میکرومتر بر طبق روش شماره 91 AOCS Ce 1e- (13) انجام گردید. تزریق با نسبت (1:100) انجام و نیتروژن به‌عنوان گاز حامل استفاده گردید. دمای آون 175 °C و دمای تزریق کننده و آشکارساز 250°C بود.

اندازه‌گیری عدد یدی، عدد پراکسید و درصد اسیدهای چرب آزاد: اندیس پر اکسید و اسید چرب آزاد به ترتیب با روش‌های AOCS (cd 8-53) و (ca 5a-40) (13) و عدد یدی با استفاده از روش محاسبه‌ای AOCS Cd 1c-85 (13) تعیین شدند.

آزمون شال: برای این کار نمونه‌ها در آون با دمای 60°C به مدت 31 روز نگهداری شدند و با فاصله زمانی هر 3 روز، عدد پراکسید و درصد اسیدهای چرب آزاد نمونه‌ها اندازه‌گیری و تغییرات آنها طی زمان بررسی شدند (8).

آزمون رنسیمت: زمان مقاومت اکسایشی (دوره القای اکسایش) با استفاده از دستگاه رنسیمت متروم (هریسائو، سوئیس) به روش AOCS cd 12b-92 در دمای 110°C اندازه‌گیری شد (12).

اندازه‌گیری نقطه ذوب لغزشی: نقطه ذوب لغزشی به روش لوله موئین باز AOCS Cc 4-95 انجام شد (13). قبل از اندازه‌گیری نقطه ذوب نمونه‌ها به مدت 16 ساعت در دمای 1°C ± 6 نگهداری شدند.

که این ترکیبات قادر به فراهم کردن بافت مناسب این محصولات بدون بالا بردن محتوای اسیدهای چرب اشباع و ترانس در آنها می‌باشند.

بر اساس نتایج Maruyama و همکاران (5) در چربی‌های حاوی مونوآسیل گلیسرول رفتار بلورینه شدن چربی بستگی به نوع مونوآسیل گلیسرول به کار گرفته شده دارد. نوع مونوآسیل گلیسرول علاوه بر نوع بلور بر میزان بلور نیز اثرگذار است. Foubert و همکاران (6) گزارش کردند که در غلظت 0/5 درصد مونو استئارین سرعت بلورینه شدن چربی شیر در دمای پایین افزایش می‌یابد. Verstringe و همکاران (7) نشان دادند که با افزایش میزان مونوآسیل گلیسرول در روغن پالم، بلورینه شدن آن می‌تواند حتی در دماهای بالاتری نیز رخ دهد.

علاوه بر اثری که مونوآسیل گلیسرول بر خصوصیات فیزیکی روغن‌های خوراکی می‌گذارد، تا حدودی نیز قادر به تغییر خصوصیات شیمیایی نظیر فساد اکسایشی می‌باشد که البته در این زمینه نتایج به دست آمده ضد و نقیض است. نتایج Gomes و همکاران (8) نشان دادند که با افزایش میزان مونوآسیل گلیسرول در روغن زیتون مقاومت آن به اکسیداسیون افزایش می‌یابد. Chen و همکاران (9) نشان دادند مونو دی آسیل گلیسرول تأثیر قابل توجهی بر مقاومت اکسایشی روغن سویا تا میزان 2/5 درصد ندارد. Abdallah و Weiss (10) نشان دادند که افزودن مونو اولئین، استتاریک اسید و آهن به تنهایی باعث افزایش سرعت اکسایش روغن سویا در طی نگهداری می‌گردد که با نتایج Mistry و همکاران (11) مطابق بود.

روغن آفتابگردان، یکی از روغن‌های فراوان و پرمصرف است که به‌ویژه به دلیل میزان اسیدهای چرب اشباع پایین (کمتر از 13 درصد) و وجود توکوفرول‌ها و فیتواسترول‌ها ارزش تغذیه‌ای بالایی دارد (12). با این حال، حالت مایع آن و مقاومت اکسایشی کمتر آن نسبت به روغن‌های جامد و سرخ کردنی، باعث محدودیت‌هایی در کاربرد آن می‌شود. با توجه به اثر مونوآسیل گلیسرول‌ها بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی روغن‌ها، در پژوهش حاضر به بررسی امکان اصلاح ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی روغن آفتابگردان از طریق افزودن مونوآسیل گلیسرول به آن، که تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته، پرداخته شده است.

تعیین ویژگی‌های رئولوژیکی: این آزمون‌ها با استفاده از دستگاه رئومتر (آنتون پار - اتریش) در تنش و کرنش یکسان و تغییر دما (آزمون روبش دما) از دمای 10 تا 50°C به‌منظور مشاهده خصوصیات ویسکوالاستیک (مدول افت، مدول ذخیره و زاویه فاز) با روش Lupi و همکاران انجام شد (1).

روش تجزیه و تحلیل آماری: در این تحقیق سه نمونه اولئوژل روغن آفتابگردان حاوی 0/5، 3/0 و 5/0 درصد وزنی/وزنی مونوآسیل گلیسرول تقطیر شده تهیه شدند و ویژگی‌های آنها با روغن آفتابگردان خالص (به‌عنوان تیمار شاهد) مقایسه شد. آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. مقایسه میانگین‌ها از طریق آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه در سطح $p < 0/05$ و با استفاده از نرم‌افزار SPSS16 (شیکاگو، آمریکا) انجام شد.

• یافته‌ها

ترکیب اسیدهای چرب و عدد یدی: ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان و اولئوژل‌های ساخته شده از آن در جدول 1 نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول 1 مشاهده می‌شود ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل روغن آفتابگردان حاوی 0/5 درصد مونوآسیل گلیسرول تفاوت معنی‌داری با ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان خالص نداشت ($p < 0/05$). با این حال، افزودن مقادیر بیشتر مونوآسیل گلیسرول (3 و 5 درصد) باعث افزایش میزان اسید پالمیتیک و مجموع اسیدهای چرب اشباع و کاهش میزان اسید اولئیک و لینولئیک شد ($p < 0/05$).

محتوای چربی جامد: درصد SFC با استفاده از دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته‌ای متناوب (pNMR) ساخت بروکر آلمان (Minispec- mq20) اندازه‌گیری شد. درصد SFC طبق روش مستقیم AOCS، 93-16b (13) در دماهای 10، 20، 30، 40 و 50 درجه سانتی‌گراد تعیین شد (13).

کینتیک بلورینه شدن: بررسی کینتیک بلورینه شدن به روش Farmani و همکاران (14) انجام شد. بدین منظور نمونه‌ها در دمای 80°C ذوب شده و به مدت 30 دقیقه در حمام آب نگه داشته شدند. بلافاصله پس از پایان این زمان نمونه‌ها در حمام آب 25°C قرار داده شده و در فواصل زمانی 1 دقیقه محتوای چربی جامد (SFC) نمونه‌ها تا زمانی که تغییری در SFC نمونه‌ها مشاهده نشود اندازه‌گیری شد. سپس داده‌های SFC نسبت به زمان رسم شده و از آنجا که منحنی بلورینه شدن شکل سیگموئیدی داشت از معادله گومپرتز (رابطه 1) به‌منظور برازش داده‌ها استفاده شد. در این معادله α نشانگر مجانب افقی (حد بیشینه SFC)، b طول از مبدأ و c سرعت رشد می‌باشد. به‌منظور رسم منحنی زمان مقاومت به بلورینه شدن از نرم‌افزار Sigma Plot (سیستات، آمریکا) استفاده شد (15).

$$y = ae^{-e^{-\frac{x-c}{b}}} \quad \text{رابطه 1-}$$

ضرایب معادله گومپرتز برای هر منحنی با استفاده از نرم‌افزار Sigma Plot به دست آمد و ضریب b به‌عنوان اندیس زمان مقاومت به بلورینه شدن و عکس ضریب c به‌عنوان اندیس سرعت بلورینه شدن در نظر گرفته شدند (15).

جدول 1. ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌های ساخته شده از روغن آفتابگردان

اولئوژل 5 %	اولئوژل 3 %	اولئوژل 0/5 %	روغن آفتابگردان	مونوآسیل گلیسرول	ترکیب اسیدهای چرب
0/0	0/0	0/0	0/0	0/5±0/0	اسید لوریک
0/2±0/1 ^b	0/2±0/1 ^b	0/1±0/1 ^b	0/1±0/1 ^b	2/5±0/1 ^a	اسید میریستیک
11/3±0/1 ^b	9/4±0/1 ^c	7/2±0/1 ^d	6/9±0/1 ^d	96/5±0/1 ^a	اسید پالمیتیک
3/5±0/1 ^a	3/6±0/1 ^a	3/7±0/2 ^a	3/7±0/1 ^a	0/3±0/1 ^b	اسید استئاریک
27/5±0/1 ^b	28/1±0/1 ^b	28/8±0/1 ^a	29/0±0/0 ^a	0/0	اسید اولئیک
55/6±0/2 ^b	56/8±0/2 ^b	58/3±0/1 ^a	58/6±0/1 ^a	0/0	اسید لینولئیک
0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	اسید لینولنیک
15/0±0/1 ^b	13/1±0/1 ^c	11/0±0/1 ^d	11/0±0/1 ^d	99/5±0/2 ^a	مجموع اسیدهای چرب اشباع
1/88±0/1	1/94±0/1	1/90±0/1	1/70±0/1	0/20±0/1	سایر اسیدهای چرب

نتایج به‌صورت میانگین سه تکرار ± انحراف معیار بیان شده است. در هر ردیف، داده‌های نشان داده شده با بالاترین تفاوت، دارای اختلاف معنی‌دار در سطح $p < 0/05$ می‌باشند.

عدد پراکسید نمایانگر میزان ترکیبات اولیه ایجاد شده در اثر اکسایش روغن‌ها می‌باشد (16). منحنی پراکسید اولئوژل‌ها (شکل 1) که در قالب آزمون شال انجام شد نشان داد تا روز 14 ام نگهداری در دمای 60°C عدد پراکسید نمونه‌ها تفاوت معنی‌داری با هم ندارند ($p < 0/05$). با این حال، از روز 14 ام به بعد عدد پراکسید اولئوژل حاوی 5 درصد مونوآسیل گلیسرول با سرعت بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها افزایش یافت.

درصد اسید چرب آزاد نشانگر فساد هیدرولیتیک روغن‌ها می‌باشد؛ این ترکیبات همچنین از محصولات ثانویه اکسیداسیون می‌باشند (17). همان‌طور که در شکل 2 مشاهده می‌گردد با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول در روغن آفتابگردان و همچنین با گذشت زمان آزمون شال، مقادیر اسید چرب آزاد افزایش می‌یابد.

ویژگی‌های فیزیکی؛ نقطه ذوب اولئوژل‌های روغن آفتابگردان در جدول 3 نشان داده شده است. افزودن مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان در سطح 0/5 درصد نتوانست باعث تشویق بلورینه شدن و افزایش نقطه ذوب آن شود. نقطه ذوب اولئوژل‌های حاوی 3 یا 5 درصد مونوآسیل گلیسرول بسیار بالاتر از روغن آفتابگردان بود. با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول از 3 به 5 درصد نقطه ذوب نیز افزایش یافت.

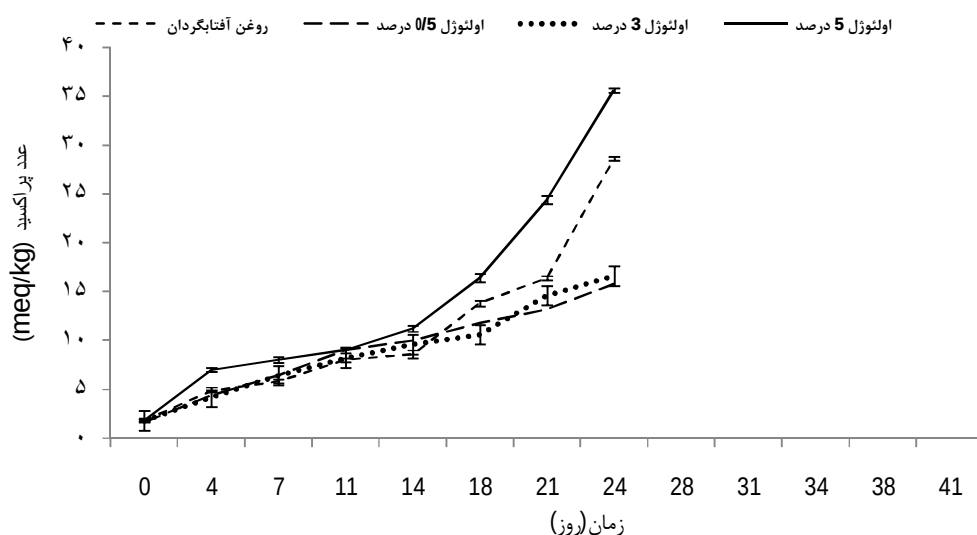
اندیس یدی نشانگر غیراشباعیت روغن‌ها بوده و با اشباع‌شدگی آنها رابطه عکس دارد (16). همان‌طور که در جدول 2 مشاهده می‌شود، همانند نتایج به دست آمده در مورد ترکیب اسیدهای چرب، بین اندیس یدی اولئوژل 0/5 درصد روغن آفتابگردان و روغن آفتابگردان تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. با این حال، اولئوژل 3 و 5 درصد، نسبت به نمونه شاهد اندیس یدی کمتری داشتند ($p < 0/05$). این تفاوت نسبت به بافت جامد ایجاد شده، قابل توجه نیست.

مقاومت اکسایشی؛ آزمون رنسیمت مقاومت اکسایشی روغن‌ها را در شرایط شتاب یافته بررسی کرده و روغن‌های با مقادیر غیراشباع‌شدگی بالا مقاومت کمتری به این آزمون نشان می‌دهند (16). با توجه به جدول 2، مقاومت اکسایشی نمونه‌های اولئوژل روغن آفتابگردان تفاوت معنی‌داری با روغن آفتابگردان خالص ندارد.

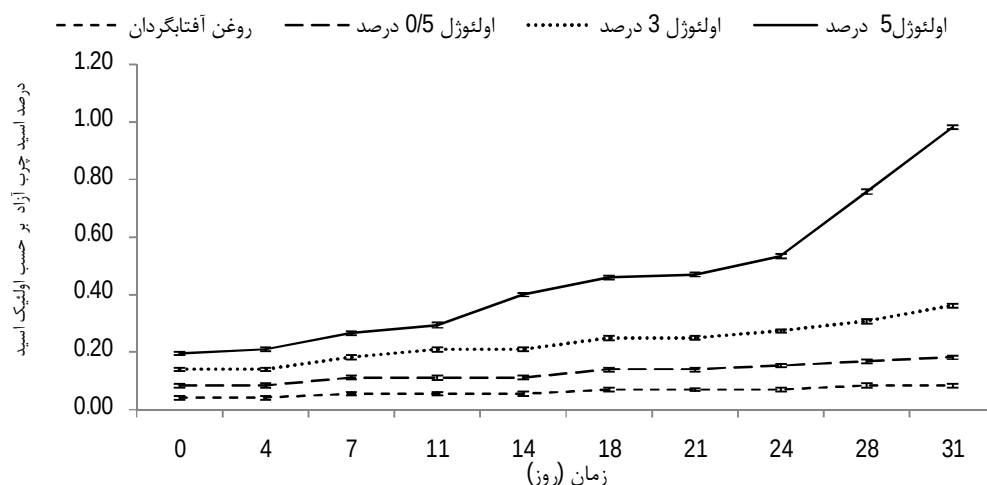
جدول 2. اندیس یدی و پایداری اکسایشی اولئوژل‌های روغن آفتابگردان

نمونه	اندیس یدی	پایداری اکسایشی (ساعت)
روغن آفتابگردان	$126/3 \pm 0/1^a$	$9/8 \pm 0/2^a$
اولئوژل 0/5 %	$125/6 \pm 0/1^a$	$10/0 \pm 0/5^a$
اولئوژل 3 %	$122/4 \pm 0/1^b$	$10/1 \pm 0/4^a$
اولئوژل 5 %	$119/9 \pm 0/2^c$	$10/2 \pm 0/5^a$

نتایج به صورت میانگین سه تکرار $\pm$ انحراف معیار بیان شده است. در هر ستون، داده‌های نشان داده شده با بالانویس‌های متفاوت، دارای اختلاف معنی‌دار در سطح $p < 0/05$ می‌باشند.



شکل 1. منحنی تغییرات عدد پراکسید اولئوژل‌های روغن آفتابگردان



شکل 2. منحنی تغییرات اسید چرب آزاد اولئوئول‌های روغن آفتابگردان

تشکیل SFC شدند اما در روغن آفتابگردان و اولئوئول حاوی 0/5 درصد مونوآسیل گلیسرول در دمای 25°C ، بلورینه شدن اتفاق نیفتاد. اندیس زمان مقاومت به بلورینه شدن و اندیس سرعت بلورینه شدن در جدول 4 نشان داده شده‌اند. افزودن مقدار بیشتر مونوآسیل گلیسرول باعث کاهش اندیس زمان مقاومت به بلورینه شدن می‌شود. همچنین بر خلاف درصد SFC بالاتر و ترکیب اسیدهای چرب اشباع بیشتر اولئوئول 5 درصد نسبت به اولئوئول 3 درصد، سرعت بلورینه شدن آنها یکسان بود (جدول 4).

درصد SFC نمایانگر میزان سختی چربی‌ها در دامنه دمایی یخچال تا دهان می‌باشد (17). افزودن مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان باعث افزایش درصد SFC آن شد که این مقادیر تفاوت زیادی در دامنه دمایی 10 تا 50°C نداشتند. (جدول 3). هرچه میزان افزودن مونوآسیل گلیسرول بیشتر باشد، درصد SFC اولئوئول به دست آمده نیز بیشتر خواهد بود. لازم به ذکر است که نمونه روغن آفتابگردان خالص فاقد SFC می‌باشد.

همان‌طور که در شکل 3 نشان داده شده است، افزودن 3 یا 5 درصد مونوآسیل گلیسرول باعث تشویق بلورینه شدن و

جدول 3. نقطه ذوب لغزشی و درصد چربی جامد (SFC) اولئوئول‌های روغن آفتابگردان

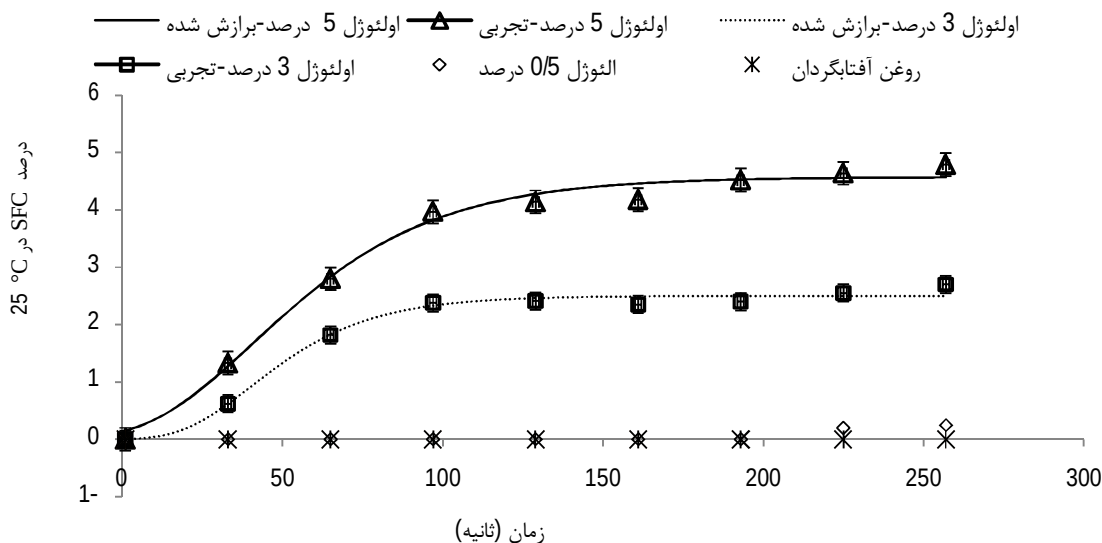
نقطه ذوب لغزشی	SFC (%)					تیمار
	50°C	40°C	30°C	20°C	10°C	
-	-	-	-	-	-	روغن آفتابگردان
-	-	-	0/0	$0/12 \pm 0/02^c$	$0/41 \pm 0/02^c$	اولئوئول 0/5 %
$31/6 \pm 0/2^b$	$0/45 \pm 0/02^b$	$1/2 \pm 0/4^b$	$1/4 \pm 0/1^b$	$2/4 \pm 0/1^b$	$2/7 \pm 0/1^b$	اولئوئول 3/0 %
$45/5 \pm 0/7^a$	$1/1 \pm 0/2^a$	$2/1 \pm 0/2^a$	$3/1 \pm 0/1^a$	$4/3 \pm 0/5^a$	$4/9 \pm 0/1^a$	اولئوئول 5/0 %

نتایج به صورت میانگین سه تکرار $\pm$ انحراف معیار بیان شده است. در هر ستون، داده‌های نشان داده شده با بالانویس‌های متفاوت، دارای اختلاف معنی‌دار در سطح $p < 0/05$ می‌باشند.

جدول 4. پارامترهای کینتیک بلورینه شدن اولئوئول‌های روغن آفتابگردان

ویژگی بلورینه شدن	نمونه			روغن آفتابگردان
	اولئوئول 5%	اولئوئول 3%	اولئوئول 0/5%	
اندیس زمان مقاومت به بلورینه شدن (ثانیه)	$11/3 \pm 0/1^b$	$16/3 \pm 0/1^a$	-	-
اندیس سرعت بلورینه شدن (یک بر دقیقه)	$18/0 \pm 0/1^a$	$18/0 \pm 0/1^a$	-	-

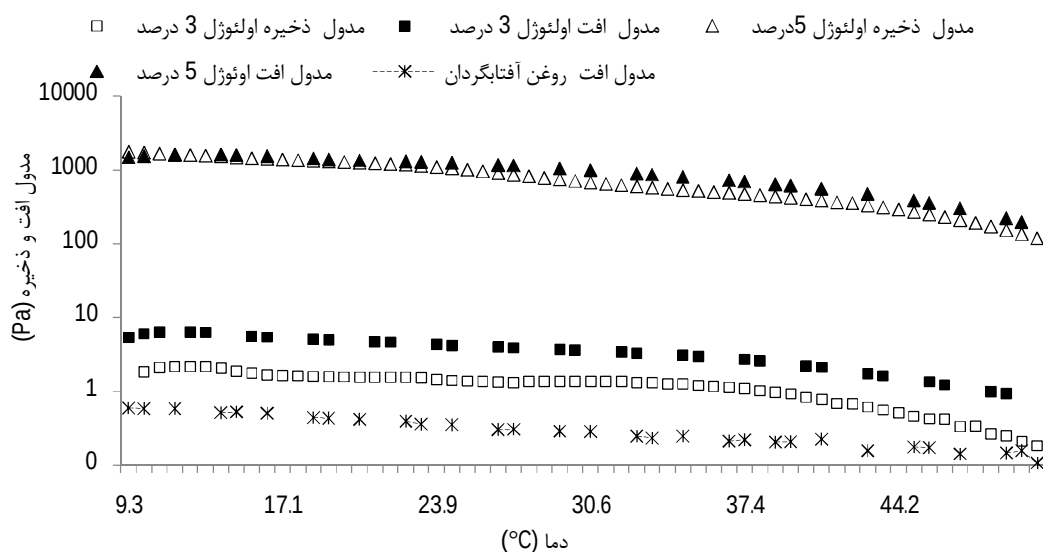
نتایج به صورت میانگین سه تکرار $\pm$ انحراف معیار بیان شده است. در هر سطر، داده‌های نشان داده شده با بالانویس‌های متفاوت، دارای اختلاف معنی‌دار در سطح $p < 0/05$ می‌باشند.



شکل 3. منحنی کینتیک بلورینه شدن اولئوژل‌های روغن آفتابگردان

فاز وجود خواهد داشت (18). مونوآسیل گلیسرول باعث پدیدار شدن مدول ذخیره در اولئوژل‌های 3 و 5 درصد می‌شوند که در نمونه خالص روغن آفتابگردان دیده نمی‌شود. همان‌طور که در شکل 4 مشاهده می‌گردد با افزایش سطح مونو آسیل گلیسرول در روغن آفتابگردان از 3 به 5 درصد مدول ذخیره افزایش یافته و به مدول افت نزدیک می‌گردد.

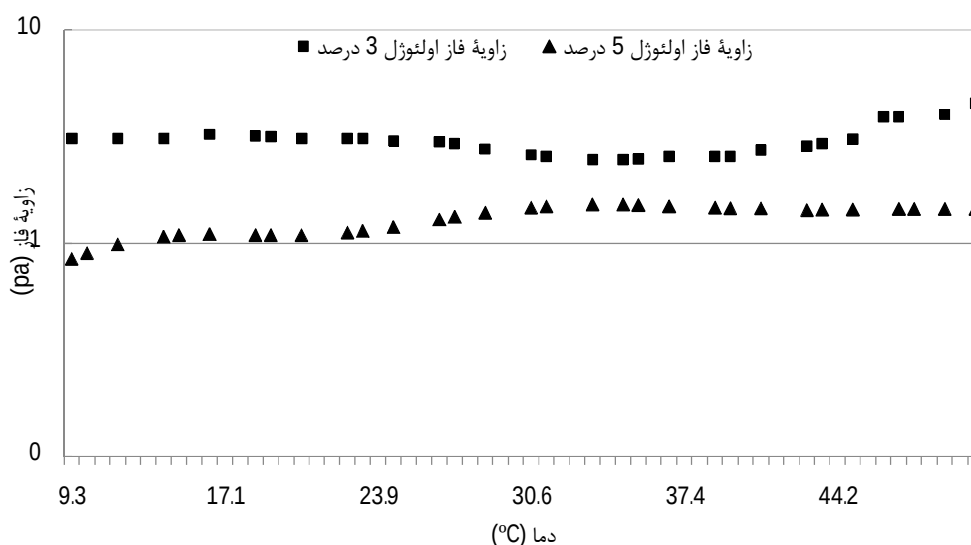
ویژگی‌های رئولوژیکی: مدول ذخیره (الاستیک)، مقدار انرژی بازیافت شده طی هر سیکل تغییر شکل را نشان می‌دهد. برای یک ماده کاملاً جامد، تمام انرژی در آن ذخیره گشته و تنش و کرنش اعمال شده، هم فاز هستند. مدول افت (ویسکوز) نشان دهنده مقدار انرژی تلف شده بین مولکول‌ها است. برای یک ماده کاملاً مایع، تمام انرژی به صورت گرما تلف شده و در نتیجه، بین تنش و کرنش اعمال شده 90° اختلاف



شکل 4. مدول افت و ذخیره اولئوژل‌های روغن آفتابگردان

ندارد. همان‌طور که در شکل 5 دیده می‌شود مدول ذخیره اولئوژل 5 درصد در دمای کمتر از 10°C غالب و این اولئوژل حالت شبه جامد از خود نشان می‌دهد اما با کمی افزایش دما مدول افت افزایش یافته و با تغییر زاویه فاز (عبور زاویه فاز از مقدار عددی 1) حالت شبه مایع غالب می‌شود. اما در اولئوژل 3 درصد آفتابگردان حتی در دمای پایین نیز مدول افت غالب بوده و تغییر زاویه فاز دیده نمی‌شود.

زاویه فاز (مدول تانژانت) عبارت است از آرک تانژانت نسبت مدول افت به مدول ذخیره که از 0° تا 90° متغیر است. هرچه زاویه فاز به 0° نزدیک‌تر، مدول ذخیره غالب‌تر و هرچه به 90° نزدیک‌تر، مدول افت غالب‌تر است. بنابراین، عبور زاویه فاز از مقدار 45° (مقدار عددی 1) نشان‌دهنده غالب شدن مدول افت نسبت به ذخیره است (18). این مدول در روغن خالص آفتابگردان به دلیل فقدان مدول ذخیره وجود



شکل 5. زاویه فاز (مدول تانژانت) اولئوژل‌های روغن آفتابگردان

• بحث

همان‌طور که در بخش یافته‌ها بیان شد افزودن مونوآسیل گلیسرول تأثیر بسزایی بر مقاومت اکسایشی اولئوژل‌ها نداشت که با نتایج Gomes و همکاران (9) در سطوح اولئوژل‌های ۲،۱ و 3 درصد روغن زیتون مطابقت دارد. برخلاف نتایج ترکیب اسیدهای چرب و اندیس یدی که فقط در سطح 0/5 درصد تفاوت معنی‌داری نشان ندادند، تفاوت میانگین‌های مقاومت اکسایشی اولئوژل‌ها در تمام سطوح از نظر آماری بی‌معنا بود. با توجه به شکل 1 منحنی پراکسید اولئوژل‌ها دارای 3 فاز مجزا می‌باشد. فاز اول یا فاز تأخیری که ترکیبات اولیه اکسایش افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهند. در فاز دوم این میزان به صورت تصاعدی افزایش و در فاز سوم این ترکیبات کاهش و ترکیبات ثانویه فساد اکسایشی روغن‌ها ایجاد می‌گردد. با افزایش مقدار مونوآسیل گلیسرول در نمونه‌های اولئوژل روغن آفتابگردان سرعت تشکیل ترکیبات اولیه اکسایش افزایش یافت. این نتیجه با گزارش Mistry و

درباره ترکیب اسید چرب می‌توان بیان داشت، از آنجایی که نمونه مونوآسیل گلیسرول تقطیرشده حاوی 96/5 درصد اسید پالمیتیک و 99/5 درصد مجموع اسید چرب اشباع بود (جدول 1)، افزودن آن به روغن آفتابگردان باعث افزایش درصد اسیدهای چرب اشباع و متعاقب آن کاهش اسیدهای چرب غیراشباع می‌گردد. Maruyama و همکاران (5) گزارش کردند که افزودن مونوآسیل گلیسرول در سطح 3 درصد به روغن نارگیل و پالم اولئین تغییر معنی‌داری در پروفیل اسیدچرب آنها ایجاد نکرد که با نتایج این تحقیق تطبیق ندارد. این موضوع می‌تواند به دلیل اختلاف در ترکیب اسیدهای چرب روغن آفتابگردان با روغن‌های نارگیل و اولئین پالم باشد. به دلیل بالاتر بودن میزان اسیدهای چرب اشباع در روغن‌های نارگیل و اولئین پالم از میزان آنها در روغن آفتابگردان (5)، افزودن مونوآسیل گلیسرول تقطیر شده به آنها اثر کمتری بر ترکیب اسیدهای چرب دارد.

مونو استئارین بر روی درصد SFC روغن پالم پرداخته بودند نیز گزارش کردند. همچنین Foubert و همکاران (6) گزارش کردند، افزودن 0/5 درصد مونو پالمیتین به چربی شیر، تأثیری بر درصد SFC آن ندارد که این نتیجه مطابق با یافته‌های پژوهش حاضر است چرا که افزایشی در درصد SFC اولئوژل 0/5 درصد روغن آفتابگردان مشاهده نشد.

منحنی بلورینه شدن اولئوژل‌ها سیگموئیدی S شکل می‌باشد. در شرایط با دمای یکسان، منحنی بلورینه شدن دارای سه فاز متفاوت می‌باشد (شکل 3). فاز اول نشان دهنده زمان مقاومت (دوره القا) به بلورینه شدن اولئوژل‌ها قبل از افزایش SFC، فاز دوم نشانگر سرعت بلورینه شدن اولئوژل‌ها به دلیل افزایش تصاعدی SFC و فاز سوم یا فاز ایستا که نمایانگر توقف بلورینه شدن اولئوژل‌ها بوده و SFC نمونه‌ها ثابت می‌شود. Basso و همکاران (25) و Maruyama و همکاران (5) که به ترتیب به بررسی اثر مونوآسیل گلیسرول بر زمان مقاومت به بلورینه شدن روغن پالم و روغن نارگیل پرداخته بودند نیز نتایج مشابهی با یافته‌های حاضر گزارش کردند.

همان‌طور که در بخش یافته‌ها بیان شد بررسی ویژگی‌های رئولوژیکی اولئوژل‌ها، پدیدار شدن مدول ذخیره و همچنین افزایش مدول افت در اولئوژل‌های 3 و 5 درصد روغن آفتابگردان را نشان داد که می‌تواند به دلیل شبکه‌های ژلی ایجاد شده در اثر افزودن مونوآسیل گلیسرول باشد. با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول در روغن آفتابگردان از 3 به 5 درصد مدول ذخیره بیشتر افزایش یافته و به مدول افت نزدیک می‌گردد که این موضوع می‌تواند به دلیل شدت بیشتر فرآیند بلورینه شدن، درصد SFC و نقطه ذوب لغزشی بالاتر اولئوژل 5 درصد نسبت به اولئوژل 3 درصد روغن آفتابگردان باشد. منحنی‌های مدول ذخیره اولئوژل‌ها همانند منحنی‌های درصد SFC در دامنه دمایی 10 تا 50°C دارای شیب ملایمی هستند که نشان دهنده این مطلب است که شبکه‌های ژلی تشکیل شده دارای مقاومت دمایی نسبتاً بالایی هستند. به دلیل قدرت شبکه ژلی تشکیل شده بیشتر و نقطه ذوب لغزشی بالاتر اولئوژل 5 درصد نسبت به اولئوژل 3 درصد روغن آفتابگردان، با افزایش دما مدول افت این اولئوژل کمتر از اولئوژل 3 درصد افزایش یافته و بنابراین زاویه فاز آن روند افزایشی کمتری نسبت به اولئوژل 3 درصد در دامنه دمایی اندازه‌گیری شده در این آزمایش (10 تا 50°C) نشان می‌دهند (شکل 5).

همکاران (11) مطابقت داشت چرا که نشان دادند افزودن مونو اولئین به روغن سویا باعث کاهش اکسیژن فضای بالایی ظرف و افزایش فعالیت اکسایشی روغن می‌گردند. Colakoglu و همکاران (19) این اثر را به دلیل گروه‌های هیدروکسیلی آزاد مونو اولئین‌هایی که در سطح روغن تجمع یافته و باعث افزایش میزان حل پذیری اکسیژن می‌شوند دانستند. این یافته‌ها بر خلاف نتایج Gomes و همکاران (8) بود. با وجود اندیس یدی و مقادیر اسیدهای چرب غیراشباع کمتر، اولئوژل 5 درصد آفتابگردان دارای عدد پراکسید بالاتری نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد که این تضاد را می‌توان به حلالیت بیشتر اکسیژن در حضور مقادیر بالاتر مونوآسیل گلیسرول نسبت داد (19). البته افزایش عدد پراکسید در اولئوژل 5 درصد روغن آفتابگردان نسبت به سایر نمونه‌ها آن چنان قابل ملاحظه نمی‌باشد.

در رابطه با افزایش اسیدهای چرب آزاد اولئوژل‌ها Vichi و همکاران (20) آن را به دلیل فرآیند آبکافت دانستند که در اثر حرارت ملایم رخ می‌دهد. همچنین مونوآسیل گلیسرول با داشتن نقش کاتالیتیکی در پدیده آبکافت، باعث افزایش اسید چرب آزاد می‌گردد (21). البته چنین نتیجه‌ای در تضاد با یافته‌های Gomes و همکاران (8) در روغن زیتون بود. با توجه به فقدان حضور آب در شرایط بررسی شده در پژوهش حاضر نمی‌توان افزایش اسید چرب را به نقش کاتالیتیکی مونوآسیل گلیسرول نسبت داد. بنابراین افزایش اسیدهای چرب آزاد می‌تواند ناشی از محصولات ثانویه اکسایش روغن‌ها باشد چرا که با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول روند اکسایش اولئوژل‌ها سریع‌تر شد.

افزایش نقطه ذوب لغزشی اولئوژل‌ها می‌تواند به دلیل افزایش درصد اسیدهای چرب اشباع، اثر ژل سازی و نقطه ذوب بالاتر مونوآسیل گلیسرول‌ها باشد (22). بر اساس نتایج Maruyama و همکاران (5) سازوکاری که باعث ایجاد بافت جامد اولئوژل می‌گردد ناشی از افزایش محتوای اسیدهای چرب اشباع شده نمی‌باشد. Hughes و همکاران (23) در این باره بیان داشتند در اثر افزودن مواد ارگانوژل ساز به روغن، همانند سازوکار ژله‌ای شدن محلول‌های آبدوست، شبکه‌های سه بعدی که قادر به دام انداختن محلول‌های آلی در خود هستند ایجاد شده و ساختار ژل ماندی به آن می‌بخشند.

افزایش درصد SFC نمونه‌ها به دلیل تشدید فرآیند بلورینه شدن در اثر افزودن مونو آسیل گلیسرول می‌باشد (24). این نتیجه را Basso و همکاران (25) که به بررسی تأثیر 1 درصد

ارگانولیزاسیون کاهش زمان مقاومت و شدت بخشیدن به سرعت بلورینه شدن روغن‌ها می‌باشد که به‌نوبه خود می‌تواند باعث کاهش هزینه فرآیند بلورین شدن شود (24، 4). در این مقاله به بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی اولئوژل‌ها در سطوح 0.3/5 و 5 درصد پرداخته شد. به‌طور کلی، افزودن مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان باعث افزایش اسیدهای چرب اشباع، اسیدچرب آزاد، تسریع روند تولید ترکیبات اولیه اکسایش می‌شود. با این حال چنین اثری بر زمان مقاومت اکسایشی دیده نشد. افزودن مونوآسیل گلیسرول باعث پدیدار شدن خصوصیات فیزیکی نظیر نقطه ذوب لغزشی، محتوای چربی جامد، زمان مقاومت به بلورینه شدن در نمونه‌های اولئوژل شد که در روغن آفتابگردان دیده نمی‌شود. بررسی رئولوژیکی نشان داد که افزودن مونوآسیل گلیسرول قادر به پدیدار کردن مؤلفه ذخیره و زاویه فاز و همچنین افزایش مؤلفه افت در اولئوژل‌های روغن آفتابگردان می‌باشند.

نتایج این تحقیق نشان داد افزودن مونوآسیل گلیسرول می‌تواند به‌عنوان یک روش مناسب برای ساختار بخشیدن به روغن آفتابگردان مورد استفاده قرار بگیرد. در آخر باید در نظر داشت که تغییراتی که در ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی روغن آفتابگردان ایجاد شد به ترکیب و ساختار شیمیایی مونوآسیل گلیسرول تقطیر شده که به‌عنوان ماده ارگانول ساز استفاده می‌شود وابسته است.

کاربرد بالقوه اولئوژل آفتابگردان: در محصولات نظیر بستنی، پنیر و محصولات قنادی که در فرآیند تولیدشان از چربی‌های اشباع استفاده می‌شود اولئوژل‌ها قادر به فراهم کردن بافت مناسب برای این محصولات بدون افزایش محتوای اسیدهای چرب اشباع و ترانس در آنها می‌باشند (23). به دلیل نقش امولسیفایری مونوآسیل گلیسرول، اولئوژل روغن آفتابگردان می‌تواند در شورتینگ‌های مورد استفاده در تولید کیک استفاده شود. در این شورتینگ‌ها مونوآسیل گلیسرول با بخش آمیلوز نشاسته کمپلکس ایجاد و منجر به تولید کیک نرم‌تر و با قابلیت زمان ماندگاری طولانی‌تر می‌شود (26). همچنین شورتینگ‌های ساختار یافته با مونوآسیل گلیسرول می‌توانند در محصولاتی نظیر کلوچه باعث افزایش سفتی خمیر و کاهش نیروی لازم برای مالش خمیر شوند (27). به دلیل وجود شیب ملایم منحنی SFC اولئوژل روغن آفتابگردان، می‌تواند برای تولید محصولاتی که به خمیرهای پف کننده نیاز دارند، به کار گرفته شود (26). اولئوژل 3 درصد آفتابگردان دارای نقطه ذوب لغزشی نزدیک‌تر از 5 درصد به دمای بدن می‌باشد. با توجه به این موضوع استفاده عملکردی از اولئوژل 3 درصد آفتابگردان به‌عنوان چربی در محصولاتی مثل شکلات که نیاز به ذوب شدن در دمای دهان دارند مناسب‌تر به نظر می‌رسد. از دیگر کاربردهای ترکیبات ارگانول تهیه امولسیون‌های ساختار یافته است. به دلیل طبیعت آبدوست برخی از ژل سازهای آلی، آنها قادر به پایدار کردن امولسیون آب در روغن هستند. از دیگر مزایای

• References

1. Lupi FR, Gabriele D, Greco V, Baldino N, Seta L, de Cindio B. A rheological characterisation of an olive oil/fatty alcohols organogel. *Food Res. Int.* 2013;51(2):510-7.
2. Schaink HM, van Malssen KF, Morgado-Alves S, Kalnin D, van der Linden E. Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. *Food Res. Int.* 2007;40(9):1185-93.
3. Rogers MA, Wright AJ, Marangoni AG. Nanostructure-tuning fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid / canola oil organogels. *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* 2009; 14: 33e42.
4. Krog N. Crystallization Properties and Lyotropic Phase Behavior of Food Emulsifiers. in Garti N, Sato K. editors. *Crystallization Processes in Fats and Lipids Systems*, New York: Marcel Dekker Inc., 2001, 505-526.
5. Maruyama JM, Soares FA, D'Agostinho NR, Goncalves MI, Gioielli LA, da Silva RC. Effects of emulsifier addition on the crystallization and melting behavior of palm olein and coconut oil. *J. Agric. Food Chem.* 2014;62(10):53-63.
6. Foubert I, Vanhoutte B, Dewettinck K. Temperature and concentration dependent effect of partial glycerides on milk fat crystallization. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2004;106(8):531-9.
7. Verstringe S, Danthine S, Blecker C, Depypere F, Dewettinck K. Influence of monopalmitin on the isothermal crystallization mechanism of palm oil. *Food Res. Int.* 2013;51(1):344-53.
8. Gomes T, Caponio F, Bruno G, Summo C, Paradiso VM. Effects of monoacylglycerols on the oxidative stability of olive oil. *J Sci Food Agric.* 2010;90(13):2228-32.
9. Chen B, McClements DJ, Decker EA. Impact of diacylglycerol and monoacylglycerol on the physical and chemical properties of stripped soybean oil. *Food Chem.* 2014;142(0):365-72.
10. Abdallah DJ, Weiss RG. Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators. *Adv. Materials* 2000;12(17):1237-1247.

11. Mistry BS, Min DB. Prooxidant Effects of Monoglycerides and Diglycerides in Soybean Oil. *J. Food Sci.* 1988;53(6):1896-7.
12. Grompone MA. Sunflower oil. In: Shahidi F, editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th edn, Vol 2, New York: John Wiley & Sons, 2005, 655-730.
13. AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed ed: Champaign: AOCS Press.; 1996.
14. Farmani J, Safari M, Hamed M. Application of palm olein in the production of zero-trans Iranian vanaspati through enzymatic interesterification. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2006;108(8):636-43.
15. Farmani J, Gholitabar A. Characterization of Vanaspati Fat Produced in Iran. *J Amer Oil Chem Soc.* 2015:1-8.
16. Velasco J, Dobarganes C. Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 2002;104(9-10):661-76.
17. Shahidi F. Extraction and Analysis of Lipids. food lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. boca raton: CRC press; 2008. p. 125-58.
18. Steff J.F. Rheological Methods in Food Process Engineering. second edition ed. East Lansing, USA: Freeman Press; 1996.
19. Colakoglu AS. Oxidation kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron. *Food Chem.* 2007;101(2):724-8.
20. Vichi S, Pizzale L, Conte LS, Buxaderas S, Lopez-Tamames E. Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: modifications induced by oxidation and suitable markers of oxidative status. *J Sci Food Agric.* 2003;51(22):6564-71.
21. Hill SE, Krishnamurthy RG. Cooking oils, salad oils and salad dressings. In: Shahidi F, editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th edn, Vol 4, New York: John Wiley & Sons, 2005, 175-205.
22. Saberi A, Lai O-M, Miskandar M. Melting and Solidification Properties of Palm-Based Diacylglycerol, Palm Kernel Olein, and Sunflower Oil in the Preparation of Palm-Based Diacylglycerol-Enriched Soft Tub Margarine. *Food Bioprocess Technol.* 2012;5(5):1674-85.
23. Hughes NE, Marangoni AG, Wright AJ, Rogers MA, Rush JWE. Potential food applications of edible oil organogels. *Trends Food Sci. Technol.* 2009;20(10):470-80.
24. Martini S, Herrera ML, Hartel RW. Effect of processing conditions on microstructure of milk fat fraction/sunflower oil blends. *J Amer Oil Chem Soc.* 2002;79(11):1063-8.
25. Basso RC, Ribeiro APB, Masuchi MH, Gioielli LA, Gonçalves LAG, Santos AOD, et al. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. *Food Chem.* 2010;122(4):1185-92.
26. Ghotra BS, Dyal SD, Narine SS. Lipid shortenings: a review. *Food Res. Int* 2002;35(10):1015-48.
27. Lupi FR, Gabriele D, Facciolo D, Baldino N, Seta L, de Cindio B. Effect of organogelator and fat source on rheological properties of olive oil-based organogels. *Food Res. Int* 2012;46(1):177-84.

Characterization of the Physicochemical Properties of Sunflower Oil Oleogel

Naderi M¹, Farmani J^{*2}, Rashidi L³

- 1- M.Sc Student of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences & Natural Resources University, Sari, Iran.
- 2- *Corresponding author: Assistant Prof, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences & Natural Resources University, Sari, Iran, , Email: jamshid_farmani@yahoo.com
- 3- Assistant Prof, Food Industries Research Group, Faculty of Food Industry and Agriculture, Standard Research Institute, Karaj, Iran

Received 8 Apr, 2015

Accepted 14 Jul, 2015

Background and Objectives: Monoacylglycerols can be used as organogelator in production of oleogels. In this study, the effect of monoacylglycerols addition on the physicochemical properties of sunflower oil was evaluated.

Materials & Methods: Three oleogel samples were made by adding 0.5, 3.0 or 5.0% distilled monoacylglycerols into the sunflower oil. Fatty acid composition, iodine value, oxidative stability, melting point, solid fat content, crystallization kinetics and rheological properties of the samples were evaluated. Changes in the samples' peroxide value and free fatty acid content during storage at 60 °C were also investigated in a 31-day time course (with 3-day intervals).

Results: Compared to the pure sunflower oil, the oleogel samples made using monoacylglycerols had higher saturated fatty acid content, melting point, solid fat content, storage and loss modules, and lower iodine value and induction period of crystallization. Though monoacylglycerols had not any effect on the induction period of oxidation, the oleogels containing 5% monoacylglycerols had higher peroxide value and free fatty acid content after 14 days of storage at 60°C.

Conclusions: Totally, by the addition of monoacylglycerols into the sunflower oil, its properties shifted from oil to a fat. This was accompanied with a little increase in saturated fatty acid content and a decrease in oxidative stability.

Keywords: Monoacylglycerol, Organogel, Oleogel, Physicochemical properties, Sunflower oil