

مطالعه رفتار فیزیکی شیمیایی و رئولوژیکی اولئوژل هیبریدی بر پایه مونوآسیل گلیسرول و کربوکسی متیل سلولز

مهدی نادری^۱، امان محمد ضیائی^۲، لادن رشیدی^۳، سید مهدی جعفری^۴

- ۱- دکتری مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- ۲- نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
پست الکترونیکی: ziaifar@gmail.com
- ۳- نویسنده مسئول: دانشیار گروه محصولات غذایی و کشاورزی، پژوهشکده صنایع غذایی و فرآورده‌های کشاورزی، انستیتوی پژوهشی استاندارد، کرج، ایران
پست الکترونیکی: l.rashidi@standard.ac.ir
- ۴- استاد گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۹/۲۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۶/۱۷

چکیده

سابقه و هدف: با توجه به ماهیت آب‌دوستی مشتقات سلولز که قابلیت کاربرد فراوانی در صنایع غذایی دارند، می‌بایست از روش‌های ویژه‌ای به منظور حل نمودن این ترکیبات در روغن استفاده نمود. در این بررسی از کربوکسی متیل سلولز (CMC) به منظور افزایش استحکام ژل حاصل از مونوآسیل گلیسرول استفاده شد و اثر ترکیبی آن با مونوآسیل گلیسرول‌ها به منظور تولید اولئوژل هیبریدی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: با استفاده از روش ریزپوشانی امولسیون، CMC به عنوان اولئوژل‌ساز آب‌دوست بر سطح مونوآسیل گلیسرول‌ها به عنوان اولئوژل‌ساز چربی‌دوست ریزپوشانی شد. اولئوژل مربوطه با استفاده از غلظت ۱۰ درصد از هریک از اولئوژل‌سازهای CMC70، CMC80 و CMC90 تهیه و خواص فیزیکی شیمیایی (زمان پایداری اکسایشی، درصد چربی جامد، کینتیک کریستالیزاسیون) و خواص رئولوژیکی (آزمون روبش دما، روبش فرکانس و بازیافت ساختار) آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج پایداری اکسایشی نشان داد که استفاده هم‌زمان از مونوآسیل گلیسرول و CMC منجر به افزایش قابل ملاحظه اکسیداسیون نمونه‌ها نشد. همچنین، تفاوت چندانی میان زمان مقاومت به کریستالیزاسیون و نرخ کریستالیزاسیون اولئوژل‌های هیبریدی مشاهده نشد. بررسی تصاویر ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که اولئوژل هیبریدی با نسبت ۷۰:۳۰ مونوآسیل گلیسرول و CMC دارای ساختار مستحکم‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها است. ارزیابی رئولوژیکی نشان داد، بر اساس آزمون‌های روبش فرکانس و روبش دما اولئوژل هیبریدی دارای رفتار شبه جامد است. با توجه به نتایج آزمون بازیافت ساختار، اولئوژل‌ها دارای بازیافت (بیش از ۷۰ درصد) بیشتری نسبت به نمونه شاهد بودند.

نتیجه‌گیری: CMC توانست تا اثر ساختاردهی مونوآسیل گلیسرول را افزایش داده و اولئوژل هیبریدی با استحکام بالا تولید نماید. براین اساس، از اولئوژل‌های هیبریدی می‌توان به عنوان پایه اولیه در تولید محصولات نظیر مارگارین و انواع شورتینگ‌ها استفاده نمود.

واژگان کلیدی: مونوآسیل گلیسرول، کربوکسی متیل سلولز، اولئوژل هیبریدی، ریزپوشانی امولسیون، ارزیابی رئولوژیکی

• مقدمه

افزایش قابل ملاحظه در میزان اسیدهای چرب ترانس و سیر شده، ساختاری جامد در روغن‌های مایع پدید می‌آید که به سیستم تشکیل شده اولئوژل گویند (۱-۳). با توجه به حل‌پذیری مستقیم و غیرمستقیم در روغن خوراکی، ترکیبات اولئوژل‌ساز به ۲ دسته آب‌دوست و آب‌گریز

در سال‌های اخیر، اولئوژلیزاسیون (Oleogelation) روغن‌های خوراکی به عنوان یکی از راه‌کارهای قدرتمند به منظور کاهش اسیدهای چرب ترانس و سیر شده معرفی شده است. این تکنیک، روش جدیدی است که با استفاده از یک عامل ساختاردهنده یا اولئوژل‌ساز (Oleogelator) بدون

قابلیت کاربرد آن‌ها را محدود می‌سازد. یکی از راه کارهای جدید که در پژوهش حاضر نیز از آن استفاده شده است، روش ریزپوشانی امولسیون است. در این روش، در اثر ریزپوشانی ترکیبات آبدوست بر روی ترکیب چربی دوست امولسیونی پایدار تشکیل خواهد شد (۴). مونوآسیل گلیسرول‌ها همواره به عنوان عامل ساختاردهنده روغن‌ها مطرح بوده است که افزون بر خواص عملکردی دارای خواص مفید تغذیه‌ای نیز می‌باشند (۹). از سوی دیگر، CMC پلیمری محلول در آب بوده که قابلیت تشکیل فیلم داشته، و از خواص امولسیفایری خوبی برخوردار است (۱۰). بنابراین، در پژوهش حاضر از مونوآسیل گلیسرول و CMC به ترتیب به عنوان اولئوژل سازهای چربی دوست و آبدوست در تولید اولئوژل ساز هیبریدی که با روش ریزپوشانی امولسیون تهیه شده اند، استفاده شده است که تاکنون تحقیق مشابهی در این زمینه انجام نشده است.

• مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی: CMC با ویسکوزیته ۱۰۰۰ سانتی پواز از شرکت Wealthy (جیانگسو، چین)، مونوآسیل گلیسرول با ترکیب اسیدهای چرب اسید پالمیتیک (۹۶/۵ درصد)، اسید میریستیک (۲/۵ درصد) و سایر اسیدهای چرب (۱ درصد) از شرکت بهبود پودر آسیا (مشهد، ایران) و روغن کلزا از شرکت طبیعت سبز میهن (تهران، ایران) تهیه شد.

روش‌ها

تولید اولئوژل ساز هیبریدی با روش ریزپوشانی امولسیون: برای این منظور، از روش Patel و همکاران (۷)، با اندکی اصلاح استفاده شد. مونوآسیل گلیسرول در دمای 55°C حرارت داده شد تا به صورت کامل ذوب شده و به حالت مایع در آید. سپس، محلول آبی ۴ درصد وزنی/وزنی CMC به آرامی به آن افزوده شده و با استفاده از همزن مکانیکی (WiseStir HS-30D, Daihan Scientific Co, Seoul, Korea) در دمای ملایم (حدود 50°C تا 60°C) تا زمان تشکیل امولسیون سفیدرنگ، پایدار و یکنواخت همزده شد (شکل ۱ الف). به منظور تهیه امولسیون، از نسبت‌های ۹۰، ۸۰ و ۷۰ درصد (وزنی/وزنی) محلول آبی ۴ درصد (وزنی/وزنی) CMC با ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد (وزنی/وزنی) مونوآسیل گلیسرول استفاده شد. سپس، امولسیون به مدت ۱ ساعت در فریزر 18°C - قرار داده شد تا فرایند ریزپوشانی CMC بر مونوآسیل گلیسرول به خوبی انجام گردد. در ادامه، ترکیب اولئوژل ساز هیبریدی با خشک نمودن امولسیون تشکیل شده در آن هوای (UL 40, Memmert, Germany) با دمای

تقسیم می‌شوند. اولئوژل سازهای آب‌گریز نظیر مونوآسیل گلیسرول‌ها به طور مستقیم و با استفاده از حرارت در روغن مایع قابل حل و تثبیت هستند (۴). مونوآسیل گلیسرول‌ها از دیرباز به عنوان عامل ساختاردهنده چربی‌ها شناخته شده‌اند. اگرچه، ژل‌های تهیه شده از آن‌ها از مقاومت ساختاری چندان قوی برخوردار نمی‌باشند. برای افزایش استحکام این ژل‌ها می‌توان از مشتقات سلولز (هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، متیل سلولز و کربوکسی متیل سلولز CMC (Carboxymethyl cellulose) که به صورت ذاتی آبدوست هستند، استفاده نمود (۷-۵). این ترکیبات به صورت مستقیم در محیط آبی قابل حل نمی‌باشند. اتیل سلولز، تنها مشتق سلولزی است که در دماهای بالا (بیش از 120°C) در روغن حل می‌شود (۸). اگرچه، چنین شرایطی سبب تسریع فساد اکسایشی می‌گردد. بنابراین، می‌بایست از راه‌کارهایی استفاده شود تا بتوان این ترکیبات را در شرایط ملایم‌تری در روغن حل نمود. به این روش‌ها غیرمستقیم اطلاق می‌گردد زیرا ترکیب اولئوژل ساز آبدوست به صورت مستقیم با حرارت‌دهی وارد روغن نمی‌شوند. روش‌های قالب بر پایه امولسیون (Emulsion-templated) (۵)، قالب بر پایه کف (Foam-templated) (۶) و ریزپوشانی امولسیونی (Emulsion-encapsulation) (۷) در این دسته قرار می‌گیرند. واژه قالب (Template) به معنای بستری است که روغن را در ساختار خود به دام انداخته و ترکیبی ساختاریافته تشکیل دهد. در این زمینه می‌توان به پژوهش‌های Abdollahi و همکاران (۱) بر بررسی خواص فیزیکوشیمیایی اولئوژل تهیه شده با روش قالب بر پایه کف با استفاده از ژلاتین و صمغ زانتان، Noshad و همکاران (۲) بر الئوژل بر پایه صمغ زانتان و گوار به عنوان جایگزین شورتینینگ‌های تجاری در کیک اسفنجی و Ehtiati و همکاران (۳) بر ارزیابی قابلیت کاربرد اولئوژل بر پایه اتیل سلولز در فرمولاسیون کیک‌های کم‌اشباع اشاره نمود. در روش قالب بر پایه امولسیون، ابتدا امولسیون تشکیل شده و رطوبت آن توسط خشک‌کن انجمادی و هوای داغ حذف می‌شود. در روش قالب بر پایه کف، پس از حل شدن پلیمر در آب و تشکیل کف، رطوبت آن حذف و ساختاری متخلخل پدید می‌آید. در نهایت، به این بستر (قالب) روغن افزوده شده و با استفاده از مخلوط کن، فرایند همزدن (Shearing) انجام می‌شود تا روغن وارد ساختار متخلخل شده و تولید کرایوژل (Cryogel) نماید. روش‌های مذکور نیاز به تجهیزات و فرایندهای نسبتاً پرهزینه‌ای دارند که تا حدودی

تهیهٔ اولئوژل هیبریدی: برای این هدف، اولئوژل‌سازهای تولید شده در سطح ۱۰ درصد وزنی/وزنی به روغن کلزا افزوده شدند. برای این کار، پس از گرم نمودن روغن با استفاده از هیتر مغناطیسی در دمای ۵۰ تا ۶۰°C، اولئوژل‌سازها به روغن افزوده و با ۱۰۰ دور بر دقیقه به آرامی در روغن حل شد.

محتوای چربی جامد: میزان چربی جامد (SFC)، طبق روش پی در پی و مستقیم AOCs 16b-93 در دماهای ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، و ۵۰°C با استفاده از دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته‌ای متناوب (pNMR) بروکر (آلمان) مدل Minispec mq20 اندازه‌گیری شد (۱۱). بدین منظور، اولئوژل‌ها در دمای ۸۰°C ذوب و پس از پر شدن در لوله‌های مخصوص دستگاه و قرارگیری به مدت ۱ ساعت در دمای ۰°C، میزان SFC آن‌ها در دماهای مورد نظر ثبت شد.

کینتیک کریستالیزاسیون: پس از ذوب نمودن در دمای ۸۰°C، نمونه‌ها در حمام آب گرم با دمای مورد نظر قرار داده شده و با فواصل زمانی مشخص تا زمانی که تغییری در درصد SFC آن‌ها ایجاد نشود با استفاده از دستگاه pNMR بروکر (آلمان) مدل Minispec mq20 قرائت شد. سپس، داده‌های درصد SFC نسبت به زمان رسم شده و با توجه به شکل سیگموئیدی منحنی کریستالیزاسیون، از مدل گومپرتز اصلاح شده (معادله ۱) به منظور برازش آن استفاده شد. با استفاده از ضرایب A, B و M به دست آمده، زمان مقاومت به بلورینه شدن (معادله ۲) و سرعت بلورینه شدن (معادله ۳) محاسبه شد (۱۲).

$$y = A + Ce^{-B(t-M)} \quad \text{معادله ۱}$$

$$\text{زمان مقاومت به بلورینه شدن} = M - \frac{1}{B} \quad \text{معادله ۲}$$

$$\text{سرعت بلورینه شدن} = \frac{B \cdot C}{e} \quad \text{معادله ۳}$$

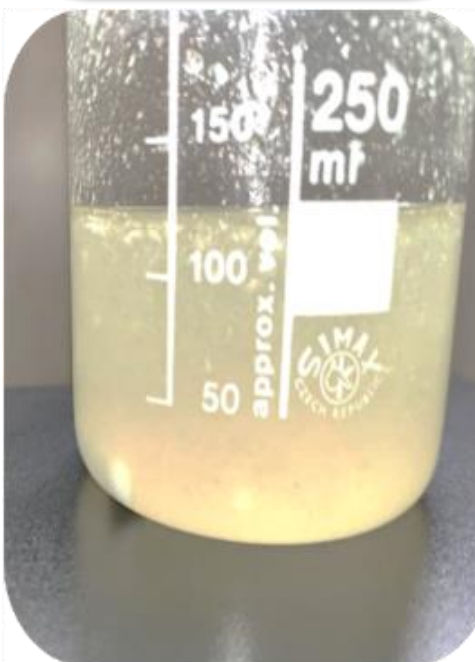
آزمون رنسیمت: مطابق با روش شماره AOCs 12B-92، با استفاده از دستگاه رنسیمت (هریسائو، سوئیس)، زمان پایداری اکسایشی نمونه‌های اولئوژل در دمای ۱۱۰°C اندازه‌گیری شد. میزان نمونه و سرعت هوای عبوری از دستگاه به ترتیب ۲/۵ گرم و ۲/۵ میلی‌لیتر بر ثانیه بود (۱۱).

آنالیز رئولوژیکی: آزمون‌های رئولوژیکی شامل آزمون روبش دما (در دامنه دمایی ۵°C تا ۵۰°C)، روبش فرکانس (در دامنه ۰/۱ تا ۱۰۰ هرتز در دمای ۵°C) و آزمون بازیافت ساختار (با تنش برشی کم ۰/۱ بر ثانیه و زیاد ۱۰ بر ثانیه در دمای ۵°C) بود که در ناحیه ویسکو الاستیک خطی با استفاده از دستگاه رئومتر آنتون پار (Physica MCR 301, Anton-Paar, GmbH,)

۳۰°C تا ۳۲ به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد. در نهایت، اولئوژل مربوطه با استفاده از غلظت ۱۰ درصد از هر یک از اولئوژل‌سازهای CMC70، CMC80، CMC90 و در روغن کلزا تهیه شد (شکل ۱ (ب)). در بررسی حاضر نمونه MAG10 (روغن کلزا حاوی ۱۰ درصد مونوآسیل گلیسرول) به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد.



الف



ب

شکل ۱. امولسیون تشکیل شده با استفاده از ۳۰ درصد

مونوآسیل گلیسرول و ۷۰ درصد کربوکسی متیل سلولز (الف)، اولئوژل تهیه شده با استفاده از اولئوژلاتور هیبریدی ۷۰:۳۰ کربوکسی متیل سلولز و مونوآسیل گلیسرول که به آرامی در حال حل شدن در روغن هستند.

شده است. از لحاظ آماری تفاوت معناداری میان تیمارهای مورد بررسی مشاهده می‌شود ($p < 0.05$). بر این اساس، با کاهش سطح مشتقات سلولز در اولئوژل‌ساز، تا حدودی زمان مقاومت اولئوژل تهیه‌شده از آن افزایش نشان داد ($CMC90 < CMC80 < CMC70$). در این خصوص تیمار شاهد دارای بیشترین زمان پایداری اکسایشی بود.

جدول ۱. زمان پایداری اکسایشی (آزمون رنسیمت) اولئوژل هیبریدی بر پایه کربوکسی متیل سلولز در دمای $110^{\circ}C$

تیمار	زمان مقاومت اکسایشی در $110^{\circ}C$ (ساعت)
CMC90	$14/6 \pm 6/8^b$
CMC80	$14/7 \pm 7/7^b$
CMC70	$14/9 \pm 9/7^a$
MAG10	$15/0 \pm 4/5^a$

اعداد به صورت میانگین \pm تکرار \pm انحراف معیار نشان داده شده است. در هر ستون اعداد با حروف یکسان نشان‌دهنده عدم معناداری در سطح ($p < 0.05$) است.

کینتیک کریستالیزاسیون: در جدول ۲ اندیس زمان مقاومت به کریستالیزاسیون و سرعت کریستالیزاسیون در دمای $0^{\circ}C$ ، $5^{\circ}C$ و $45^{\circ}C$ ذکر شده است. بدیهی است که با افزایش دما زمان مقاومت به کریستالیزاسیون افزایش و سرعت آن کاهش یابد. افزایش نسبت CMC در اولئوژل‌ساز منجر به افزایش اندک زمان مقاومت و کاهش سرعت کریستالیزاسیون اولئوژل‌ها شد ($p < 0.05$). اولئوژل‌ساز هیبریدی بر پایه مونوآسیل‌گلیسرول و CMC منجر به کریستالیزاسیون آنی اولئوژل‌ها گردید. بر این اساس، در دمای $0^{\circ}C$ و $5^{\circ}C$ تفاوت کمتری میان اولئوژل‌های هیبریدی و نمونه مشاهده شد. اگرچه با افزایش دما تا $45^{\circ}C$ ، نمونه شاهد دارای زمان مقاومت به کریستالیزاسیون کمتری (در حدود ۱۰ ثانیه) نسبت به اولئوژل‌های هیبریدی بود.

در صد SFC: مقادیر درصد SFC اولئوژل‌های هیبریدی در دمای $5^{\circ}C$ ، $10^{\circ}C$ ، $25^{\circ}C$ ، $35^{\circ}C$ و $45^{\circ}C$ در جدول ۳ ذکر شده است. بر این اساس، درصد SFC اولئوژل‌های هیبریدی تفاوت معناداری با یکدیگر نداشتند ($p < 0.05$). از سوی دیگر، در دمای $5^{\circ}C$ و $10^{\circ}C$ تفاوت معناداری میان درصد SFC نمونه‌ها مشاهده نشد ($p > 0.05$).

Graz, Austria) دارای ژئومتری صفحات موازی با قطر 40 میلی‌متر، انجام شد. مدول‌های دینامیکی استخراج شده شامل مدول الاستیک یا G' ، مدول ویسکوز یا G'' و ویسکوزیته بودند (۷).

بررسی ریز ساختار اولئوژل‌های تولیدی: به منظور بررسی ریزساختار اولئوژل‌های تولیدی در دمای $5^{\circ}C$ و $40^{\circ}C$ از میکروسکوپ پلاریزه نوری (Olympus, Olympus BX50 Tokyo, Japan) استفاده شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌های اولئوژل به صورت کامل ذوب گردید و سپس در دمای دلخواه نگهداری شد. پس از آن، ریزساختار نمونه‌های اولئوژل که با بزرگنمایی 10 برابر در دماهای مذکور مورد مطالعه قرار گرفتند (۱۳).

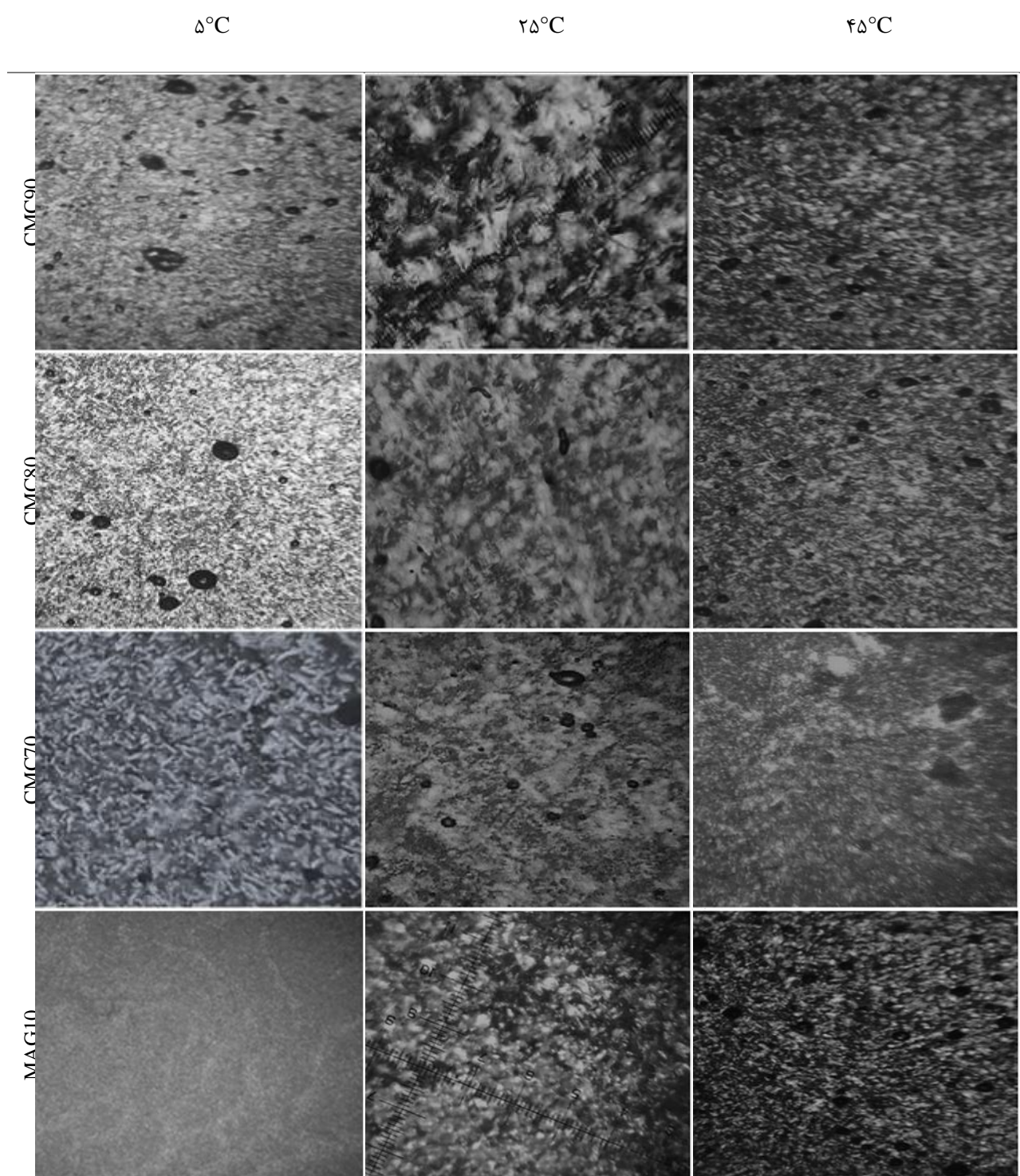
آنالیز آماری: آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی (CRD) با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ انجام پذیرفت. در این بررسی ۳ تیمار CMC90، CMC80 و CMC70 مورد بررسی قرار گرفته و با تیمار شاهد (MAG10) مقایسه خواهد شد. به منظور مقایسه میانگین نمونه در سطح $p < 0.05$ از آزمون تعقیبی دانکن استفاده شد. تمامی داده‌های به دست آمده به صورت میانگین \pm انحراف معیار گزارش شده‌اند.

• یافته‌ها

تصاویر ریزساختار: در شکل ۲ تصاویر ریزساختار اولئوژل‌های هیبریدی متیل سلولز در دمای $5^{\circ}C$ و $45^{\circ}C$ نشان داده شده است. بدیهی است که با افزایش دما از $5^{\circ}C$ به $45^{\circ}C$ تا حدودی از سختی نمونه‌ها کاسته شود. نتایج بررسی ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که با کاهش نسبت محلول CMC در امولسیون، سختی نمونه‌ها افزایش یافت. با توجه به شکل ۱، اولئوژل CMC70 دارای بافتی مستحکم‌تر نسبت به سایر نمونه‌ها بود و با افزایش دما کمتر دستخوش تغییرات عمده گردید. بر این اساس، با افزایش دما نمونه‌های اولئوژل هیبریدی ساختار مقاوم‌تری نسبت به نمونه شاهد دارا هستند.

شکل ۲. تصاویر ریزساختار حاصل از میکروسکوپ نوری پلاریزه اولئوژل‌های هیبریدی بر پایه کربوکسی متیل سلولز در دمای $5^{\circ}C$ و $45^{\circ}C$ که با بزرگنمایی 10 برابری به نمایش در آمده است.

پایداری اکسایشی (آزمون رنسیمت): میزان مقاومت اکسایشی (بر حسب ساعت) نمونه‌های در جدول ۱ گزارش



شکل ۲. تصاویر ریزساختار نمونه‌های اولئوزل هیبریدی بر پایه مونوآسیل گلیسرول و کربوکسی متیل سلولز در دمای ۵، ۲۵ و ۴۵°C

جدول ۲. اندیس زمان مقاومت به کریستالیزاسیون و سرعت کریستالیزاسیون اولئوژل‌ها در دمای ۰، ۵، ۲۵ و ۴۵ °C

کینتیک کریستالیزاسیون		نمونه	دما
زمان مقاومت کریستالیزاسیون (ثانیه)	سرعت کریستالیزاسیون (یک بر دقیقه)		
۰/۸۵±۰/۱۴ ^a	۰/۵۹±۰/۱۴ ^b	CMC90	۰ °C
۰/۵۴±۰/۱۲ ^a	۰/۷۴±۰/۱۲ ^{ab}	CMC80	
۰/۱۹±۰/۱۵ ^b	۰/۸۳±۰/۱۱ ^a	CMC70	
۰/۰۲±۰/۱۱ ^c	۰/۹۸±۰/۱۳ ^a	MAG10	
۱/۱۹±۰/۱۰ ^a	۰/۴۵±۰/۱۴ ^c	CMC90	۵ °C
۱/۰۸±۰/۱۲ ^a	۰/۶۰±۰/۱۲ ^b	CMC80	
۰/۹۸±۰/۱۳ ^b	۰/۶۹±۰/۱۱ ^b	CMC70	
۰/۴۲±۰/۱۲ ^c	۰/۸۴±۰/۱۳ ^a	MAG10	
۳/۲۳±۰/۱۲ ^a	۰/۴۱±۰/۱۴ ^c	CMC90	۲۵ °C
۲/۵۲±۰/۱۶ ^a	۰/۵۶±۰/۱۲ ^b	CMC80	
۲/۱۴±۰/۱۲ ^b	۰/۶۵±۰/۱۱ ^{ab}	CMC70	
۱/۰۲±۰/۱۳ ^c	۰/۸۰±۰/۱۳ ^a	MAG10	
۱/۹/۹±۰/۱۲ ^a	۰/۱۶±۰/۱۴ ^c	CMC90	۴۵ °C
۱/۸/۹±۰/۱۴ ^a	۰/۳۱±۰/۱۲ ^b	CMC80	
۱/۷/۱۱±۰/۱۱ ^b	۰/۰۴±۰/۱۱ ^b	CMC70	
۹/۷۲±۰/۱۳ ^c	۰/۵۵±۰/۱۳ ^a	MAG10	

اعداد به صورت میانگین ± تکرار ± انحراف معیار نشان داده شده است. در هر ستون اعداد با حروف یکسان نشان دهنده عدم معنی داری در سطح (p < ۰/۰۵) است.

جدول ۳. درصد چربی جامد (SFC) اولئوژل‌های هیبریدی در دمای ۵ تا ۵۰ °C

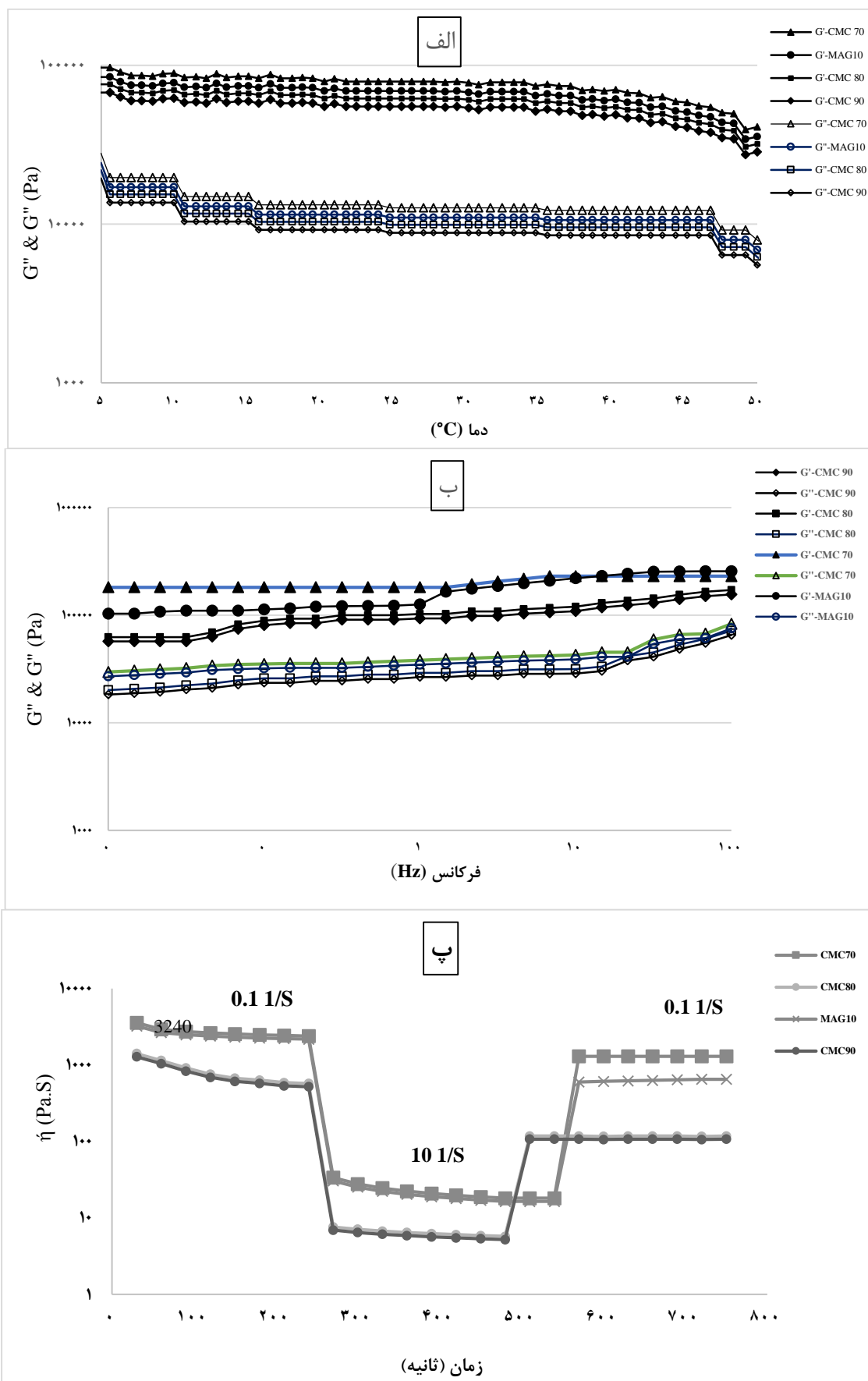
تیما	SFC (%)					
	۵۰ °C	۴۵ °C	۳۵ °C	۲۵ °C	۲۰ °C	۱۰ °C
CMC90	۹/۱۸±۰/۱ ^{Aa}	۹/۱۵±۰/۱ ^{Aa}	۸/۵۰±۰/۲ ^{Aa}	۷/۸۱±۰/۱ ^{Ab}	۶/۴۰±۰/۱ ^{Ab}	۴/۵۵±۰/۱ ^{Ac}
CMC80	۹/۳۵±۰/۱ ^{Aa}	۹/۶۱±۰/۱ ^{Aa}	۸/۶۶±۰/۱ ^{Aa}	۷/۸۳±۰/۱ ^{Ab}	۶/۴۹±۰/۱ ^{Ab}	۴/۷۹±۰/۲ ^{Ac}
CMC70	۹/۶۵±۰/۱ ^{Aa}	۹/۸۱±۰/۱ ^{Aa}	۸/۸۶±۰/۱ ^{Aa}	۷/۹۸±۰/۱ ^{Ab}	۶/۶۹±۰/۱ ^{Ab}	۴/۹۰±۰/۲ ^{Ac}
MAG10	۱۰/۱۶±۰/۱ ^{Aa}	۹/۹۱±۰/۱ ^{Aa}	۸/۹۰±۰/۱ ^{Aa}	۸/۰۱±۰/۱ ^{Ab}	۶/۸۲±۰/۱ ^{Ab}	۵/۰±۰/۱ ^{Ac}

اعداد به صورت میانگین ± تکرار ± انحراف معیار نشان داده شده است. به ترتیب در هر سطر و ستون اعداد با حروف کوچک و بزرگ یکسان، نشان دهنده عدم معناداری در سطح (p < ۰/۰۵) است.

ارزیابی رئولوژیکی

آزمون روبش دما: در شکل ۳ (الف) منحنی های مدول ویسکوز و الاستیک اولئوژل‌های هیبریدی در دامنه دمایی ۵ تا ۵۰ °C نشان داده شده است. در تمامی نمونه‌ها، منحنی مدول الاستیک نسبت به مدول ویسکوز غالب می‌باشد. در تطابق با درصد SFC نمونه‌ها، تمامی نمونه‌ها از مقاومت حرارتی بالایی برخوردار هستند زیرا دارای شیب خط نسبتاً مسطحی می‌باشند. اولئوژل CMC70 دارای بیشترین میزان مدول ویسکوز و الاستیک نسبت به سایر نمونه‌ها بود (CMC90 > CMC80 > MAG10 > CMC70). بدیهی است که با

افزایش دما منحنی مدول ویسکوز به الاستیک نزدیک‌تر شده و در نتیجه خواص شبه مایع غالب شود. **آزمون روبش فرکانس:** همان‌طور که در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است، در تطابق با آزمون روبش دما، اگرچه منحنی مدول الاستیک نمونه اولئوژل CMC70 با افزایش میزان فرکانس افزایش می‌یابد، اما نسبت به سایر نمونه‌ها شیب کمتری (وابستگی به فرکانس کمتری) دارا است (CMC90 > CMC80 > MAG10 > CMC70). همان‌طور که در مورد آزمون روش دما نیز ذکر گردید، مدول الاستیک دارای مقادیر بیشتری نسبت به مدول ویسکوز می‌باشد.



شکل ۳. منحنی‌های مدول ویسکوز و الاستیک به دست آمده از آزمون روبش دما (الف)، روبش فرکانس (ب) و آزمون بازیافت ساختار (3-ITT) (پ) نمونه‌های اولئوژل هیبریدی

چربی (Crystal Particles) نظیر مونوآسیل گلیسرولها ایجاد خواص حرارت برگشت-پذیری و توسعه احساس دهانی است. از سوی دیگر، رشته‌های پلیمری (Polymer Strands) با ایجاد اتصال بین بلورهای چربی شده و منجر به افزایش سفتی اولئوژل خواهند شد. بنابراین، با به کار گیری هم‌زمان ذرات کریستالی چربی و رشته‌های پلیمری می‌توان اولئوژل‌های هیبریدی با استحکام بالا تولید نمود.

زمان پایداری اکسایشی اولئوژل‌های هیبریدی: در شرایط حاد دمایی، محصولات ثانویه اکسیداسیون شامل آلدئید و کتون‌ها شکسته شده و به محصولات سوم اکسیداسیون (اسید فرمیک) تبدیل شده و در نهایت با افزایش هدایت الکتریکی، شاخص اتمام فرایند اکسیداسیون روغن می‌باشند. این مکانیسم اساس اندازه گیری زمان مقاومت توسط دستگاه رنسیمت است (۱۶، ۱۵). با توجه به جدول ۱، از لحاظ آماری تفاوت معناداری میان تیمارهای مورد بررسی مشاهده شد ($p < 0.05$). با کاهش سطح مشتقات سلولز در اولئوژل ساز، تا حدودی زمان مقاومت اولئوژل تهیه‌شده از آن افزایش نشان داد. این مطلب می‌تواند به گروه‌های هیدروکسیلی آزاد در مولکول CMC نسبت داده شود. اکسیژن موجود در گروه هیدروکسیلی قادر است تا با ایجاد پیوند هیدروژنی، اکسیژن بیشتری را وارد ساختار روغن نماید. یافته‌ها نشان داد نمونه شاهد دارای بیشترین زمان مقاومت بود. Caponio و همکاران (۱۷) بیان نمودند که مونوآسیل گلیسرول‌ها در غلظت کم با کاهش کشش سطحی و افزایش حل‌پذیری اکسیژن در روغن دارای اثر تشدیدکنندگی هستند. از سوی دیگر، آن‌ها در غلظت‌های بالا اثر آنتی اکسیدانی دارند. این ترکیبات در سطوح بیش از ۵ درصد به صورت لایه‌ای در سطح روغن قرار گرفته و با کاهش سطح تماس اکسیژن با روغن سبب افزایش مقاومت روغن خواهند شد. در تطابق با پژوهش حاضر، Naderi و همکاران (۱۵) و Gomes و همکاران (۱۸) گزارش نمودند با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول مقاومت حرارتی روغن افزایش می‌یابد.

کینتیک کریستالیزاسیون اولئوژل‌های هیبریدی: از مولفه‌های مهم در مرحله تشکیل هسته‌های بلور، زمان مقاومت است. زمان مقاومت، زمانی است که طی آن هسته‌های اولیه کریستال‌های چربی در یک محیط در حال سرد شدن یا اشباع شدن تشکیل گردد که دارای رابطه عکس با سرعت هسته‌زایی (سرعت کریستالیزاسیون) است (۲۰، ۱۹). با توجه به جدول

آزمون بازیافت ساختار: ۳ فاز متفاوت منحنی‌های بازیافت ساختار نمونه‌های اولئوژل CMC90، CMC80 و CMC70 به همراه نمونه شاهد در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که قبل‌تر در مورد آزمون روبش دما و روبش فرکانس ذکر گردید، اولئوژل CMC70 دارای بازیافت ساختار مطلوب‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها و نمونه شاهد است. اگرچه در فاز اول، ویسکوزیته اصلی اولئوژل‌ها تفاوت کمتری با یکدیگر است، اما در فاز سوم نمونه اولئوژل CMC70 دارای بازیافت ساختار بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارا است. با توجه به شکل ۱، در صد بازیافت ساختار در نمونه CMC70 در حدود ۷۰ درصد است، در حالی که این میزان برای نمونه شاهد (MAG10) در حدود ۳۵ درصد است. در حقیقت، (نمونه CMC70 دارای ویسکوزیته بیشتری نسبت به نمونه MAG10 در فاز سوم بوده که نشان‌دهنده شاخص تیکسوتروپی بیشتری نسبت به نمونه شاهد است.

• بحث

ریزساختار اولئوژل‌های هیبریدی: از روش‌های متداول مطالعه ریز ساختار روغن‌ها، استفاده از تصاویر میکرو سکویی است که با نور قطبیده (Polarized light microscopy) ثبت می‌شوند. در این روش، بخش بی شکل یک ماده به صورت یک صفحه سیاه (تاریک) ظاهر می‌شود. به طور کلی با این روش می‌توان به صورت ظاهری در این مورد مقاومت نمونه‌های چربی نظر داد چرا که این مواد همواره دارای فاز مایع و جامد هستند. بر این اساس، تصویر ثبت شده برای روغن‌های مایع (فاقد بلور چربی)، به دلیل عدم وجود ضریب شکست به صورت یک صفحه کاملاً سیاه است. از سوی دیگر، حضور بلورهای جامد چربی در روغن باعث خواهد شد تا به علت وجود ضریب شکست، تصاویر ثبت شده دارای ته رنگ سفیدتری باشند. در حقیقت، هر چه یک روغن دارای ساختار متراکم‌تری باشد تصویر ثبت شده آن سفیدتر و هرچه حالت مایع‌گونه بیشتری داشته باشد تصویر سیاه‌تری دارا است (۱۴). Patel و همکاران (۶) گزارش نمودند که به دلیل ماهیت نیمه کریستالی رشته‌های پلیمری نظیر CMC، نمونه‌های اولئوژل هیبریدی تولید شده از ضریب شکست بیشتری برخوردار هستند. در دمای بالا (C°) (۴۵) نمونه‌های اولئوژل هیبریدی ساختار خود را به صورت مطلوب‌تری حفظ کرده‌اند (شکل ۲). اگرچه، نمونه شاهد (MAG10) با افزایش دما دستخوش تغییرات ساختاری بیشتری شده است. به صورت کلی، نقش ذرات کریستالی

به سایر نمونه‌ها شیب کمتری (وابستگی به فرکانس کمتری) دارا است (CMC70 < MAG10 < CMC80 < CMC90). همان‌طور که در آزمون روش دما ذکر گردید مدول الاستیک نمونه‌های اولئوژل به مدل ویسکوز غالب بوده که همین امر نشان‌دهنده استحکام ژله‌ای تشکیل شده آن‌ها است.

بازیافت ساختار اولئوژل‌های هیبریدی: رفتار تیکسوتروپی (رقیق‌شوندگی با برش) نشان‌دهنده آن است مواد غذایی تا چه اندازه قادر به بازیابی ساختار خود پس از اعمال تنش می‌باشند. آزمون بازیافت ساختار یا آزمون تیکسوتروپی ۳ دامنه‌ای (Three interval thixotropy test, 3-ITT) در ۳ فاز مجزا انجام می‌پذیرد که عمدتاً در فاز اول و سوم از سرعت برشی کم و در فاز دوم از سرعت برشی بالاتری استفاده می‌شود (۲۳). هدف از اولین دامنه زمانی به دست آوردن ویسکوزیته ثابت محصول است. در فاز دوم، رفتار رقیق‌شوندگی با برش نمونه‌ها ارزیابی و در فاز سوم، ساختار یا ویسکوزیته نهایی نمونه بازیابی می‌شود (۲۲، ۲۳). Patel و همکاران (۶) گزارش نمودند که اگر ویسکوزیته بیشینه فاز سوم در حدود ۷۰ درصد ویسکوزیته کمینه فاز اول باشد، نمونه از خاصیت تیکسوتروپی مطلوبی برخوردار است. در تطابق با بررسی Patel و همکاران (۷)، اولئوژل هیبریدی سبب تقویت خواص ساختاردهندگی مونوآسیل‌گلیسرول می‌شود. این مطلب می‌تواند به خواص تقویت‌کنندگی رشته‌های پلیمری موجود در اولئوژل هیبریدی نسبت داده شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، امکان استفاده از CMC به منظور استحکام ژل حاصل از مونوآسیل‌گلیسرول مورد بررسی قرار گرفت. استفاده هم‌زمان از این ترکیبات تغییر قابل ملاحظه‌ای در زمان پایداری اکسایشی اولئوژل‌های هیبریدی ایجاد نمود. با توجه به شیب نسبتاً صاف منحنی SFC و عدم تغییر قابل ملاحظه در زمان کریستالیزاسیون، می‌توان از اولئوژل‌ها در تولید انواع مارگارین و شورتینگ‌ها که نیاز به مقاومت ساختاری بالایی دارند استفاده نمود. در تطابق با SFC و زمان مقاومت به کریستالیزاسیون، ارزیابی رئولوژیکی نیز نشان داد که با توجه به آزمون روبش دما، نمونه‌های از مقاومت حرارتی بالایی برخوردار می‌باشند. آزمون روبش فرکانس نشان داد که اولئوژل‌های هیبریدی وابستگی فرکانس کمتری دارا هستند که نشان‌دهنده قدرت ژلی بالاتر آن‌ها نسبت به نمونه شاهد است. آزمون بازیافت ساختار نشان‌دهنده آن بود که نمونه‌های

۲، با افزایش نسبت CMC در امولسیون زمان مقاومت به کریستالیزاسیون اولئوژل‌های هیبریدی افزایش یافت. Naderi و همکاران (۱۲) گزارش نمودند که مونوآسیل‌گلیسرول‌ها بر اساس سازوکار کریستالیزاسیون ناخالص (Heterogeneous Crystallization) در سطح هسته‌های کریستال چسبیده و منجر به افزایش نرخ تولید کریستال در سیستم چربی می‌شوند.

در صد SFC اولئوژل‌های هیبریدی: درصد SFC نمایانگر میزان سختی چربی‌ها در دامنه دمایی یخچال تا دهان است (۱۹). از سوی دیگر، منحنی SFC روغن‌های بر پایه مونوآسیل‌گلیسرول‌ها دارای شیب صاف‌تری است که بیانگر استحکام ساختاری ساختاری آن‌ها است. در نتیجه، استفاده از چنین روغن‌هایی به‌عنوان بخشی از فرمولاسیون مارگارین و شورتینگ‌ها باعث افزایش استحکام چنین محصولاتی می‌شود (۲۱).

ارزیابی رئولوژیکی اولئوژل‌های هیبریدی

آزمون روبش دما: به منظور بررسی مقاومت حرارتی اولئوژل‌های هیبریدی در دامنه دمایی ۵ تا ۵۰ °C از آزمون روبش دما استفاده شد. در این آزمون در تنش و کرنش ثابت، دمای نمونه‌ها با نرخ مشخصی افزایش یافته و مدول‌های ویسکوز و الاستیک مورد مطالعه قرار می‌گیرد (۲۲). اولئوژل‌های هیبریدی از قدرت ژلی قابل قبولی برخوردار بوده (مدول الاستیک بیشتر از ۱۰^۵ KPa) و دارای رفتار شبه جامد می‌باشند. در تطابق پژوهش حاضر، Patel و همکاران (۷) گزارش نموده‌اند که اولئوژل‌های هیبریدی از قدرت ژلی بالایی برخوردار بوده و در سطوح برابر، استحکام اولئوژل هیبریدی تهیه‌شده از پالم استتارین و متیل سلولز نسبت به پالم استتارین خالص بیشتر است.

آزمون روبش فرکانس: آزمون روبش فرکانس اطلاعات مفیدی درباره خواص ویسکوالاستیک نمونه‌ها به‌عنوان تابعی از فرکانس (دما و تنش برشی ثابت) ارائه می‌دهد. نمونه‌هایی که از استحکام ساختاری بالایی برخوردار هستند، مدول الاستیک بیشتری نسبت به ویسکوز داشته و از کمترین وابستگی به فرکانس برخوردار هستند (۲۳). با افزایش میزان فرکانس مدول الاستیک آن‌ها دچار تغییرات کمتری خواهد شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، مشابه با آزمون روبش دما، اگر چه منحنی مدول الاستیک نمونه اولئوژل CMC70 با افزایش میزان فرکانس افزایش می‌یابد، اما نسبت

نمی دهد از نمونه های تهیه شده می توان در تولید انواع شورتینگ و مارگارین ها به عنوان پایه اولیه (Base Stock) استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

از گروه صنعتی طبیعت سبز میهن به دلیل همکاری در به ثمر رسیدن این پژوهش سپاسگزار هستیم.

اولئوژل از بازیافت ساختار بیشتری برخوردار هستند. بر این اساس، مونوآسیل گلیسرول ها کریستالیزاسیون را شدت بخشیده و منجر به تشکیل ژل می شوند. از سوی دیگر، رشته های پلیمری با استحکام بخشیدن به ژل، روغنی ساختاریافته با خواص کاربردی بالایی تولید نمودند. از آنجا که اولئوژل هیبریدی مقادیر اسیدهای چرب اشباع و ترانس و همچنین فساد اکسایشی را به صورت قابل ملاحظه ای افزایش

• References

1. Abdollahi M, Goli SAH, Soltanizadeh N. Physicochemical properties of foam-templated oleogel based on gelatin and xanthan gum. *European J Lipid Sci Tech*. 2020;122(2):190-196.
2. Noshad M, Hojjati M, Hassanzadeh M, Zadehdabbagh R, HosseinKhani M. Edible Utilization of Xanthan-guar Oleogels as a Shortening Replacement in Sponge Cake: Physicochemical Properties. *J Chem Health Risks*. 2020.
3. Ehtiati A, Mehraban Sangatash M, Karazhyan R, Nazari Z, Sadeghi F. Evaluation of Ethyl Cellulose oleogel Functionality as Shortening Substitute in the Formulation of Cake with Low Saturated Fatty Acid Content. *Iranian Food Sci Techn Res J*. 2021;17(2):353-363.
4. Gandolfo FG, Bot A, Flöter E. Structuring of edible oils by long-chain FA, fatty alcohols, and their mixtures. *J Amer Oil Chem Soc*. 2004;81(1):1-6.
5. Patel AR, Cludts N, Bin Sintang MD, Lewille B, Lesaffer A, Dewettinck K. Polysaccharide-based oleogels prepared with an emulsion-templated approach. *ChemPhysChem*. 2014;15(16):3435-9.
6. Patel AR, Dewettinck K. Comparative evaluation of structured oil systems: Shellac oleogel, HPMC oleogel, and HIPE gel. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2015;117(11):1772-81.
7. Patel AR. Methylcellulose-coated microcapsules of Palm stearine as structuring templates for creating hybrid oleogels. *Mater. Chem. Phys*. 2017;195:268-74.
8. Haj Eisa A, Laufer S, Rosen-Kligvasser J, Davidovich-Pinhas M. Stabilization of Ethyl-Cellulose Oleogel Network Using Lauric Acid. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2020;122(2):1900044.
9. Bin Sintang MD, Rimaux T, Van de Walle D, Dewettinck K, Patel AR. Oil structuring properties of monoglycerides and phytosterols mixtures. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2016:n/a-n/a.
10. Kamide K. *Cellulose and cellulose derivatives*: Elsevier; 2005.
11. AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign: AOCS Press. 1996.
12. Naderi M, Farmani J, Rashidi L. Structuring of Chicken Fat by Monoacylglycerols. *J Amer Oil Chem Soc*. 2016;93(9):1221-31.
13. Naderi M, Farmani J, Rashidi L. Physicochemical and Rheological Properties and Microstructure of Canola oil as Affected by Monoacylglycerols. *Nutr. Food Sci. Res*. 2018;5(1):31-40.
15. Narine SS, Marangoni AG. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. *Food Res. Int*. 1999;32(4):227-48.
16. Naderi M, Farmani J, Rashidi L. The impact of saturated monoacylglycerols on the oxidative stability of Canola oil under various time/temperature conditions. *Grasas Y Aceites*. 2018;69(3).
17. Tavakoli HR, Naderi M, Jafari SM, Naeli MH. Postmarketing surveillance of the oxidative stability for cooking oils, frying oils, and vanaspati supplied in the retail market. *Food Sci. Nutr*. 2019;7(4):1455-65.
18. Caponio F, Paradiso V, Bruno G, Summo C, Pasqualone A, Gomes T. Do monoacylglycerols act as pro-oxidants in purified soybean oil? Evidence of a dose-dependent effect. *Italian J Food Sci*. 2011;23(3):239.
19. 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.
20. F. Shahidi wp. *Extraction and Analysis of Lipids. food lipids:Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. boca raton: CRC press; 2008. p. 125-58.

21. Ghotra BS, Dyal SD, Narine SS. Lipid shortenings: a review. *Food Res. Int.* 2002;35(10):1015-48.
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 Bioproc Tech.* 2012;5(5):1674-85.
23. Rao A. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications.* 2 ed: Springer US; 2010. 482 p.
24. Steff J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering.* second edition ed. East Lansing, USA: Freeman Press; 1996

Study of the Physicochemical and Rheological Behaviors of Hybrid Oleogels Based on Monoacylglycerol and Carboxymethyl Cellulose

Naderi M¹, Ziaifar AM^{*2}, Rashidi L^{*3}, Jafari SM⁴

1- Ph.D. in Food Materials and Process Design Engineering, Department of Food Materials and Process Design Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

2- *Corresponding author: Associate Prof, Department of Food Materials and Process Design Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email: ziaifar@gmail.com

3- *Corresponding author: Associate Prof, Department of Food and Agricultural Products, Food Technology and Agricultural Products Research Center, Standard Research Institute (SRI), Karaj, Iran. Email: L.rashidi@standard.ac.ir

4- Prof, Department of Food Materials and Process Design Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received 8 Sept, 2021

Accepted 12 Dec, 2021

Background and Objectives: Due to the hydrophilic nature of cellulose derivatives which are widely used in food industries, special methods should be used to dissolve these compounds in oil. In this study, carboxymethylcellulose (CMC) was used to increase strength of monoacylglycerol (MAGs) gels. In the present study, simultaneous effects of MAG and CMC on the production of hybrid oleogels were investigated.

Materials & Methods: Using emulsion-encapsulation method, CMC as a hydrophilic oleogelator was coated on the surface of monoacylglycerols as a lipophilic oleogelator. Relevant oleogels were prepared using 10% concentration of each of the oleogels (CMC90, CMC80 and CMC70) and their physicochemical characteristics [induction period of oxidation, SFC (%), crystallization kinetics] and rheological characteristics [sweep temperature test, sweep frequency test and three interval thixotropy test (3ITT)] were investigated.

Results: Regarding oxidative stability, simultaneous use of MAG and CMC did not significantly increase oxidation of the samples. No significant differences were seen between the induction period of crystallization and crystallization rate of the hybrid oleogels. Microstructure images of the samples showed that the hybrid oleogels made with a 30:70 ratio of MAG and CMC included stronger structures, compared to other samples. Rheological assessment showed that the hybrid oleogel included solid-like behaviors based on the frequency and temperature sweep tests. Accordingly, hybrid oleogels demonstrated greater structural recoveries (greater than 70%), compared to the control sample.

Conclusion: In conclusion, CMC is able to strengthen structuring effects of MAG to produce high-strength hybrid oleogels. Therefore, hybrid oleogels can be used as base stocks in production of a variety of margarine and shortening.

Keywords: Monoacylglycerols, Carboxymethyl cellulose, Hybrid oleogel, Emulsion encapsulation, Rheological evaluation