روغن ساختار یافته آفتابگردان، ارزیابی کینتیک بلورینگی و ریز ساختار

مهدی نادری[۱]، جمشید فرمانی[۲*]، لادن رشیدی[۳]

۱- دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
۳- استادیار گروه پژوهشی مواد غذایی، پژوهشکده مواد غذایی و کشاورزی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران
(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۰۲)

چکیده

فرآیند بلورینگی، به صورت مستقیمبر ویژگی‌هایی همچون قوام، قابلیت مالش چربی در مدت زمان تولید و نگه‌داریموثر است. ترکیبات ژل‌ساز نظیر مونوآسیل گلسیرول با تغییر سازوکار فرآیند بلورینگی روغن‌های خوراکی می‌توانند ماهیت آن‌ها را تا حدودی دستخوش تغییر کنند. در این پژوهش اثرافزودن مونوآسیل گلیسرول به عنوان ترکیب ژل‌ساز در سطوح ۳ و۵ درصد بر کینتیک بلورینگی (زمان مقاومت و سرعت بلورینگی)، مدول‌های رئولوژیکی و ریز ساختار روغن آفتابگردان بررسی شد.افزودن مونوآسیلگلیسرول به‌صورت قابل ملاحظه‌ای منجر به کاهش زمان مقاومت به بلورینگی و افزایش سرعت بلورینگی نمونه‌ها در دامنه دمایی ۱۰ تا ۵۰°C گردید. زمان مقاومت به بلورینگی و سرعت بلورینگی برای نمونه ساختاریافته با ۵ درصد مونوآسیل گلیسرول در دمای ۵۰°C به ترتیب ۱۸/۹۳ (ثانیه) و۰/۱۶ (یک بر دقیقه) بود. به طور کلی با افزایش دما سرعت بلورینگی کاهش یافت. ارزیابی ریز ساختار نمونه‌ها در تطابق با مدول کمپلکس نیز بود، چرا که مشخص نمود مونوآسیل‌گلیسرول می‌تواند باعث افزایش تراکم نمونه‌ها شود. با توجه به زمان‌بر و هزینه‌بر بودن فرایند بلورینگی، استفاده از ترکیبات ژل‌ساز نظیر مونوآسیل گلیسرول مفید بوده و می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده در محصولاتی باشد که نیاز به بلورینگی سریع دارند.

کلید واژگان: مونوآسیل‌گلیسرول، اولئوژل، کینتیک بلورینگی، ریز ساختار، روغن آفتابگردان

*مسئول مکاتبات: jamshid_farmani@yahoo.com

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

۱- مقدمه

ویژگی‌هایی نظیر احساس دهانی و خصوصیات ظاهری، از مهم‌ترین ویژگی‌های محصولات غذایی بر پایهٔ چربی نظیر شکلات و مارگارین‌ها هستند. فرآیند بلورینگی[1]، ویژگی‌هایی همچون قابلیت مالش و قوامچربی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. ترکیبات ژل‌ساز با تغییر سازوکار فرآیند بلورینگی، می‌توانند ماهیت روغن‌ها را دستخوش دگرگونی‌هایی عمده نمایند. بیشترین اثر این ترکیبات بر مرحلهٔ هسته‌زایی روغن‌ها می باشد. افزودن ترکیبات ارگانوژل‌ساز[2] به محلول‌های آلی منجر به ایجاد سیستم‌های شبه جامدی به نام ارگانوژل[3] خواهد شد [۱]. در صورتی‌که محلول آلی روغن خوراکی باشد به سیستم ساختاریافته حاصل، اولئوژل[4] گویند [۲]. ارگانوژل‌ها از طریق مکانیسم ژله‌ای شدن محلول‌های آلی و توسط ترکیبات ارگانو ژل‌ساز (ترکیباتی که قادر به ایجاد شبکه سه بعدی در محلول‌های آلی هستند) ایجاد می‌شوند[۳]. در چنین سیستم‌هایی فاز جامد به صورت رشته‌های به هم پیوسته در سر تا سر محیط آلی گسترش یافته، به گونه‌ای که فاز مایع درون این شبکه‌ها به دام می‌افتد. یک ارگانوژل همچنین می‌تواند به دام افتادن محلول‌های آلی نظیر روغن خوراکی در یک شبکه ژلی سه بعدی حرارت-برگشت‌پذیر تعریف شود. مکانیسم تشکیل شبکهٔ ژلی ارگانوژل‌ها در محلول‌های آلی همانند محلول‌های آبی (هیدروژل) بوده و به نیروهای جذبی که بین تجمعات مولکولی کوچک اتفاق می‌افتد، بستگی دارد. در نتیجه، واکنش‌های ثانویهٔ ضعیف، پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای واندروالس بین زنجیرهٔ طویل آلکیلی و نیروهای الکترواستاتیک منجر به تشکیل ارگانوژل خواهد شد [٤]. فرضیه دیگری که در مورد اثر ساختار دهندگی ترکیبات ارگانوژل ساز مطرح می‌شودمربوط به مکانیسم قالب دهندگی[5]این ترکیبات می‌باشد. بر طبق این فرضیه ترکیبات ارگانوژل‌ساز به عنوان هسته های بلور عمل کرده و به روغن ساختار (ایجاد حالت جامد گونه) می‌بخشند [۵]. ارگانوژل-سازهای آلی می‌توانند شامل ۱۲-هیدروکسی استئاریک اسید، لسیتین، استرول‌ها، الکل‌های چرب نظیر استئاریل‌الکل و مولکول‌های تری آسیل گلیسرولی ناقص نظیر مونو و دی آسیل گلیسرول، باشند.از ترکیبات ارگانوژل‌ساز با عنوان عوامل ساختار دهندهٔ[6] محلول‌های آلی یاد می‌شود [۷،٦]. در میان ترکیبات اشاره شده، مونوآسیل گلیسرول‌ها دارای خواص مفید تغذیه‌ای (کاهش سطح تری آسیل گلیسرول و هچنین انسولین) نیز می‌باشند[۸]. مطالعات اندکی ویژگی‌های بلورینگی اولئو ژل‌ها را مورد بررسی قرار داده اند که بیشتر این بررسی‌ها بر روغن‌های با محتوای اسیدهای چرب اشباع بالا بوده اند.از این بررسی‌ها می‌توان به تحقیقات Martini وHerrera [۹] بر اثر مونو استئارین و مونو پالمیتین بر خصوصیات فیزیکی نظیر میزان محتوای چربی جامد[7](SFC) روغن پالم، Foubert و همکاران [۱۰] بر اثر مونوآسیل گلیسرول‌هابر روی رفتار بلورینگی چربی شیر، Fredrick و همکاران [۱۱] و Basso وهمکاران [۱۲] بر اثر افزودن مونو آسیل گلیسرول بر روی خصوصیات بلورینگی روغن پالم، Verstringe و همکاران [۱۳] بر اثر مونو پالمیتین بر روی رفتار بلورینگی روغن پالم و همچنین Maruyama و همکاران [١٤]بر رویاثر افزودن مونوآسیل گلیسرول در مقادیر ۱و۳ درصد وزنی بر روی خصوصیات فیزیکی روغن‌هاینارگیل و پالم اولئین، اشاره نمود. در بررسی‌های پیشین ما، اثر افزودن مونوآسیل گلیسرول‌ها بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن آفتابگردان [۱۵] و همچنین خصوصیات رئولوژیکی و فیزیکوشیمیایی چربی مرغ[١٦]بررسی گردید که نتایج به دست‌آمده حاکی از دگرگونی گسترده خصوصیات فیزیکوشیمیایی و رئولوژیکی بود.

با توجه به اهمیت فراوان فرآیند بلورینگی روغن و چربی‌ها، در این پژوهش کینتیک بلورینگی و ویژگی رئولوژیکی روغن ساختار یافته آفتابگردان در اثر افزودن مونوآسیل گلیسرول به عنوان ماده ارگان و ژل‌ساز مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

روغن آفتابگردان از فروشگاه محلی (تهران، ایران)، مونو آسیل گلیسرول تقطیر شده با خلوص ۹۵ درصد و نام تجاری *BLANID DMG 1600* از شرکت فرزان راد (تهران، ایران) تهیه شدند.

1. Crystallization
2. Organogelator
3. Organogel
4. Oleogel
5. Templating
6. Structuring Agent
7. Solid Fat Content

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

۲-۲- آماده سازی اولئوژل‌های روغن آفتابگردان

دو نمونه اولئوژل روغن آفتابگردان حاوی مقادیر مختلفی از مونوآسیل گلیسرول (۳ و ۵ درصد وزنی/وزنی) تهیه شدند. مونو آسیل گلیسرول تقطیر شده مورد استفاده شامل ۹۰ تا ۹۵ درصد ۱- مونوگلیسرید، ۳ تا ۵ درصد ۲- مونوگلیسرید، ۲ تا ٤ درصد دی گلیسرید و کمتر از ۱ درصد گلیسرول و اسید چرب آزاد می‌باشد. برای این منظور، مونوآسیل گلیسرول در دمای ٦۰°C در روغن حل شد.

۲-۳- اندازه‌گیری کینتیک بلورینگی

بررسی کینتیک بلورینگی به روش Farmani و Gholitabar [۱۷] با اندکی اصلاح انجام شد. بدین منظور نمونه‌ها در دمای ۸۰ °C ذوب شده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب نگه‌داری شدند. بلافاصله پس از پایان این زمان، نمونه‌ها در حمام آب گرم در دماهای ٤۰،۳۰،۲۰،۱۰ و ۵۰ °C قرار داده شده و با فاصله زمانی ۱ دقیقه‌ای، درصد محتوای چربی جامد (SFC) نمونه‌ها تا زمانی که تغییری در آن مشاهده نشود با استفاده از دستگاه رزونانس مغناطیس هسته‌ای متناوب[1] ساخت بروکر آلمان(Minispec- mq20) اندازه‌گیری شد. سپس داده‌های SFC نسبت به زمان رسم شده و از آنجا که منحنی بلورینگی شکل سیگموئیدی داشت از معادلهٔ گومپرتز اصلاح‌شده (معادله ۱) به منظور برازش آن استفاده شد.

معادله۱

$$y = A + Ce^{-e^{-B(t-M)}}$$

با استفاده از ضرایب A ,B ,C و M که از معادله ۱به‌دست می‌آیند، زمان مقاومت به بلورینگی (معادلهٔ ۲) و سرعت بلورینگی (معادلهٔ ۳) به دست خواهد آمد. پارامترAنشان‌دهندهٔ مقادیر بیشینه بلورهای تشکیل شده چربی است که با افزایش دما کاهش می‌یابد. پارامترB نمایانگر سرعت بلورینگی نسبی، پارامتر M زمانی است که فرآیند بلورینگی به طور کامل به وقوع می‌پیوندد و در نهایت پارامترC نشانگر مقادیر بیشینهٔ بلورهای چربی تشکیل شده است که با افزایش زمان، افزایش خواهد یافت.

معادله۲

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

معادله۳

$$\text{سرعت بلورینه شدن} = \frac{B * C}{e}$$

به منظور رسم منحنی‌های زمان مقاومت به بلورینگی از نرم افزار SigmaPlot (سیستات، آمریکا) استفاده شد.

۲-٤- آزمون‌های رئولوژیک

برای تعیین خصوصیات ویسکوالاستیک نمونه‌های اولئوژل از دستگاه رئومتر Physica MCR 301(Anton Paar Physica MCR 301, Graz, Austria)استفاده و از طریق آزمون روبش دما مدول‌های رئولوژیکی ویسکوز، الاستیک و کمپلکس مورد ارزیابی قرار گرفت. ژئومتری مورد استفاده استوانه متحدالمرکز (CC27-SN16194) بود. پیش از انجام آزمون‌های اصلی، آزمون روبش کرنش به منظور تعیین ناحیه ویسکوالاستیک خطی از محدوده ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰ درصد و در فرکانس (۱هرتز) و دمای ثابت (۱۰ °C) صورت گرفت. آزمون روبش دما در کرنش ثابت در محدوده خطی ویسکوالاستیک (۵درصد) در فرکانس ثابت (۱ هرتز) از دمای ۱۰ تا دمای ۵۰°C و با نرخ افزایش ۳ °C بر دقیقه انجام گرفت [۱٦].

۲-۵- بررسی ریز ساختار نمونه های اولئوژل

بدین منظور نمونه ها در ابتدا در دمای ۸۰°C ذوب و به منظور مشاهده ریز ساختار آنان به مدت ۱ ساعت در دمای مورد نظر (۲۵ و ٤۰ °C) نگهداری شدند[۱٦]. به منظور بررسی ریز ساختار نمونه های اولئوژل تولیدی از میکروسکوپ پلاریزه (Olympus, BX50) که مجهز به دوربین دیجیتال (Canon, SX 30IS) بود، استفاده گردید.

۲-٦- تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش از طرح آماری کاملاً تصادفی استفاده شد. آزمایشات با سه تکرار انجام گرفت. برای مقایسه میانگین ANOVA یک طرفه، آزمون تعقیبی دانکن و همچنین تعیین همبستگی پیرسون نمونه هااز نرم افزارSPSS 16.0 استفاده شد. برای رسم نمودارها از نرم افزارهای SigmaPlot و Microsoft Excel استفاده شد.

1. Pulse Nucleic Magnetic Resonance(P_{NMR})

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

۳- نتایج و بحث

در پژوهش پیشین به بررسی اثر افزودن مونوآسیل گلیسرول بر ترکیب اسیدهای چرب، عدد یدی، مقاومت اکسایشی، عدد پراکسید، درصد اسیدهای چرب آزاد، نقطه ذوب و درصد چربی جامدروغن آفتابگردان پرداخته شد[۱۵]. در مقاله حاضر نیز اثر افزودن مونوآسیل گلیسرول بر کینتیک بلورینگی در دماهای مختلف و ریزساختار روغن آفتابگردان مورد بررسی قرار گرفته است.

کینتیک بلورینگی

برخی محصولات غذایی با پایهٔ چربی نظیر شکلات و مارگارین‌ها به طور مستقیم تحت تأثیر فرآیند بلورینگی قرار می‌گیرند که این نکته به تأثیر فرآیند بلورینگی بر خواص حسی و ویژگی‌های ظاهری نسبت داده می شود [۱٤]. همانگونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، منحنی بلورینگی اولئوژل‌ها سیگموئیدی (S شکل) می‌باشد. در شرایط هم‌دما (ایزوترمال) منحنی بلورینگی دارای سه فاز متفاوت می‌باشد. فاز اول نشان-دهندهٔ زمان مقاومت (دوره القا) به بلورینگی اولئوژل‌ها قبل از افزایش درصد SFC، فاز دوم نشانگر سرعت بلورینگی اولئوژل‌ها به دلیل افزایش تصاعدی SFC و فاز سوم یا فاز ایستا که نمایانگر توقف بلورینگی اولئوژل‌ها بوده و درصد SFC نمونه‌ها ثابت می‌شود. زمان مقاومت به بلورینگی دارای رابطهٔ عکس با سرعت هسته‌زایی می‌باشد. پارامترهایی نظیر دمای بلورینگی، سرعت خنک کردن و همزدن بر فرآیند بلورینگی موثر است، چرا که با کاهش دماو همزدن، سرعت بلورینگی افزایش و زمان مقاومت به بلورینگی کاهش خواهد یافت[۱٤،۱۸]. مونوآسیل گلیسرول‌ها با شدت بخشیدن به فرآیند بلورینگی به ترتیب باعث کاهش و افزایش شدید در مقادیر زمان مقاومت به بلورینگی و سرعت بلورینگی نمونه‌های ساختاریافته می‌گردند. به طور کلی، با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول از **۳** به **۵** درصد این اثر قابل توجه‌تر است (شکل ۱- Aو ۱-B).

همانطور که در شکل ۱- A دیده می‌شود، منحنی‌های بلورینگی اولئوژل **۳** درصد به دلیل تشکیل کمتر بلورهای چربی، روند آنچنان یکسانی نشان ندادند. اما برخلاف اولئوژل **۳**درصد، منحنی‌های نمونه‌های اولئوژل ۵ درصد از دمای ۱۰ تا ۵۰°C دارای روند نسبتاً یکسانی هستند و به صورت آنی بلورینهمیشوند؛ با این تفاوت که با افزایش دما، به دلیل غالب شدن خصوصیات مایع‌گونه، درصد SFC نمونه‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۱-B). افزودن مونوآسیل گلیسرول در سطح ۵ درصد باعث شد حتی در دمای ۵۰°C نیز خصوصیات بلورینگی هر چند اندک ظاهر شود که چنین امری در سطح ۳ درصد دیده نشد. زمان مقاومت به بلورینگی و سرعت بلورینگی روغن و نمونه‌های ساختاریافتهٔ آفتابگردان در جدول ۱ نشان داده شده است.

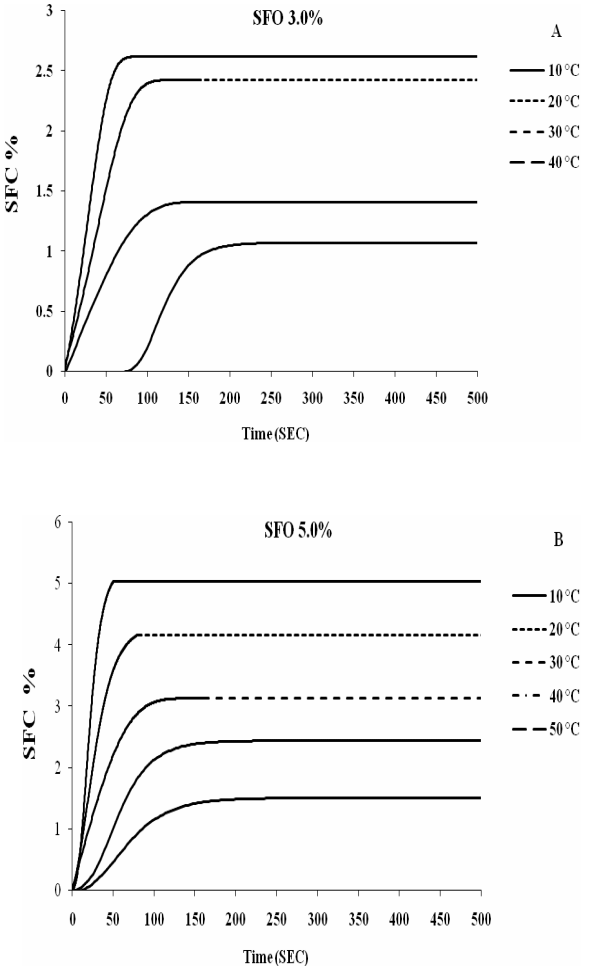

Fig 1 crystallization curves of sunflower oil and structured sunflower oil (SFO) with 3.0 (A) and 5.0% (B) monoacylglycerols

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

Table 1 Induction period of crystallization ($IP_{CRYSTALLIZATION}$) and the rate of crystallization (Crystallization rate) of sunflower oil and structured sunflower oil (SFO) with 3.0 and 5.0% monoacylglycerols

SAMPLES	T ^{0}C	Crystallization Properties	
		$IP_{CRYSTALLIZATION}$ (SEC)	Crystallization rate 1/MIN
SFO 3.0%	10	54.30±0.1a	0.051±0.1d
	20	78.05±0.1b	0.032±0.1c
	30	84.53±0.1c	0.017±0.1b
	40	88.01±0.1d	0.015±0.1a
	50	-	-
SFO 5.0%	10	6.67±0.1a	0.180±0.1d
	20	10.69±0.1b	0.110±0.1c
	30	18.90±0.1c	0.033±0.1b
	40	18.91±0.1c	0.029±0.1b
	50	18.93±0.1c	0.016±0.1a

Data is expressed as average of 3 triplicates± standard deviation. Different superscripts show significant differences in each column at $p<0.05$ and separately compared to each structured sunflower oil

این دو پارامتر دارای رابطهٔ عکس با یکدیگر هستند، چرا که با افزایش سرعت بلورینگی زمان مقاومت به بلورینگی کاهش خواهد یافت. نتایج این بخش نشان داد این پارامترها دارای تفاوتی معنی‌دار در بین دماهای اندازه‌گیری شده هستند (p<۰/۰۵). همانطور که در جدول ۱ قابل مشاهده است، اگرچه با افزایش دما زمان مقاومت به بلورینگی در اولئوژل ۵ درصد در دماهای ۳۰، ٤۰ و ۵۰°C تغییر آنچنانی نمی‌کند، اما سرعت بلورینگی آن کاهش می‌یابد که این امر به مقادیر کمتر SFC این اولئوژل در دمای بالا مرتبط است؛ زیرا همانطور که در معادله ۳ نیز ذکر شده است با افزایش دما ضریب C که رابطه مستقیمی با سرعت بلورینگی نمونه‌ها داراست کاهش می‌یابد. Maruyama و همکاران [١٤] که به بررسی اثر مونوآسیل گلیسرول بر روی ویژگی‌های بلورینگی روغن پالم اولئین و نارگیل پرداخته بودند، بیان داشتند به دلیل افزایش سرعت بلورینگی روغن‌ها توسط مونوآسیل گلیسرول، این ترکیب ارگانوژل‌ساز می‌تواند برای تولید محصولاتی نظیر پوشش‌های شکلات و یا پرکننده‌های کلوچه که نیاز به بلورینگی سریع دارند، مورد استفاده قرار گیرد. در پژوهش پیشین ما نیز مشخص گردید افزودن مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان باعث افزایش مقدار مجموع اسیدهای چرب اشباع از ۱۱ درصد در روغن خالص آفتابگردان به ۱۳ درصد (برای سطح ۳ درصد مونوآسیل گلیسرول) و ۱۵ درصد (برای سطح ۵ درصد مونوآسیل گلیسرول) می شود که با توجه به ویژگی‌های مطلوب ایجاد شده آنچنان قابل توجه نیست. لازم به ذکر است که افزودن مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان برخلاف روش‌های دیگر جامدسازی روغن‌های خوراکی نظیر هیدروژنیزاسیون، تغییر قابل ملاحظه ای بر محتوای اسیدهای چرب اشباع نداشته و هیچ تغییری در میزان اسیدهای چرب ترانس ایجاد نخواهد کرد[۱۵]. به عبارت دیگربا افزودن مونوآسیل گلیسرول افزون بر تشویق روغن‌های دارای حالت کاملا مایع گونه به بلورینگی آنی، محتوای اسیدهای چرب اشباع دستخوش تغییرات آنچنانی نشده و میزان اسیدهای چرب ترانس نیز بدون تغییر باقی خواهد ماند که می‌تواند برای تولید محصولات غذایی حاوی چربی کاربرد وسیعی داشته باشد [۱۹].

با توجه به جدول ۱، با افزایش دما از ۱۰ به ۵۰°C تغییرات پارامترهای کینتیک بلورینگی بخصوص زمان مقاومت به بلورینگی اولئوژل ۵درصد نسبت به ۳درصد کمتر است که همین امر مؤید وابستگی کمتر این اولئوژل به تغییراتدما می-باشد. به عبارت دیگر می‌توان گفت افزودن مونوآسیل گلیسرول در سطح ۵ درصد، آنچنان فرآیند بلورینگی را افزایش می‌دهد که افزایش دما (تا ۵۰°C) نیز اثر قابل توجهی بر آن دارا نیست.

۳-۱-مدول‌های رئولوژیکی (ویسکوز، الاستیک و کمپلکس)

منحنی‌های مدول‌های رئولوژیکی ویسکوز(G")، الاستیک(G') و کمپلکس(G*) در شکل ۲ نشان داده شده اند. مدول کمپلکس که عبارت است از نسبت تنش نوسانی به کرنش نوسانی، نشان دهنده مقاومت کلی یک ماده به کرنش اعمال شده است (معادله ٤) [۲۰]. لازم بذکر است که این مدول همچنین نشانگر سختی و مقاومت کلی نمونه‌ها به کرنش اعمال شده نیز می‌باشد.

معادله٤

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

افزودن مونوآسیل گلیسرول باعث افزایش مدول کمپلکس در همهٔ نمونه‌ها شد. همانطور که در شکل ۲ قابل مشاهده است، نمونه خالص روغن آفتابگردان بدلیل فقدان مدول الاستیک (رفتار ویسکوز ایده آل) دارای کمترین مدول کمپلکس در بین نمونه‌های بررسی شده هستند.

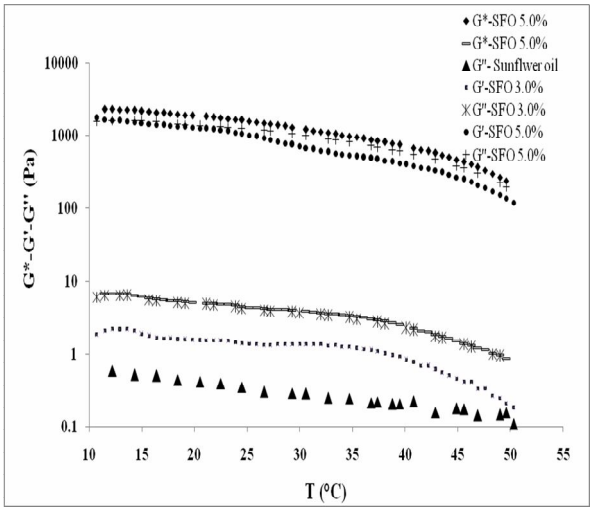

Fig 2 the curves of elastic, viscose and complex moduli of sunflower oil and structured sunflower oil (SFO) with 3.0 and 5.0% monoacylglycerols

افزودن مونوآسیل گلیسرول باعث افزایش مدول کمپلکس و به عبارتی افزایش سختی بیشتر نمونه‌ها شد. نمونه خالص روغن آفتابگردان بدلیل حالت کاملاً مایع آن فاقد مدول ذخیره می‌باشد که این امر باعث می‌شود در بین نمونه‌های بررسی‌شده دارای کمترین مدول کمپلکس باشد. مدول کمپلکس روغن‌های ساختاریافته به دلیل شبکه‌های ژلی تشکیل‌شده نسبتاً قوی توسط مونوآسیل گلیسرول‌ها، با افزایش دما تغییر زیادی نشان نمی‌دهد که این امر در منحنی‌های تا حدودی مسطح آن مشهود است (شکل ۲). نتایج به دست آمده برای مدول‌های ویسکوز و الاستیک نیز در تطابق با مدول کمپلکس می باشد. در حقیقت، با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول مدول الاستیک افزایش بیشتری می‌یابد. افزایش مشاهده‌شده در مدول کمپلکس در تطابق با نتیجه گزارش‌شده توسط نادری و همکاران [۱۵] و Lupi و همکاران [۲] بود، چرا که آنان گزارش کردند افزودن مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان می‌تواند باعث افزایش مدول‌های افت یا ویسکوز و ذخیره یا الاستیک گردد.

۳-۲- ریز ساختار روغن ساختاریافته

تصاویر ظاهری و ریز ساختار نمونه‌های روغن ساختار یافته آفتابگردان به ترتیب درشکل‌های ۳ و ٤نشان داده شده است.

Fig 3 visual appearances of sunflower oil and structured sunflower oil (SFO) with 3.0 and 5.0% monoacylglycerols

یکی از روش‌های بسیار رایج به منظور مشاهده ریز ساختار روغن‌ها، استفاده از تصاویر میکروسکوپی استکه با نور قطبیده (PLM)[1] ثبت می‌شوند. تصاویر ظاهری و ریزساختار نمونه‌هابه طور آشکارا افزایش سختی نمونه‌ها را در اثر افزودن مونوآسیل گلیسرول را نشان می‌دهند (شکل ۳و ٤). به دلیل حالت کاملا مایع روغن خالص آفتابگردان (عدم وجود ضریب شکست) که بر خلاف نمونه‌های اولئوژل **۳** یا **۵** درصد فاقد هرگونه بلوری می‌باشد، تصویر میکروسکوپی ثبت شدهٔ آن با نور پلاریزه به صورت یک صفحه سیاه نمایش داده می‌شود. همانطور که قبل تر ذکر گردید در حالیکه نمونه خالص روغن آفتابگردان دارای حالت کاملا روان می‌باشد، افزودن مونوآسیل گلیسرول باعث شدت بخشیدن به فرایند بلورینگی خواهد شد. با توجه به شکل ٤، روغن حاوی **۵** درصد مونوآسیل گلیسرول دارای تراکم بیشتر بلورهای چربی نسبت به روغن حاوی ۳ درصد مونوآسیل گلیسرول می‌باشد. این امر در دماهای متفاوت به وضوح قابل رویت بوده و در تطابق با داده‌های گزارش شده برای زمان مقاومت و سرعت بلورینگی می‌باشد چرا که تصاویر ریز ساختار موید این مطلب هستند که روغن حاوی سطح بالاتر مونوآسیل گلیسرول نسبت به تغییرات دما تاثیر پذیری کمتری نشان می دهد.

1. Polarized light microscopy

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

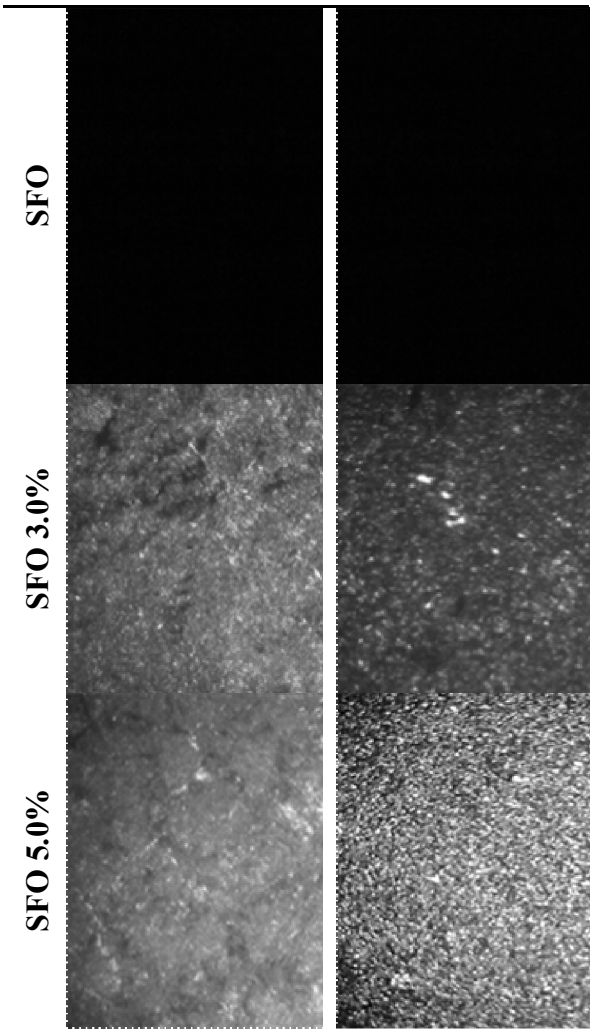

Fig. 4 the images of microstructure of sunflower oil and structured sunflower oil (SFO) with 3.0 and 5.0% monoacylglycerols with the magnificence of 5x

روغن حاوی ۵ درصد مونوآسیل گلیسرول در دمای ۴۰ °C نیز همچنان دارای بلورهای چربی و تراکم بیشتری نسبت به روغن ساختار یافته حاوی ۳ درصد مونوآسیل گلیسرول می‌باشد. نادری و همکاران [۱۵] گزارش کردند با افزایش سطح مونوآسیل گلیسرول، درصد SFC و نقطه ذوب لغزشی نمونه‌ها افزایش خواهد یافت که چنین امری در تطابق با مشاهدات ریز ساختار نمونه‌ها نیز می‌باشد. با توجه به مشاهدات قبلی، افزودن ۵ درصد مونوآسیل گلیسرول به روغن آفتابگردان باعث بلورینه شدن شدیدتر آن نسبت به نمونه حاوی۳ درصد مونو آسیل گلیسرول شد که چنین نتیجه‌ای در تطابق با تصویر ریز ساختار آن‌ها است، چراکه اولئوژل ۵ درصد ساختار متراکم تری نسبت به اولئوژل ۳ درصد داراست.

به منظور تعیین همبستگی میان پارامترهای اندازه‌گیری شدهٔ مدول کمپلکس، زمان مقاومت به بلورینگی و سرعت بلورینگی از ضریب همبستگی پیرسون استفاده شد. ضریب همبستگی پیرسون دامنه ای اعداد ۱- تا ۱ را در بر می‌گیرد و چنانچه تغییرات دو پارامتر رابطهٔ مستقیم داشته باشند این مقدار مثبت و چنانچه تغییرات دو پارامتر روند عکس نشان دهد دارای مقدار منفی خواهد بود. این مقادیر در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج این بخش نشان داد، اولئوژل ۳ درصد روغن آفتابگردان دارای ضرایب همبستگی پیرسون بالاتری نسبت به اولئوژل ۵ درصد هستند که به روند تغییرات اندک پارامترهای مورد آزمون در اولئوژل ۵ درصد بر می‌گردد. به عبارت دیگر می‌توان گفت اولئوژل ۳ درصد بدلیل شدت کمتر فرآیند بلورینگی و تاثیر پذیری بیشتر نسبت به دما، در مقایسه با اولئوژل ۵ درصد،همبستگی بیشتری با دیگر پارامترها دارا بود.

٤- نتیجه‌گیری

این بررسی به منظور تعیین خصوصیات ریز ساختار و بلورینگی روغن ساختاریافته آفتابگردان در دامنه دمایی ۱۰ تا ۵۰°C انجام شد. نتایج نشان داد، افزودن مونوآسیل گلیسرول باعث کاهش شدید زمان مقاومت به بلورینگی و همچنین افزایش سرعت بلورینگی نمونه‌های اولئوژل می‌شود. افزودن مونوآسیل گلیسرول با ایجاد ساختار در روغن آفتابگردان می‌تواند باعث افزایش مدول کمپلکس یا به عبارتی سختی نمونه‌ها شود که چنین نتیجه ای در تطابق با تصاویر به دست آمده از ریز ساختار نمونه‌های اولئوژل نیز بود. با توجه به این مطلب که فرآیند بلورینگی هزینه بر و زمان‌بر می‌باشد، استفاده از مونوآسیل گلیسرول‌ها که قادر به شدت بخشیدن به این فرآیند هستند، می‌تواند کاربردی و مفید باشد. از آنجا که ایجاد ساختار در روغن آفتابگردان منجربه افزایش قابل توجه در مقادیر اسیدهای چرب اشباع نخواهد شد، استفاده از این اولئوژل‌ها می‌تواند در تولید برخی محصولات نظیر مواد پرکنندهٔ کلوچه و یا پوشش‌های شکلاتی که نیاز به بلورینگی سریع و آنی دارند، کاربرد داشته باشد.

٥- منابع

[1] Abdallah, D. J. and Weiss, R. G. 2000. Organogels and Low Molecular Mass

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

Organic Gelators. Advanced Materials, 12(17)**:** 1237-1247.

[2] Lupi, F. R., Gabriele, D., Facciolo, D., Baldino, N., Seta, L. and De cindio, B. 2012. Effect of organogelator and fat source on rheological properties of olive oil-based organogels. Food Research International, 46(1)**:** 177-184.

[3] Rogers, M. A., Wright, A. J., and Marangoni, A. G. 2009. Nanostructuring fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid/canola oil organogels. Current opinion in colloid & interface science, 14(1): 33-42.

[4] Hughes, N. E., Marangoni, A. G., Wright, A. J., Rogers, M. A., and Rush, J. W. 2009. Potential food applications of edible oil organogels. Trends in Food Science & Technology, 20(10): 470-480.

[5] Bayés-García, L., Patel, A. R., Dewettinck, K., Rousseau, D., Sato, K., and Ueno, S. 2015. Lipid crystallization kinetics—roles of external factors influencing functionality of end products. Current Opinion in Food Science, 4, 32-38.

[6] Krog, N. 2001. Crystallization properties and lyotropic phase behavior of food emulsifiers. Crystallization processes in fats and lipid systems, 505-526.

[7] Pernetti, M., van Malssen, K. F., Flöter, E., and Bot, A. 2007. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 12(4): 221-231.

[8] Schaink, H. M., Van Malssen, K. F., Morgado-Alves, S., Kalnin, D., and Van der Linden, E. 2007. Crystal network for edible oil organogels: possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. Food Research International, 40(9): 1185-1193.

[9] Martini, S., and Herrera, M. L. 2008. Physical properties of shortenings with low□trans fatty acids as affected by emulsifiers and storage conditions. European journal of lipid science and technology, 110(2): 172-182.

[10] Foubert, I., Vanrolleghem, P. A., and Dewettinck, K. 2005. Insight in model parameters by studying temperature influence on isothermal cocoa butter crystallization. European journal of lipid science and technology, 107(9): 660-672.

[11] Fredrick, E., Foubert, I., De Sype, J. V., and Dewettinck, K. 2008. Influence of monoglycerides on the crystallization behavior of palm oil. Crystal growth and design, 8(6): 1833-1839.

[12] Basso, R. C., Ribeiro, A. P. B., Masuchi, M. H., Gioielli, L. A., Gonçalves, L. A. G., dos Santos, A. O., and Grimaldi, R. 2010. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. Food chemistry, 122(4): 1185-1192.

[13] Verstringe, S., Danthine, S., Blecker, C., Depypere, F., and Dewettinck, K. 2013. Influence of monopalmitin on the isothermal crystallization mechanism of palm oil. Food research international, 51(1): 344-353.

[14] Maruyama, J. M., Soares, F. A. S. D. M., D'Agostinho, N. R., Gonçalves, M. I. A., Gioielli, L. A., and Da Silva, R. C. 2014. Effects of emulsifier addition on the crystallization and melting behavior of palm olein and coconut oil. Journal of agricultural and food chemistry, 62(10): 2253-2263.

[15] Naderi, M., Farmani, J. and Rashidi, L., 2015. Characterization of the physicochemical properties of sunflower oil oleogel. Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology, 10(4): 125-135.

[16] Naderi, M., Farmani, J. and Rashidi, L. 2016. Structuring of Chicken Fat by Monoacylglycerols. Journal of the American Oil Chemists' Society**,**93(9): 1221-1231.

[17] Farmani, J., and Gholitabar, A. 2015. Characterization of vanaspati fat produced in Iran. Journal of the American Oil Chemists' Society, 92(5): 709-716.

[18] Tang, D., and Marangoni, A. G. 2006. Microstructure and fractal analysis of fat crystal networks. Journal of the American Oil Chemists' Society, 83(5): 377-388.

[19] Naderi, M. and Farmani, J. (2014). Organogels and their application in food industry. The 2th national conference on optimizing the production, distribution and consumption in the food industry, Sari, Iran.https://www.civilica.com/Paper-COPDCFI02-COPDCFI02_257.html.

[20] Rao, A. 2010. Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications. Springer Science & Business Media.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]

Structured sunflower oil: the evaluation of Crystallization kinetic and microstructure

Naderi, M. [1], Farmani, J. [2*], Rashidi, L.[3]

1. PhD student of Food Science and Technology, Department of Food Process Engineering, Faculty of Food Science, Gorgan Agricultural Sciences & Natural Resources University, Gorgan, Iran.
2. Assistant Prof, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences & Natural Resources University, Sari, Iran,
3. Assistant Prof, Food Industries Research Group, Faculty of Food Industry and Agriculture, Standard Research Institute, Karaj, Iran

(Received: 2017/08/13 Accepted:2017/09/24)

The crystallization process has direct impact on the consistency and spreadability of fats. Organogelator compounds like monoacylglycerols (MAG) are able to modify the nature of edible oils by altering the crystallization mechanism. In this research, the effects of MAG addition as organogelator on crystallization kinetic (induction time of crystallization ($IP_{crystallization}$) and crystallization rate), rheological moduliand the microstructure of sunflower oil have been investigated. Adding the MAG can decrease induction period of crystallization, which such an effect was more noticeable in the sample containing 5.0 % monoacylglycerol. The MAG addition increased the rate of crystallization and decreased $IP_{crystallization}$ at temperature ranges of 10 to 50 °C. $IP_{crystallization}$ and crystallization rate for the structured sample with 5.0% MAG were 18.93 (s) and 0.16 (1/min), respectively. In general, with the increase of temperature, the rate of crystallization decreased.Evaluatingthe microstructure of oleogel samples was in accordance with complex modulus; it showed that MAGwas able to increase the hardness of the ologel samples. In general, the samples which had higher MAG levels, denser structure presented. Due to process crystallization is time-consuming and expensive;an organogelator compound such as MAG is useful, being a proper option to use in the product requiring fast crystallization.

Keywords: Monoacylglycerols, Oleogel, Crystallization kinetics, Microstructure, Sunflower oil

* Corresponding Author E-Mail Address: jamshid_farmani@yahoo.com

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-04-26]