

## تولید اولئوژل از روغن کلزا با استفاده از مخلوط اتیل سلولز و پلی گلیسرول پلی ریسینوئلات

فرناز شریعتی<sup>۱</sup>، صدیف آزادمرد دمیرچی<sup>۲،۳\*</sup>، امیرحسین شیرانی راد<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز؛ مربی پژوهش، موسسه تحقیقات اصلاح و تهیه نهال و بذر، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج

کشاورزی، کرج، ایران

۲- استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳- مرکز تحقیقات ایمنی غذا و دارو، پژوهشکده مدیریت سلامت و ارتقای ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۴- استاد، موسسه تحقیقات اصلاح و تهیه نهال و بذر، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۲۷)

### چکیده

تولید اولئوژل (ارگانوژل) روشی نوین برای ساختاردهی روغن‌های خوراکی است و در دهه اخیر تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. تولید اولئوژل امکان حذف اسیدهای چرب ترانس و کاهش اسیدهای چرب اشباع در روغن‌های خوراکی ساختاردهی شده را فراهم می‌آورد. هدف از این پژوهش، بررسی نحوه تولید الئوژل از روغن کلزا با استفاده از اتیل سلولز به عنوان عامل ژل کننده و PGPR به عنوان سورفکتانت بود. بدین منظور شش فرمول مختلف اولئوژل تولید گردید که حاوی ۸۰ تا ۹۰ درصد روغن کلزا، ۷/۵ تا ۲۰ درصد اتیل سلولز و صفر تا ۵ درصد PGPR بودند. اولئوژل‌های تولید شده، در دو شرایط متفاوت (شرایط اتاق و یخچال) به مدت ۶۰ روز نگهداری شدند و ریز ساختار اولئوژل‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی، ترکیب اسیدهای چرب، عدد پراکسید و اسیدیته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش غلظت اتیل سلولز موجب افزایش قطر رشته‌های اتیل سلولزی و افزودن PGPR موجب کاهش قطر آنها گردید. ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌ها و روغن اولیه تفاوت معنی‌دار نشان نداد. با افزایش غلظت اتیل سلولز، پایداری اکسیداتیو اولئوژل‌ها افزایش یافت. ژل‌های نگهداری شده در شرایط یخچال ماندگاری بهتری نسبت به نمونه‌های نگهداری شده در شرایط اتاق داشتند. در کل، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اتیل سلولز از ۱۰ تا ۲۰ درصد و استفاده از سورفکتانت، شبکه ژلی مستحکم‌تر و یکنواخت‌تری ایجاد شد که می‌توان در فرمولاسیون چربی‌های بافت‌دار و همچنین مارگارین‌ها استفاده کرد.

**کلیدواژگان:** اتیل سلولز، ارگانوژل، اولئوژل، پلی گلیسرول پلی ریسینوئلات، روغن کلزا

\* مسئول مکاتبات: sodeifazadmard@yahoo.com

## ۱- مقدمه

روغن‌ها و چربی‌های خوراکی بخش عمده‌ای از ترکیبات غذایی مصرفی روزانه مردم را تشکیل می‌دهند. روغن‌های مایع پتانسیل بالایی برای کاربردهای مختلف در صنایع غذایی و دیگر صنایع دارند، اما بدون به‌کارگیری روش‌های اصلاح بافت این امر امکان‌پذیر نیست. هیدروژناسیون روش اصلاحی معمول است که در آن علاوه بر ساختاردهی روغن‌های مایع، بهبود خصوصیات عملکردی، افزایش پایداری اکسیداتیو و بهبود طعم، واکنش‌های جانبی از جمله ایزومریزاسیون اتفاق می‌افتد. بنابراین علاوه بر افزایش میزان اسیدهای چرب اشباع، اسیدهای چرب ترانس نیز تولید می‌گردد. مشخص شده است مصرف زیاد اسیدهای چرب اشباع و ایزومرهای ترانس اسیدهای چرب، تأثیرات منفی در سلامت انسان دارد [۱، ۲]. از یک سو ضرورت کاهش این اسیدهای چرب برای تولید محصولات سالم وجود دارد. از سوی دیگر، حذف کامل این اسیدهای چرب در تولید روغن‌های هیدروژنه ممکن نیست [۳]. بنابراین ضرورت بررسی روش‌های جایگزین ساختاردهی به ماده چرب کاملاً حس می‌شود.

تولید اولئوژل روشی نوین جهت ساختاردهی روغن‌های خوراکی است [۴] و به عنوان جایگزین روش متداول ساختاردهی روغن‌ها (کریستالیزاسیون تری‌آسیل‌گلیسرول‌ها) معرفی شده است. تولید اولئوژل با افزودن عامل ژل‌کننده<sup>۱</sup> به فاز مایع و اعمال حرارت انجام می‌شود. ژل‌کننده‌ها از نظر مکانیسم عمل به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: تشکیل شبکه از ذرات کریستالی، ایجاد شبکه فیبریلی خود جمع‌شده<sup>۲</sup> و تشکیل شبکه ژلی پلیمری [۵، ۶، ۷]. ژل‌کننده‌ها از طریق ذرات کریستالی شامل انواع موم‌ها چون موم کندلیلا [۹ و ۸]، موم سیوس برنج [۱۲، ۱۱ و ۱۰] و موم شلاک [۱۳] می‌باشند. در این گروه می‌توان به مونوآسیل‌گلیسریدها [۱۴]، سرامیدها [۱۵]، مخلوط لسیترین با سایر مولکول‌های فعال سطح [۱۶]، اسیدهای چرب و الکل‌های چرب یا ترکیبی از آنها [۱۸ و ۱۷] نیز اشاره کرد. تشکیل شبکه سه‌بعدی در روغن‌های گیاهی از طریق مولکول‌های کوچک

خودجمع‌شونده با استفاده از مقادیر کم (حدود ۲ درصد یا کمتر) اسید ریسینولئیک [۱۹]، اسید ۱۲-هیدروکسی استئاریک [۲۰] و ترکیبی از فیتواسترول‌ها با اریزانول [۲۱] قابل انجام است. در مورد ژل‌کننده‌های پلیمری، مشخص شده است اتیل سلولز توانایی ساختاردهی روغن‌های گیاهی را دارا می‌باشد [۲۲]. اما در سطح تجاری هنوز استفاده نشده است. ژل‌کننده‌های غیرپلیمری موجود گران‌قیمت بوده و یا اولئوژل تولید شده از آنها تمامی خصوصیات لازم جهت افزودن شدن به سیستم‌های غذایی را ندارد [۲۳]. بنابراین شناسایی اتیل سلولز به‌عنوان ژل‌کننده، گامی رو به جلو بود چون از نظر تجاری در دسترس، نسبتاً ارزان و بسته به قوانین کشورهای مختلف دارای درجه غذایی یا نزدیک به آن در نظر گرفته می‌شود [۲۴].

دی و همکاران [۲۵] و نیز لاردو و همکاران [۲۶] نخستین بار از اتیل سلولز در تولید اولئوژل از روغن‌های گیاهی استفاده کردند. در تحقیقات اخیر مشخص شده است عوامل مختلفی چون قطبیت حلال، نرخ سرد کردن، افزودن اسید چرب و الکل چرب بر خصوصیات مکانیکی اولئوژل اتیل سلولز موثر هستند [۲۷]. در حقیقت، اتیل سلولز از طریق پیوند هیدروژنی، شبکه پلیمری تثبیت شده در روغن تشکیل می‌دهد و تعادل بین برهم‌کنش‌های پلیمر-حلال و پلیمر-پلیمر در سیستم مورد نظر، نقش اساسی بر ساختار شبکه‌ای و خصوصیات ژل دارد [۲۸].

در این مقاله با توجه به نیاز صنایع غذایی کشورمان به محصولات چرب دارای بافت پلاستیکی و نیمه‌جامد در شرایط اتاق، به بررسی تولید اولئوژل از روغن کلزا با استفاده از اتیل سلولز و بررسی پایداری اکسیداتیو آنها در شرایط مختلف نگهداری و نیز بررسی ساختار میکروسکوپی ژل‌های تولیدشده پرداخته شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

روغن مایع کلزا لادن تولید شرکت صنعتی بهشهر در بطری‌های یک لیتری با جدیدترین تاریخ مصرف از بازار خریداری شد و

1. Organogelator or Oleogelator  
2. Self-assembled fibrillar networks

**Table 1** Formulations used in this study to prepare oleogel

| No. of Treatment | Code | Formulations<br>(%, w/w) |                |      |
|------------------|------|--------------------------|----------------|------|
|                  |      | Canola oil               | Ethylcellulose | PGPR |
| 1                | C1   | 90                       | 10             | 0    |
| 2                | C2   | 85                       | 15             | 0    |
| 3                | C3   | 80                       | 20             | 0    |
| 4                | C4   | 90                       | 7.5            | 2.5  |
| 5                | C5   | 85                       | 11.25          | 3.75 |
| 6                | C6   | 80                       | 15             | 5    |

## ۲-۲-۲- تعیین عدد پراکسید

عدد پراکسید به روش یدومتری بر طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۴۱۷۹ اندازه گیری شد [۳۰].

## ۲-۲-۳- عدد اسید تیوباریتوریک

عدد اسید تیوباریتوریک بر طبق استاندارد ملی شماره ۱۰۴۹۴ تعیین شد [۳۱]. اسپکتروفتومتر فرابنفش - مرئی برند Varian ساخت کشور هلند بود.

## ۲-۲-۴- آماده سازی متیل استر اسیدهای چرب

به منظور آماده سازی متیل استر اسیدهای چرب، ۱۰ میلی گرم اولئوژل در ۰/۵ میلی لیتر هگزان در لوله آزمایش حل شد. سپس ۲ میلی لیتر NaOH ۰/۱ مولار در متانول خشک به آن اضافه گردید. لوله آزمایش حاوی محلول مذکور، در حمام آب °C ۶۰ به مدت ۱۰ دقیقه نگهداری شد. سپس ۳ میلی لیتر معرف BF<sub>3</sub> اضافه و ۱۰ دقیقه دیگر نیز در حمام آب °C ۶۰ نگهداری شد. بعد از انجام واکنش، لوله آزمایش تحت جریان آب سرد و به آن ۲ میلی لیتر محلول نمک کلرید سدیم ۲۰ درصد و ۱ میلی لیتر هگزان اضافه شد. پس از این مرحله، مخلوط حاصل سانتریفیوژ و لایه هگزان حاوی متیل استر اسیدهای چرب برای تزریق به دستگاه گازکروماتوگراف جداسازی گردید [۳۲].

## ۲-۲-۵- شرایط کار با دستگاه کروماتوگرافی گازی

به منظور آنالیز متیل استر اسیدهای چرب از دستگاه کروماتوگرافی گازی Varian CP-3800 مجهز به ستون موئین CP-Sil 88 با طول ۵۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و با ضخامت فاز ساکن ۰/۲ میکرومتر استفاده شد. دمای ستون °C ۱۹۰، دمای دریچه

به عنوان ماده اولیه برای تهیه اولئوژل مورد استفاده قرار گرفت. به عنوان ساختار دهنده از اتیل سلولز با ویسکوزیته cP ۴۶ (۰/۵٪) در تولوئن/ اتانول، ۴۸٪ اتوکسیل) ساخت شرکت سیگما-آلد ریچ استفاده شد. پلی گلیسرول پلی ریسینولات برند Danisco محصول کشور دانمارک به عنوان سورفکتانت مورد استفاده قرار گرفت. استانداردهای متیل استر اسیدهای چرب، آنتی اکسیدان TBHQ<sup>۳</sup> و نیز اسید تیوباریتوریک از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از جمله هگزان، یدید پتاسیم، اسید استیک، ایزواکتان، هیدروکسید پتاسیم، معرف نشاسته، ایزوبوتانول و ۲-بوتانول نیز با خلوص بالا از برند مرک خریداری شدند.

## ۲-۲-آزمایش ها

### ۲-۲-۱- تولید اولئوژل

اولئوژل ها با استفاده از روش زتل و همکاران [۲۷]، با اندکی تغییرات تهیه شدند. شش فرمول مختلف اولئوژل در جدول ۱ نشان داده شده است. پس از توزین مواد درون بشر ۱۵۰ میلی لیتری، بشر بر روی گرم کن-همزن مغناطیسی با دمای °C ۳۰۰ و ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد. نمونه ها تا رسیدن به شفافیت کامل حرارت داده شدند. اعمال حرارت برای رسیدن به دمای انتقال شیشه ای اتیل سلولز و حل شدن آن در روغن بود. پس از شفاف شدن، ژل های آماده شده برای آزمایش های بعدی به ظروف شیشه ای تیره رنگ در دار منتقل شدند و در دمای محیط سرد شدند. شیشه های محتوی ژل درون کابینت آزمایشگاه در دمای اتاق و نیز در یخچال به مدت ۶۰ روز نگهداری شدند تا آزمون های عدد پراکسید و عدد اسید تیوباریتوریک روی آنها انجام شود. به تمامی نمونه های اولئوژل به میزان ۰/۰۱ درصد آنتی اکسیدان TBHQ افزوده شد. نمونه های C1، C2 و C3 با استفاده از مخلوط روغن و اتیل سلولز تهیه شد. در نمونه های اولئوژل C4، C5 و C6 از PGPR به عنوان سورفکتانت استفاده گردید. بر اساس ثبت اختراع مارانگونی (۲۰۱۱) نسبت اتیل سلولز به PGPR، ۳ به ۱ انتخاب شد [۲۹].

3. Tertiary Butylhydroquinone

تزریق  $270^{\circ}\text{C}$ ، دمای آشکارساز  $270^{\circ}\text{C}$  و سرعت گاز حامل (نیتروژن)  $6\text{ml/min}$  و روش تزریق به صورت اسپلیت بود.

## ۲-۶- بررسی ساختار میکروسکوپی ژل‌ها

ساختار میکروسکوپی ژل‌ها با میکروسکوپ نیروی اتمی ( $\text{AFM}^4$ ) و با روش زتل و همکاران (۲۰۱۴) مورد سنجش قرار گرفت [۳۳]. ژل‌های تهیه شده مستقیماً بر روی تکه‌ای از بستر میکا پوشش داده شد و در طی شب در دمای اتاق نگهداری شدند. پس از آن میکاهای پوشش داده شده با ژل، به مدت ۲۴ ساعت در ظرفی حاوی ایزوپتanol قرار داده شدند تا روغن/اتیل سلولز اضافی حذف گردد. سپس حلال باقیمانده در معرض هوا تبخیر و خشک شد. نمونه‌های آماده شده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی Dualscope مجهز به نرم افزار DME-SPM مورد بررسی قرار گرفتند.

## ۲-۷- تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه آماری داده‌ها بر اساس طرح کاملاً تصادفی با استفاده از تحلیل واریانس در سطح احتمال ۱ درصد انجام شد. مقایسه میانگین داده‌ها بر اساس آزمون دانکن با استفاده از نرم افزار MSTAT-C بود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی وضعیت ظاهری اولئوژل‌های

#### روغن کلزا

در تهیه اولئوژل‌ها، مرحله کاهش دمای محصول تولید شده از اهمیت بالایی برخوردار است. مناسب‌ترین شیوه برای سرد کردن ژل‌ها سرد شدن تدریجی در دمای محیط بود. چرا که ساختار ژل در دمای محیط شکل می‌گیرد [۲۸]. افزایش نرخ سرد کردن با استفاده از حمام یخ، استحکام ژل‌ها را با مشکل مواجه کرد. در واقع باید فرصت لازم و کافی برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی وجود داشته باشد و لزوم استفاده از نرخ‌های سرد کردن آهسته

به جهت تامین زمان مورد نیاز برای تکمیل برهم‌کنش‌های پلیمر- پلیمر و روغن است [۲۸].

در بررسی وضعیت ظاهری اولئوژل‌های تولید شده، با افزایش غلظت اتیل سلولز از ۱۰ به ۱۵ و ۲۰ درصد، افزایش استحکام اولئوژل‌ها کاملاً مشهود بود که با نتایج گزارش شده همخوانی دارد [۲۸ و ۲۷]. به نحوی که در مورد اولئوژل C3 با ۲۰ درصد اتیل سلولز، سفتی ژل بیش از حد بود و بلافاصله پس از اتمام حرارت‌دهی در دمای محیط به حالت جامد درآمد.

استفاده از سورفکتانت PGPR باعث بهتر و یکنواخت‌تر شدن بافت ژل‌ها و کاهش چسبندگی آنها شد ولی ژل‌ها همچنان پایدار بودند [۳۴]. تمامی عوامل دما، یکنواختی شرایط حرارت‌دهی، سرعت همزدن و افزودن PGPR در وضعیت ژل نهایی تشکیل شده کاملاً موثر بودند. در حقیقت، تعادل بین برهم‌کنش‌های پلیمر- روغن و پلیمر- پلیمر در ساختار شبکه‌ای ژل نقش اساسی ایفا می‌کند [۲۸]. در اولئوژل‌های حاوی PGPR، این ماده نیز در برهم‌کنش‌ها دخیل است.

### ۳-۲- عدد پراکسید اولئوژل‌ها پس از تولید و

#### در مدت زمان نگهداری

اندازه‌گیری عدد پراکسید یکی از پارامترهای مهم در ارزیابی کیفی و همچنین پیش‌بینی پایداری روغن‌ها و چربی‌های خوراکی است. تجزیه میانگین اعداد پراکسید نمونه‌های اولئوژل در سطح ۱ درصد معنی‌دار شد. اعداد پراکسید در طی مدت زمان نگهداری روند صعودی داشته‌اند اما شیب افزایش آنها در شرایط یخچال بسیار ملایم‌تر از دمای اتاق است (جدول ۲). پس از تولید، بیشترین مقدار عدد پراکسید را نمونه C4 و کمترین مقدار را نمونه‌های C3 و C6 داشتند. با افزایش غلظت اتیل سلولز، عدد پراکسید اولئوژل‌ها در غالب موارد کاهش یافت. در تحقیقات توتوساس و همکاران (۲۰۱۷) نیز مشخص شده بود در غلظت‌های بیشتر اتیل سلولز، اولئوژل تولید شده نسبت به اکسید شدن پایداری بیشتر و تندی<sup>۵</sup> کمتر نشان داد [۳۵]. همچنین با

مربوط باشد [۳۶]. بر طبق استاندارد ملی روغن خوراکی مصرفی خانوار [۳۷]، میزان پراکسید نمونه‌ها پس از طی مدت نگهداری در شرایط مختلف، در حد قابل مصرف بود.

افزودن PGPR به عنوان سورفکتانت، اعداد پراکسید اندکی افزایش یافته است اما معنی‌دار نبود. این مسئله می‌تواند به تشکیل بیشتر حباب‌های هوا در طی همزدن و نیز نوع سورفکتانت

**Table 2** Peroxide values (meq O<sub>2</sub>/kg oil) of oleogels after production and in different storage conditions

| Sample code | Peroxide value (meqO <sub>2</sub> /kg oil) |             |                     |            |              |
|-------------|--------------------------------------------|-------------|---------------------|------------|--------------|
|             | Production day                             |             | Ambient temperature |            | Refrigerator |
|             | Day 1                                      | Day30       | Day60               | Day30      | Day60        |
| C1          | 1.6±0.06 ab                                | 3.1±0.32 a  | 4.9±0.36 a          | 2.3±0.19 a | 3.2±0.16 a   |
| C2          | 1.5±0.19 ab                                | 1.9±0.30 bc | 3.2±0.14 bc         | 1.4±0.06 b | 1.6±0.14 c   |
| C3          | 0.7±0.29 c                                 | 1.2±0.13 c  | 2.2±0.18 d          | 0.9±0.04 c | 1.1±0.08 d   |
| C4          | 1.8±0.14 a                                 | 3.8±0.49 a  | 5.6±0.31 a          | 2.4±0.19 a | 3.4±0.22 a   |
| C5          | 1.3±0.10 b                                 | 2.2±0.19 b  | 3.8±0.21 b          | 1.6±0.02 b | 1.8±0.14 c   |
| C6          | 0.8±0.19 c                                 | 1.6±0.23 bc | 2.6±0.31 cd         | 0.9±0.02 c | 1.1±0.09 d   |

سطح ۱ درصد نشان داد. پس از تولید (روز اول) و نیز در هریک از شرایط نگهداری، میانگین اعداد اسیدتیوباربتوریک اولئوژل‌های تولید شده اختلاف معنی‌داری با یکدیگر نشان ندادند. اما در طی مدت زمان نگهداری در غالب موارد تولید محصولات ثانویه اکسیداسیون کند شده است که احتمالاً دلیل این امر وجود شبکه سفت ژلی حاصل از پیوندهای هیدروژنی است.

### ۳-۳ - عدد اسید تیوباربتوریک اولئوژل‌ها در

#### مدت زمان نگهداری

در جدول ۳ نتایج عدد اسیدتیوباربتوریک نمونه‌های اولئوژل نشان داده شده است. تجزیه میانگین داده‌ها وجود اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های اولئوژل را در طی مدت نگهداری در

**Table 3** Thiobarbituric acid values of oleogels after production and in different storage conditions

| Sample code | Thiobarbituric acid |              |                     |              |              |
|-------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|--------------|
|             | After production    |              | Ambient temperature |              | Refrigerator |
|             | Day 1               | Day30        | Day60               | Day30        | Day60        |
| C1          | 0.01±0.0004a        | 0.04±0.0007a | 0.02±0.0005a        | 0.04±0.0008a | 0.03±0.0005a |
| C2          | 0.01±0.0006a        | 0.04±0.0010a | 0.03±0.0013a        | 0.03±0.0005a | 0.03±0.0006a |
| C3          | 0.01±0.0006a        | 0.04±0.0005a | 0.02±0.0014a        | 0.03±0.0008a | 0.02±0.0007a |
| C4          | 0.01±0.0009a        | 0.04±0.0006a | 0.02±0.0008a        | 0.03±0.0007a | 0.02±0.0003a |
| C5          | 0.01±0.0003a        | 0.04±0.0009a | 0.04±0.0011a        | 0.03±0.0013a | 0.02±0.0009a |
| C6          | 0.01±0.0001a        | 0.03±0.0008a | 0.04±0.0013a        | 0.02±0.0006a | 0.03±0.0006a |

چرا که در روش تولید اولئوژل تغییرات ایجاد شده در جهت ایجاد حالت شبه جامد (ژل) از نوع فیزیکی بوده و تغییر شیمیایی در ترکیب اسیدهای چرب روغن ایجاد نمی‌شود. ثابت ماندن ترکیب اسیدهای چرب مطابق با نتایج تحقیقات سورتر و همکاران (۲۰۱۲) بود [۳۸].

### ۳-۴ - ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌ها

ترکیب اسیدهای چرب روغن کلزا و اولئوژل‌های آن در جدول ۴ ارائه شده است. ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌ها اختلاف معنی‌داری با روغن کلزای مورد استفاده برای تهیه ژل‌ها نداشت.

**Table 4** Average comparison of fatty acids of canola oil and its oleogels

| Sample code | Fatty acids(%) |            |             |             |            |
|-------------|----------------|------------|-------------|-------------|------------|
|             | 16:0           | 18:0       | 18:1        | 18:2        | 18:3       |
| C1          | 5.42±0.21a     | 1.71±0.38a | 60.59±0.11a | 24.45±0.44a | 7.83±0.74a |
| C2          | 5.35±0.24a     | 1.59±0.33a | 60.98±0.45a | 24.11±0.47a | 7.98±0.47a |
| C3          | 5.30±0.10a     | 1.64±0.41a | 61.43±0.70a | 23.71±0.44a | 7.91±0.50a |
| C4          | 5.35±0.34a     | 1.80±0.39a | 62.10±1.13a | 23.21±0.99a | 7.53±1.04a |
| C5          | 5.12±0.53ab    | 1.06±0.34a | 62.71±0.99a | 23.15±0.73a | 6.96±1.03a |
| C6          | 5.17±0.26ab    | 2.10±0.46a | 60.43±2.20a | 24.76±1.83a | 7.55±1.09a |
| Canola oil  | 4.94±0.14ab    | 1.48±0.28a | 61.01±1.29a | 24.52±0.66a | 8.05±0.98a |

### ۳-۵- ساختار میکروسکوپی اولئوژل‌ها

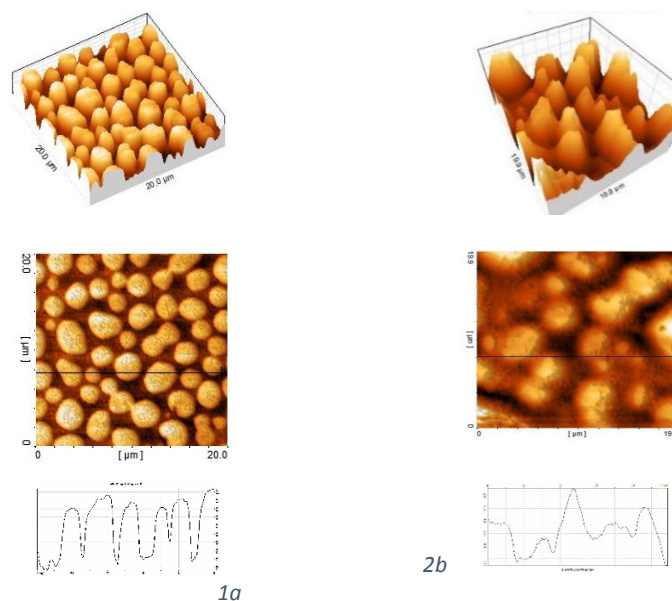
میکروسکوپ نیروی اتمی علاوه بر ماهیت واقعی نمونه، اطلاعات سه‌بعدی از سطح نمونه ارائه داد و امکان اندازه‌گیری قطر ذرات را نیز فراهم آورد. در تصاویر فاز مربوط به میکروسکوپ نیروی اتمی (شکل ۱ و ۲)، نحوه سازمان یافتن شبکه اتیل سلولز درون اولئوژل‌ها به‌وضوح نشان داده شده است. در واقع شبکه‌ای مرجان مانند<sup>۶</sup> متشکل از رشته‌های پلیمری، منافذی پر شده از روغن مایع را با قطرهای متفاوت احاطه کرده است [۳۴]. با وجود آن که در این تکنیک تنها سطح اولئوژل مشاهده می‌شود اعتقاد بر این است که چنین شبکه‌ای درون ژل هم وجود دارد [۳۳]. توزیع اندازه ذرات از ۱ تا ۶ میکرومتر در اولئوژل C1 بود. با افزایش غلظت اتیل سلولز از ۱۰ درصد در اولئوژل C1 به ۲۰ درصد در اولئوژل C3، رشته‌های اتیل سلولز ضخیم‌تر شدند (شکل ۱a و ۲a). دلیل ضخیم‌تر شدن رشته‌ها، افزایش احتمالی برهم‌کنش‌های پلیمر - پلیمر و ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین رشته‌های پلیمر با یکدیگر است.

مطالعه میکروسکوپی ساختار اولئوژل‌ها نشان داد که با افزودن سورفکتانت PGPR، شبکه مرجان مانند پلیمرها تحت تاثیر قرار گرفت (شکل ۲b و ۲b). این ماده نیز احتمالاً در برهم‌کنش با پلیمر شرکت کرده، مانع پیوستن و ضخیم‌تر شدن رشته‌های پلیمر گردید. همچنین بر طبق نتایج داویدویچ و همکاران (۲۰۱۵)، افزایش سورفکتانت به اولئوژل‌های اتیل سلولز، به‌دلیل برهم‌کنش

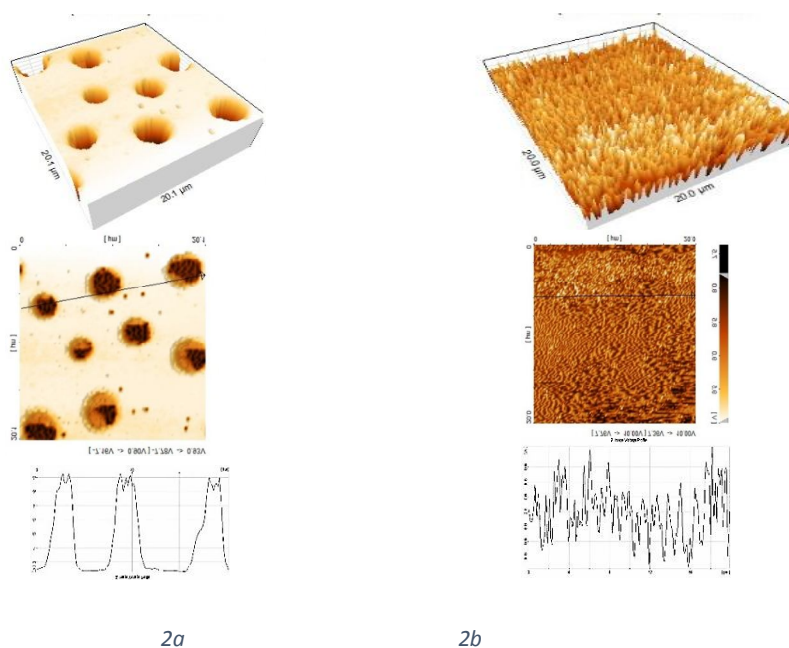
های پلیمر - سورفکتانت، منجر به افزایش استحکام ژل گردید [۳۰]. بنابراین پس از به تعادل رسیدن برهم‌کنش‌های سه ماده تشکیل دهنده شبکه ژلی، با کاهش احتمالی برهم‌کنش‌های پلیمر - پلیمر، اندازه ضخامت (قطر) رشته‌های اتیل سلولز کاهش یافته و به حدود ۵۵۰ نانومتر رسید. در نهایت، شبکه مرجان مانند بسیار ظریفی تشکیل شد که بین آنها روغن مایع در مجاری باریکی به دام افتاده بود. در حقیقت، کاهش اندازه قطر رشته‌های پلیمر اتیل سلولز و توزیع یکنواخت آنها، شبکه ژلی یکنواخت، همگن و پایداری را ایجاد کرد. بررسی ظاهری وضعیت ژل‌ها نیز با بررسی ساختار میکروسکوپی آنها مطابقت داشت. البته، انجام بررسی خصوصیات مکانیکی و رئولوژی ژل‌ها برای تکمیل نتایج الزامی است. زتل و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه ساختار میکروسکوپی اولئوژل‌های اتیل سلولز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و نیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام‌دهی (Cryo-SEM) به نتایج مشابهی دست یافتند. با افزایش غلظت پلیمر از ۱۰ به ۱۴ درصد، کاهش خطی در میانگین قطر ذرات مشاهده شد [۳۴]. طبق گزارش آنها، افزودن سورفکتانت SMS<sup>۷</sup> باعث کاهش قطر ذرات گردید. عواملی چون استحکام دیواره‌های دربرگیرنده مایع، اتصالات درون شبکه‌ای پلیمرها با هم، تعداد مناطق اتصالی در دسته‌های پلیمری یا برهم‌کنش‌های بین اتیل سلولز، روغن و سورفکتانت بر استحکام مکانیکی اولئوژل‌ها موثر هستند.

7. Sorbitan Monostearate

6. Coral-like



**Fig 1** Fluid-phase contact mode AFM images of oleogels made from canola oil with 10% (w/w) ethylcellulose (a) and canola oil with 10% ethylcellulose/PGPR, 3/1 (b).



**Fig 2** Fluid-phase contact mode AFM images of oleogels made from canola oil with 20% (w/w) ethylcellulose (a) and canola oil with 20% ethylcellulose/PGPR, 3/1 (b).

وجود دارد. اتیل سلولز به عنوان عامل ژل کننده و PGPR به عنوان سورفکتانت غذایی هردو از درجه غذایی بوده، قابل خوراک هستند. ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل نسبت به روغن کلزا با اختلاف معنی دار نشان نداد. در غالب اولئوژل های تولید شده

#### ۴ - نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد امکان تولید اولئوژل پایدار از روغن کلزا با استفاده از اتیل سلولز و نیز مخلوط اتیل سلولز و PGPR

- zero-trans, zero-saturated fat challenge: a review, *Food Res Int*, 42:747-753.
- [7] Co ED, Marangoni AG, 2012, Organogels: An alternative edible oil-structuring method. *J Am Oil Chem Soc*, 89:749-780.
- [8] Alvarez Mitre, FM, Morales-Rueda JA, Dibildox-Alvaredo E, Charo-Alonso MA and Toro-Vazquez JF, 2012, Shearing as a variable to engineer the rheology of candelilla wax organogels, *Food Res Int*, 49(1), 530-587.
- [9] Alvarez Mitre, FM, Toro-Vazquez JF, and Moscota-Santillan M, 2013, Shear rate and cooling modeling for the study of candelilla wax organogels' properties. *J of Food Eng*, 119(3), 611-618.
- [10] Dassanayake LSK, Kodali DR, Ueno S, and Sato K, 2010, Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels, *J Am Oil Chem Soc*, 86(12), 1163-1173.
- [11] Hwang HS, Kim S, Singh M, Winkler-Moser JK, and Liu SX, 2012, Organogel formation of soybean oil with waxes, *J Am Oil Chem Soc*, 89(4), 639-647.
- [12] Hwang HS, Singh S, Bakota E, Winkler-Moser JK, Kim S, and Liu SX, 2013, Margarine from organogels of plant wax and soybean oil. *J Am Oil Chem Soc*, 90(11), 1705-1712.
- [13] Patel AR, Schatterman D, De Vos WH, Lesaffer A, and Dewettinck K, 2013, Preparation and rheological characterization of shellac oleogels and oleogel-based emulsions. *J. Colloid Interface Sci*, 411, 114-121.
- [14] Ojijo NK, Neeman L, Eger S, and Shimoni E, 2004, Effects of monoglyceride content, cooling rate and shear on the rheological properties of olive oil/ monoglyceride gel network, *J. Sci. Food Agric*, 84(12), 1585-1593.
- [15] Rogers MA, Wright AJ, and Marangoni AG, 2009, Oil organogels: The fat of the future? *Soft Matter*, 5(8), 1594-1596.
- [16] Nikiforidis CV, and Scholten E, 2014, Self-assemblies of lecithin and  $\alpha$ -tocopherol as gelators of lipid material. *RSC Advances*, 4(5), 2466-2473.
- [17] Gandolfo FG, Bot A, and Floter E, 2004, Structuring of edible oils by long chain fatty acids, fatty alcohols and their mixtures. *J Am Oil Chem Soc*, 81(1), 1-6.

در طی ۶۰ روز نگهداری در شرایط دمای محیط - تاریکی و یخچال، افزایش عدد پراکسید مشاهده شد ولی شیب افزایش عدد پراکسید در شرایط یخچال کمتر بود. عدد اسید تیوباربیتوریک نیز در طی مدت نگهداری افزایش کمی نشان داد. در واقع روند تولید محصولات ثانویه اکسیداسیون کند بود. به طور کلی، با افزایش غلظت اتیل سلولز در بیشتر موارد می توان گفت پایداری اکسیداتیو اولئوژل ها افزایش یافت. تصاویر فاز میکروسکوپ نیروی اتمی، وجود شبکه مرجان مانند اتیل سلولز را نشان داد که دربرگیرنده روغن مایع بود. با افزایش PGPR، ضخامت رشته های اتیل سلولز کاهش یافت و شبکه ژلی ظریف، همگن و یکنواختی پدید آمد. از اولئوژل های تولید شده می توان در فرمولاسیون چربی های بافت دار و همچنین مارگارین ها استفاده کرد. مطالعات تکمیلی روی خواص مکانیکی و رفتار رئولوژی اولئوژل ها، بهینه سازی روش تولید، مقایسه نقش انواع روغن و سورفکتانت و نیز قابلیت استفاده از اولئوژل ها در ترکیبات غذایی مختلف ضرورت دارد.

## ۵ - منابع

- [1] Menisk RP, Zock PL, Kester ADM, Katan MB, 2003, Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials, *Am J Nutr*, 77:1146-1155.
- [2] Mozaffarian D, Katan MB, Ascherio A, Stampfer MJ, Willett WC, 2006, Trans fatty acids and cardiovascular disease, *N Engl J Med*, 354:1601-1613.
- [3] Weiss RG, Terech P, 2006, Introduction. In: Weiss RG, Terech P (ed) *Molecular gels: materials with self-assembled fibrillar networks*, Springer, Dordrecht, pp 1-16.
- [4] Marangoni AG, Garti N, 2001, *Edible oleogels: structure and health application*, AOCS Press, Urbana.
- [5] Terech P, Weiss RG, 1997, Low molecular mass gelator of organic liquids and the properties of their gels. *Chem Rev*, 97:3133-3159.
- [6] Rogers MA, 2009, Novel structuring strategies for unsaturated fats-meeting the

- [28] Davidovich-Pinhas M, Barbut S, and AG Marangoni, 2015, The gelation of oil using ethyl cellulose, *Carbohydrate polymers*, 117, 869-878.
- [29] Marangoni AG, 2010, Polymer gelation of oils, Patent WO 2010143066 A1.
- [30] ISIRI, Plant and animal oils and fats, peroxide content measured by iodometry-specified endpoint in the eye, Iranian National Standard No. 4179, the first revision, 2008.
- [31] ISIRI, Plant and animal oils and fats, Determination of 2-Thiobarbitonic acid value-direct method, Iranian National Standard No. 10494, the first edition, 2008.
- [32] Azadmard-Damirchi S, 2012, Food chemistry and analysis, Amidi Publication, pp 396.
- [33] Zetzl AK, Gravelle AJ, Kurylowicz M, Dutcher J, Barbut S, and AG Marangoni, 2014, Microstructure of ethyl cellulose oleogels and its relationship to mechanical properties, *Food Structure*, 2, 27-40.
- [34] Davidovich-Pinhas M, Barbut S, and AG Marangoni, 2015, The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties, *Carbohydrate Polymers*, 127, 355-362.
- [35] Totosa A, Gonzalez-Gonzales R, and Frago, 2016, Influence of the type of cellulosic derivatives on the texture, and oxidative and thermal stability of soybean oil oleogel, *Grasas Y Aceites*, 67(3), <http://grasasyaceites>.
- [36] Gravelle AJ, Barbut S, and AG Marangoni, 2012, Ethyl cellulose oleogels: manufacturing considerations and effects of oil oxidation, *Food Res, Int.*, 48, 578-583.
- [37] ISIRI, Edible oil for household consumption, Iranian National Standard No. 9131, the first revision, 2015.
- [38] Sortz TA, Zetzl AK, Barbut S, Cattaruzza A, and AG Marangoni, 2012, Edible oleogels in food products to help maximize health benefits and improve nutritional profiles, *Lipid Technology*, 24(7), 151-154.
- [18] Lupi, FR, Gabriele D, Greco V, Baldino N, Seta L, and de Cindio B, 2013, A rheological characterization of an olive oil/fatty alcohols organogel, *Food Res Int*, 51(2), 510-517.
- [19] Wright A, and Marangoni AG, 2006, Formation, structure, and rheological properties of ricinelaidic acid-vegetable oil organogels, *J Am Oil Chem Soc*, 83(6), 497-503.
- [20] Rogers MA, Wright AJ, and Marangoni AG, 2008, Engineering the oil binding capacity and crystallinity of self-assembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils. *Soft Matter*, 4(7), 1483-1490.
- [21] Calligaris S, Mirolo G, Da Pieve S, Arrighetti G, and Nicoli M, 2014, Effect of oil type on formation, structure and thermal properties of  $\gamma$ -oryzanol and  $\beta$ -sitosterol-based organogels, *Food Biophysics*, 9(1), 69-75.
- [22] Patel AR, Schattman D, Lesaffer A, and Dewettinck K, 2013, A foam-templated approach for fabricating organogels using a water-soluble polymer. *RSC Advances*, 45(3), 22900-22903.
- [23] Bot A, and Floter E, 2011, Edible oil oleogels based on self-assembled,  $\beta$ -sitosterol and of  $\gamma$ -oryzanol tubules. In AG Marangoni and N Garti (Eds), *Edible oleogels*, AOCS Press, Urbana, pp 49-80.
- [24] Zetzl AK, and Marangoni AG, 2014, Structured emulsions and edible oleogels as solutions to trans fat, In DR Kodali(Ed), *Trans fat solutions*. AOCS Press, Urbana, <https://aocs.personifycloud.com>.
- [25] Dey T, Kim D, and AG Marangoni, 2011, Ethyl cellulose oleogels. In: Marangoni AG, Garti N (eds) *Edible oleogels: structure and health implications*. AOCS Press, Urbana, pp 295-311.
- [26] Laredo T, Barbut S, Marangoni AG, 2011, Molecular interactions of polymer oleogelation. *Soft Matter*, 7, 2734-2743.
- [27] Zetzl AK, Marangoni AG, and S Barbut, 2012, Mechanical properties of ethylcellulose oleogel and their potential for saturated fat reduction in frankfurters, *Food Funct.*, 3(3), 327-337.

## Oleogel production from canola oil with mixture of ethylcellulose and polyglycerol polyricinoleate

Shariati, F. <sup>1</sup>, Azadmard-Damirchi, S. <sup>2,3\*</sup>, Shirani Rad, A. H. <sup>4</sup>

1. PhD student, Faculty of Agriculture, University of Tabriz; Research Instructor, Seed and Plant Improvement Research Institute (SPII), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

2. Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

3. Food and Drug Safety Research Center, Health Management and Safety Promotion Research Institute, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

4. Professor, Seed and Plant Improvement Research Institute (SPII), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

(Received: 2017/12/12 Accepted:2018/01/17)

Oleogelation (organogelation) is a novel method to structure edible oils. In the last decade, much research has been done in this case. Oleogelation provides the possibility to remove trans fatty acids and reduce saturated fatty acids in structured oil. The aim of this study was to investigate the production of oleogels from canola oil using ethylcellulose and polyglycerol polyricinoleate as oleogelator and surfactant, respectively. For this purpose, six different formulas of oleogels were prepared. The oleogels were made with 80 to 90% w/w oil, 7.5 to 20% w/w ethylcellulose and 0 to 5 % w/w PGPR. Atomic force microscopy was utilized to image the microstructure of oleogels. Images showed an increase in diameter of ethylcellulose strands by increasing ethylcellulose concentration. Decreases in diameter of ethylcellulose strands were observed upon PGPR addition. Fatty acid profile of the canola oil and its oleogels was analyzed by gas chromatography. Prepared oleogels were stored at two different conditions (ambient temperature and refrigerator), for 60 days. Peroxide and thiobarbitoric acid values of oleogels were determined after production and once every 30 days. Results showed no significant differences between fatty acid profile of canola oil and its oleogels. Oxidative stability of oleogels was improved by increasing ethylcellulose concentration. The oleogels stored at refrigerator had better shelf life than others at ambient temperature. Generally, by increasing ethylcellulose concentration from 10 to 20%, and adding PGPR, increase in gel strength and uniformity was observed which allows to use oleogels in texturized fats and margarine formulation.

**Keywords:** Canola oil, Ethyl cellulose, Oleogel, Organogel, polyglycerol polyricinoleate

---

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