

## کاربرد استریفیکاسیون در ساخت روغن مناسب برای تولید مارگارین

شهین زمردی<sup>۱</sup>، رضا شکرانی<sup>۲</sup>، محمد شاهدهی<sup>۳</sup> و شهرام دخانی<sup>۳</sup>

### چکیده

فرایند استریفیکاسیون با جابه‌جایی بنیان‌های اسید چرب در ملکول تری‌گلیسیریدها، باعث بهبود خواص فیزیکوشیمیایی چربی‌ها می‌گردد. هدف از این تحقیق تهیه روغن خوراکی مناسب برای مصارف خانگی و صنعتی، از طریق تغییر استری مخلوطی از روغن‌ها می‌باشد. در این مطالعه، مخلوط ۶۰ درصد وزنی روغن سویا و ۴۰ درصد وزنی پیه‌گاو خوراکی، با استفاده از متیلات و اتیلات سدیم به عنوان کاتالیزور، تغییر استری داده شد.

نتایج اندازه‌گیری مقدار چربی جامد و نقطه ذوب نشان داد که، فرایند استریفیکاسیون با ۵/۰ درصد متیلات یا اتیلات سدیم در حرارت ۹۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۳۰ دقیقه کامل می‌گردد. هم‌چنین، روغن‌های استری شده با استفاده از متیلات و اتیلات سدیم، دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه هستند. آزمایش‌های تعیین عدد یدی و عدد صابونی نشان داد که، فرایند تغییر استری در درجه غیراشباعی و وزن مولکولی مخلوط روغن‌های استری شده تغییری ایجاد ننموده است. تعیین عدد پراکسید نیز مشخص نمود که تحت شرایط مذکور پراکسید تشکیل نمی‌شود. این مخلوط دارای ۱/۱ درصد ایزومر ترانس بود که از روغن پیه‌گاو مصرفی در فرمول ناشی می‌گردد. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که، مخلوط روغن سویا و روغن پیه‌گاو استری شده را می‌توان به عنوان جانشین روغن‌های هیدروژنه در تولید مارگارین و نیز برای مصارف خانگی، با توجه به محدوده پلاستیسیته مناسب و با مقدار اسیدهای چرب ترانس کمتر استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: استریفیکاسیون، روغن سویا، پیه‌گاو، تغییر استری

### مقدمه

روغن‌ها در تغذیه انسان نقش اساسی دارند. آنها علاوه بر تولید انرژی، منبع اصلی اسیدهای چرب ضروری بوده، میزان چربی خون را تنظیم کرده، حلال ویتامین‌های محلول در چربی و حامل سایر ترکیبات همراه چربی‌ها، از جمله پیگمان‌های

۱. پژوهشگر صنایع غذایی، بخش فنی مهندسی مرکز تحقیقات کشاورزی آذربایجان غربی
۲. استادیار صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
۳. دانشیار صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۱۵ و ۱۸). این فرایند در مقایسه با هیدروژناسیون دارای هزینه کمتری بوده، به علاوه باعث تشکیل اسیدهای چرب ترانس نمی‌شود، و اسیدهای چرب ضروری نیز در حین فرایند به صورت طبیعی خود باقی می‌مانند. در نتیجه ارزش بیولوژیک روغن‌ها کاهش نمی‌یابد. اهمیت فرایند تغییر استری از سال‌های ۱۹۵۰ تاکنون به طور مداوم رو به افزایش بوده است، به طوری که امروزه مانند هیدروژناسیون در بیشتر کشورها مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۳ و ۲۵).

با تغییر استری می‌توان از طرفی روغن‌های هموزن، و از طرف دیگر روغن‌های غیرهموزن تهیه نمود. سپس از روغن‌های غیرهموزن می‌توان گلیسیریدهای جامد را جدا کرد. بنابراین، تغییر استری به دو صورت تک فاز یا تصادفی<sup>۵</sup>، و هدایت شده یا مستقیم<sup>۶</sup> انجام می‌شود. هر دو روش باعث بهبود رفتارهای ذوبی و کریستالی مخلوط‌های روغن می‌شود، که اهمیت صنعتی دارد، زیرا با کمک این روش‌ها می‌توان خصوصیات طبیعی روغن را تا حد زیادی تغییر داد، بدون این که نیازی به تجزیه چربی و استری کردن مجدد آن باشد (۱).

در کارخانه‌های روغن ایران، برای ساخت روغن‌های خوراکی مصارف خانگی، قنادی و غیره، تنها از هیدروژناسیون استفاده می‌شود. به همین دلیل، هدف از این تحقیق، بررسی تهیه روغن‌های خوراکی مناسب برای مصارف متفاوت از طریق استریفیکاسیون می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

در این آزمایش از مواد زیر استفاده به عمل آمد:

۱. روغن پیه گاو<sup>۷</sup>
۲. روغن سویای تصفیه و رنگ‌بری شده از کارخانه روغن نباتی ناز اصفهان
۳. متیلات سدیم از شرکت فلوکا<sup>۸</sup> سویس
۴. اتیلات سدیم از شرکت فلوکا سویس

کساروتینوئیدی و استرول‌ها می‌باشند. هم چنین، مصرف روغن‌ها در تهیه انواع مواد غذایی، ضمن افزایش ارزش تغذیه‌ای، باعث بهبود طعم آنها می‌گردد. به همین دلیل، در انواع مواد غذایی در حد وسیع مصرف می‌شوند (۶، ۱۷، ۲۵ و ۲۶). روغن‌های موجود در بازارهای جهانی، اغلب دارای کیفیت مناسب برای نگهداری و مصارف مختلف خوراکی نمی‌باشند. لذا جهت تأمین کیفیت مطلوب و بالا بردن قابلیت نگهداری، لازم است تغییراتی در آنها داده شود. برای نیل به این اهداف، و با توجه به موارد مصرف آنها، از فرایندهای هیدروژناسیون، استریفیکاسیون و یا ترکیب این فرایندها استفاده می‌گردد (۱۱)، ۱۲، ۱۶ و ۲۵).

در فرایند هیدروژناسیون، علاوه بر افزایش ثبات روغن‌ها، بخشی از اسیدهای چرب ضروری نیز از بین می‌روند. مهم‌ترین اثر اسیدهای چرب ضروری تشکیل پروستاگلاندین‌ها<sup>۱</sup> است (۱۳ و ۲۲). هیدروژناسیون نسبی<sup>۲</sup> باعث تشکیل ایزومرهای مکانی باندهای دوگانه و ایزومرهای هندسی ترانس نیز می‌گردد (۲، ۹، ۱۰ و ۲۰). با این که اثرات سوء اسیدهای چرب ترانس برای سلامتی به طور کامل و قطعی مشخص نشده، ولی نگرانی‌هایی در این مورد وجود دارد، زیرا اسیدهای مذکور در متابولیسم با اسیدهای چرب ضروری رقابت می‌کنند. هم چنین، طبق بررسی‌های اپیدمیولوژیک در بعضی از کشورها، مصرف این نوع محصولات با بیماری‌های قلبی و عروقی همراه بوده، و یکی از اثرات آن افزایش کلسترول LDL<sup>۳</sup> و کاهش کلسترول HDL<sup>۴</sup> می‌باشد (۴ و ۲۲).

روش دیگر برای بهبود کیفیت روغن‌ها، فرایند تغییر استری است. ایتر-وایتر استریفیکاسیون بدون تغییرات ایزومری در ترکیب اسیدهای چرب تری گلیسیریدها باعث تغییر خصوصیات فیزیکی چربی‌ها می‌گردد. این تغییرات به نوع چربی، عوامل و فاکتورهای مؤثر در تغییر استری بستگی دارد، که می‌تواند کیفیت روغن مورد نیاز را تأمین نماید (۱، ۸، ۱۱،

1. Prostaglandin    2. Partial hydrogenation    3. Low Density Lipoprotein (LDL)  
 4. High Density Lipoprotein (HDL)    5. Random interesterification    6. Direct Interesterification  
 7. Tallow    8. Fluka

## استخراج روغن از پیه گاو

برای استحصال روغن از پیه گاو، بافت‌های چربی به صورت قطعات کوچک بریده شد و به وسیله دستگاه چرخ گوشت خرد گردید. عملیات ذوب در تانک استیل کوچک، با استفاده از بخار مستقیم صورت گرفت. روغن حاصل از فیلتر پارچه‌ای عبور داده شد تا بقایای گوشت و پروتئین‌های منعقد شده از روغن جدا شود. در نهایت، فاز روغن توسط دکانتاسیون از فاز آبی جدا، و با استفاده از دستگاه اوپوراتور گردشی، تحت خلأ در حرارت ۸۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. روغن حاصله تا موقع مصرف در سردخانه ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

## روش تغییر استری

نسبت‌های معین (وزنی / وزنی) از مخلوط روغن‌های مورد آزمایش تهیه شد. مقدار ۱۵۰ گرم از هر مخلوط به یک بالن ته‌گرد ۵۰۰ میلی‌لیتری خشک و تمیز منتقل گردید، و با استفاده از دستگاه اوپوراتور چرخشی تحت خلأ در حرارت ۹۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶۰ دقیقه حرارت داده شد تا رطوبت روغن کاملاً گرفته شود. روغن خشک شده به ارلن مایر خلأ ۵۰۰ میلی‌لیتری خشک و تمیز منتقل و در حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار ۰/۵ درصد وزنی آن متیلات یا اتیلات سدیم (محلول ۲۰ درصد در متانول بدون آب) به عنوان کاتالیزور اضافه گردید و توسط اجاق برقی دارای همزن مغناطیسی تحت خلأ و گاز نیتروژن، با به هم زدن شدید در حرارت ۸۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت لازم (۳۰ تا ۶۰ دقیقه) نگهداشته شد تا واکنش‌های تغییر استری کامل گردد. سپس برای خنثی نمودن کاتالیزور، مخلوط استری شده تا دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد سرد شده، و در حالی که با سرعت ۶۰ دور در دقیقه هم زده می‌شد، مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر داغ، که دارای ۱۰ میلی‌لیتر اسید فسفریک پنج درصد بود، به آن افزوده و مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس با استفاده از قیف دکانتور، لایه آبی از روغن جدا گردید. در نهایت، روغن استری شده ۵ مرتبه با آب

مقطر داغ شست شو داده شد تا روغن کاملاً خنثی گردد. سپس با فیلتر تحت خلأ صاف شده، و با استفاده از اوپوراتور گردشی تحت خلأ، در حرارت ۸۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. روغن‌های استری شده در سردخانه ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.

مخلوط روغن‌ها، قبل و بعد از فرایند استریفیکاسیون، مطابق روش‌های AOCS (۳) مورد آزمایش قرار گرفت. نقطه ذوب با استفاده از لوله‌های موین روش Cc1-25، نقطه چکیدن با روش Cc18-80، درصد چربی جامد با روش دیلاتومتری متد Cd10-57، عدد صابونی با روش Cd3-25، عدد یدی به روش ویجز<sup>۱</sup> متد Cd1-25، عدد پراکسید با روش Cd8-25، عدد اسیدی با روش Cd3a-63 و رطوبت به روش تقطیر با تولوئن، متد Ca2a-45 انجام گرفت.

برای مقایسه، میزان چربی جامد نمونه‌ها نیز به وسیله دستگاه <sup>۳۱</sup>P-NMR تعیین شد. این دستگاه قادر است با تعیین اختلاف پروتون جامد و مایع، مقدار چربی نمونه چربی را تعیین کند. پروتون‌های فاز جامد و مایع دارای الکترون چرخشی در ارییتال‌های خود می‌باشند، که وقتی تحت میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند، بسته به میزان انرژی، هسته‌های آنها در جهت یا مخالف میدان، در یک ردیف قرار می‌گیرند. افزایش انرژی مغناطیسی، به شکل میدان فرکانس رادیویی، باعث تغییرات جزئی در صف آرایی هسته‌ها، قبل از بازگشت به حالت اولیه می‌گردد. بازگشت هسته‌ها به حالت اولیه با آزاد شدن انرژی همراه است. این انرژی توسط دستگاه اندازه‌گیری می‌شود. در این روش مقدار ۲/۵ میلی‌لیتر از نمونه چربی در لوله مخصوص NMR ریخته و تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد، تا کاملاً ذوب و همگن گردد. سپس نمونه‌ها در سیکل حرارتی به ترتیب، مدت پنج دقیقه در ۶۰ درجه سانتی‌گراد، مدت ۶۰ دقیقه در صفر درجه سانتی‌گراد و در نهایت مدت ۳۰ تا ۳۵ دقیقه در هر یک از دماهای مورد اندازه‌گیری (۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد (۲۱). دستگاه با

1. Wijs 2. Pals Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

جدول ۱. خواص فیزیکی و شیمیایی روغن‌های مورد آزمایش

نوع روغن	نقطه ذوب (°C)	عدد اسیدی (mgKOH/g)	درصد اسیدیته (برحسب اسید اولئیک)	عدد پراکسید (meq/kg)	عدد یدی (g۱۲/۱۰۰g)	عدد صابونی درصد
روغن سویا	-	۰/۱۳	۰/۰۷	۰/۵	۱۳۲/۲	۱۹۱/۳
چربی پیه گاو	۴۶	۱/۱۲	۰/۵۷	۰/۲	۴۰/۷	۱۸۳

هستند، باید مقدار اسیدهای آزاد روغن‌های مصرفی به کمتر از ۰/۱ میلی‌اکی‌والان در کیلوگرم کاهش یابد. به ازای افزایش هر ۰/۰۵ درصد اسیدهای چرب آزاد، مقدار ۰/۰۱ درصد آب برای هر ۰/۰۴ درصد کاتالیزور اضافی مورد نیاز می‌باشد (۲۱).

#### تغییر استری روغن سویا و چربی پیه گاو

در این بررسی چربی پیه گاو به سبب داشتن نقطه ذوب بالاتر، قابلیت دسترسی آسان‌تر، و ایجاد طعم کراهی مورد پسند در محصول، به عنوان بخش جامد در فرایند تغییر استری انتخاب گردید. هدف، مصرف بیشترین مقدار روغن سویا بود، زیرا این روغن دارای مقدار بیشتری اسیدهای چرب با درجه غیراشباع بالا است. از طرفی، مقدار روغن‌ها در مخلوط طوری انتخاب شد که نسبت اسیدهای چرب ساختمانی تری‌گلیسریدها متناسب با توصیه‌های انجمن پزشکان آمریکا باشد.

چوبانو و چوبانوا (۵) چربی خوک و چربی پیه گاو را به عنوان بخش جامد، با روغن آفتاب گردان استری نموده، نشان دادند چربی خوک، به دلیل داشتن مقدار کمتری چربی جامد<sup>۲</sup>، مانند روغن پیه گاو مناسب نمی‌باشد، زیرا برای دست یابی به خواب فیزیکی مطلوب باید مقدار بیشتری روغن خوک به کار برده شود. سایر پژوهشگران از روغن هیدروژنه کامل به عنوان بخش جامد در فرایند تغییر استری استفاده نمودند (۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۵ و ۲۷). با توجه به موارد مذکور، مخلوط ۶۰ درصد وزنی روغن سویا و ۴۰ درصد وزنی چربی پیه برای فرایند تغییر استری انتخاب گردید.

استفاده از استاندارد ثابت، که میزان چربی جامد آن دقیقاً مشخص بود، کالیبره گردید (۲۴).

اسیدهای چرب نمونه‌ها با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی مشخص شد. فاز متحرک دستگاه، گاز هلیوم با فشار ۷۰ پاسکال، ستون یونی مورد استفاده از جنس و مدل CT-SiL۸۸ با طول ۱۰۰ متر، داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر، ظرفیت ۰/۲ میکرولیتر و با دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، و دتکتور آن از نوع شعله‌ای<sup>۱</sup> با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بود. در این روش یک گرم نمونه با ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول و ۰/۱ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ (به عنوان کاتالیزور) به مبرد برگردان وصل گردید، و مدت یک ساعت حرارت داده شد تا اسیدهای چرب به متیل استر مربوطه تبدیل شود. سپس ۵۰ تا ۶۰ میلی‌لیتر اتردوپترول و پنج میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و بعد از مخلوط کردن، فاز اتری توسط قیف دکانتور جدا گردید. این عمل سه بار تکرار شد. سپس با استفاده از اوپوراتور چرخشی، حلال از روغن جدا و در آن ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو تا سه ساعت قرار داده شد تا خشک گردد. متیل استر تهیه شده با مقداری هپتان رقیق، و به دستگاه تزریق گردید (۳).

#### نتایج و بحث

نتایج آزمایش‌های مربوط به خواص فیزیکی و شیمیایی روغن‌ها در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار اسیدهای چرب آزاد چربی پیه گاو، به علت تصفیه نشدن بالاتر می‌باشد. به دلیل این که کاتالیزورهای مصرفی (اتیلات و متیلات سدیم) به اسید، رطوبت و پراکسید بسیار حساس

جدول ۲. خواص فیزیکی مخلوط ۶۰ درصد روغن سویا و ۴۰ درصد روغن پیه گاو، قبل و بعد از فرایند تغییر استری

نقطه ذوب	درصد چربی جامد <sup>۱</sup> در دماهای مورد استفاده (°C)					نقطه ذوب (°C)	نوع روغن
	۴۰	۳۵	۳۰	۲۵	۲۰		
۳۷	۱/۲	۵/۱	۷/۸	۹/۶	۱۲/۳	۴۰	نمونه قبل از فرایند
۳۵	۰/۵	۲/۵	۵/۳	۶/۶	۸/۲	۳۷	نمونه استری شده <sup>۲</sup>
۳۴	۰/۲	۲/۹	۵/۷	۶/۵	۷/۹	۳۶	نمونه استری شده <sup>۳</sup>
۳۷	۰/۱	۳/۱	۴/۸	-	۷/۵	۳۶	نمونه استری شده <sup>۴</sup>
-	۱/۳	۵/۴	۸/۲	۱۰/۲	۱۲/۵	۳۹	نمونه شاهد <sup>۵</sup>

۱. درصد چربی جامد نمونه‌ها با استفاده از روش دیلاتومتری تعیین شده است.
۲. استری شده با ۰/۵ درصد متیلات سدیم در ۳۰ دقیقه
۳. استری شده با ۰/۵ درصد متیلات سدیم به مدت ۶۰ دقیقه
۴. استری شده با ۰/۵ درصد اتیلات سدیم به مدت ۶۰ دقیقه
۵. استری شده بدون کاتالیزور به مدت ۶۰ دقیقه

فرایند تغییر استری کاهش می‌یابد. سرینیواسان (۲۵) نیز تغییرات مشابهی را در فرایند استریفیکاسیون سایر روغن‌ها و چربی‌ها گزارش نمود.

مقایسه نتایج نمونه‌های استری شده در زمان‌های مختلف، نشان داد که زمان استری کردن در مقدار چربی جامد، نقطه ذوب و نقطه چکیدن تغییرات اساسی ایجاد نکرده است. فرایند تغییر استری، با ۰/۵ درصد کاتالیزور در حرارت ۹۰ درجه سانتی‌گراد، در مدت ۳۰ دقیقه کامل می‌شود و نیاز به زمان بیشتری ندارد. لو و هاندل (۲۰) روغن سویا را با چربی پیه گاو استری نمودند و با استفاده از آنزیم لیپاز نشان دادند که فرایند تغییر استری در حضور ۰/۵ درصد متوکسید سدیم در حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد، در مدت ۳۰ دقیقه تکمیل می‌شود.

اشمیت و همکاران (۲۴) نیز روغن سویا را با روغن هیدروژنه در نسبت‌های مختلف استری کرده و از طریق تعیین مقدار چربی جامد نشان دادند که فرایند تغییر استری با ۰/۵ درصد متیلات سدیم در حرارت ۹۰ درجه سانتی‌گراد، در مدت ۳۰ دقیقه تکمیل می‌گردد.

بررسی نتایج نشان داد که نوع کاتالیزور در خواص فیزیکی روغن‌ها تأثیری ندارد. روغن‌های استری شده با متیلات و اتیلات سدیم، دارای نقطه ذوب و مقدار چربی جامد مشابهی هستند.

برای بررسی اثر زمان بر فرایند تغییر استری، دو نمونه ۱۵۰ گرمی از مخلوط فوق برداشته شد. یکی از نمونه‌ها با مقدار ۰/۵ درصد متیلات سدیم به مدت ۳۰ دقیقه، و نمونه دیگر با همان مقدار کاتالیزور به مدت ۶۰ دقیقه استری گردید.

برای بررسی تأثیر نوع کاتالیزور، نمونه دیگری با ۰/۵ درصد اتیلات سدیم به مدت ۶۰ دقیقه، و نمونه شاهد نیز بدون کاتالیزور به مدت ۶۰ دقیقه تغییر استری گردید. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها، قبل و بعد از فرایند تغییر استری در سه تکرار اندازه‌گیری شد.

### خواص فیزیکی

خواص فیزیکی مخلوط روغن‌ها، قبل و بعد از فرایند استریفیکاسیون در جدول ۲ آمده است. همان طوری که مشاهده می‌شود، نقطه ذوب، نقطه چکیدن و مقدار چربی جامد مخلوط روغن‌ها در نتیجه تغییر استری کاهش یافته است. این کاهش در اثر از بین رفتن بخشی از تری‌گلیسریدهای با نقطه ذوب بالاتر، در نتیجه فرایند استریفیکاسیون می‌باشد (۵، ۱۹ و ۲۰).

لو و هاندل (۲۰) روغن سویا را با روغن پیه گاو استری نموده و نشان دادند که نقطه ذوب و مقدار چربی جامد در اثر

جدول ۳. مقایسه درصد چربی جامد مخلوط ۶۰ درصد روغن سویا و ۴۰ درصد روغن پیه گاو، قبل و بعد از فرایند استری،

اندازه‌گیری شده با دو روش دیلاتومتری و پالس p-NMR

روش p-NMR		روش دیلاتومتری		درجه حرارت (°C)
قبل	بعد	قبل	بعد	
۸/۹	۱۴/۰۴	۸/۲	۱۲/۳	۲۰
۶/۵	۱۰/۸	۶/۶	۹/۶	۲۵
۵/۵	۷/۴۰	۵/۳	۷/۸	۳۰
۲/۹	۵/۰۴	۲/۵	۵/۱	۳۵
	۱/۹۴	۰/۵	۱/۲	۴۰

نمی‌کند، در حالی که با جابه جایی بنیان‌های اسیدهای چرب در ملکول‌تری گلیسیرید، باعث بهبود خصوصیات فیزیکی چربی‌ها می‌گردد. این جابه جایی باعث تغییراتی در ساختمان‌تری گلیسیریدها شده، و این تغییرات روی نقطه ذوب، مقدار چربی جامد و شکل بلورها تأثیر می‌گذارد (۱، ۶، ۱۴، ۱۷، ۱۸، ۲۰، ۲۵، ۲۶ و ۲۷).

چوبانو و چوبانوا (۵)، با استفاده از کروماتوگرافی صفحه نازک، نشان دادند که تری گلیسیریدهای با اسیدهای چرب دو تا چهار پیوند دوگانه، در اثر فرایند تغییر استری، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابند. این تغییرات ساختمانی باعث کاهش نقطه ذوب می‌گردد.

اسید لینولئیک، با مقدار ۳۲/۴ درصد در محصول استری، بالا بوده، که از نظر تغذیه‌ای ارزش بیولوژیک محصولات غذایی چرب حاصله نظیر مارگارین را افزایش می‌دهد. براساس پیشنهاد انجمن پزشکان آمریکا، باید مقدار اسیدهای چرب اشباع در مارگارین حداکثر ۲۵ درصد، اسیدهای چرب با درجه غیراشباعی بالا حداقل ۲۵ درصد، و نسبت اسیدهای چرب با درجه غیراشباعی بالا به اسیدهای چرب اشباع حداقل ۱/۲ باشد (۱۷). مقدار اسیدهای چرب ترانس در نمونه استری در حدود ۱/۱ درصد است. با توجه به این که در فرایند تغییر استری، اسیدهای چرب ترانس تشکیل نمی‌شود (۱، ۱۷، ۱۹، ۲۰، ۲۵ و ۲۷)، بنابراین اسیدهای چرب ترانس موجود در

آزمایش‌های نمونه شاهد حاکی از این است که فرایند تغییر استری در شرایط فوق، بدون کاتالیزور انجام نگرفته است. هر چند که نقطه ذوب در حدود یک درجه سانتی‌گراد کاهش یافته، که شاید در اثر پدیده پلی مورفیسم می‌باشد.

برای تعیین دقت روش دیلاتومتری، درصد چربی جامد نمونه‌ها با استفاده از دستگاه p-NMR تعیین گردید. نتایج حاصل از روش دیلاتومتری با اعداد حاصله از روش p-NMR در جدول ۳ مشاهده می‌گردد.

همان طوری که در شکل ۱ مشخص است، مقدار چربی جامد روغن استری تقریباً با مقدار چربی جامد انواع مارگارین مطابقت دارد. خواص کاربردی مارگارین، در حد وسیعی با تعیین مقدار چربی جامد فاز روغن آن مشخص می‌شود. قابلیت گسترده‌گی و مقاومت آن در حرارت اتاق، به جدا شدن فاز مایع از روغن، و نیز خواص ذوبی آن، هم در دهان و هم در غذا، به مقدار زیادی به درصد چربی جامد فاز روغن مارگارین بستگی دارد. مارگارین باید به راحتی در دهان ذوب شده و دارای حالت روغنی نباشد (۷ و ۱۹).

#### ساختمان اسیدهای چرب

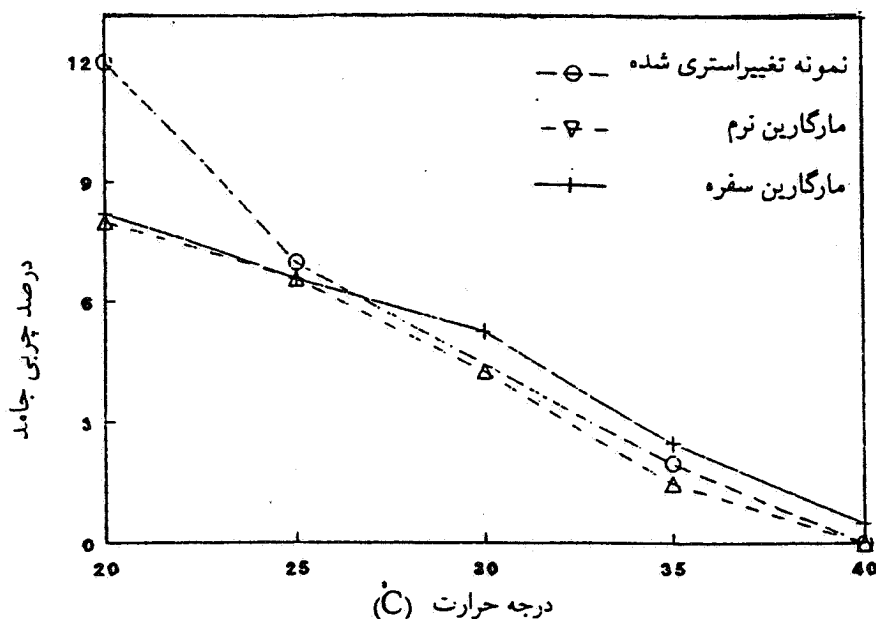
شکل ۲ درصد اسیدهای چرب مخلوط استری شده را نشان می‌دهد. براساس پژوهش‌های انجام شده، فرایند استریفیکاسیون در مقدار اسیدهای چرب تغییراتی ایجاد

جدول ۴. ویژگی‌های شیمیایی مخلوط ۶۰ درصد روغن سویا و ۴۰ درصد روغن پیه گاو، قبل و بعد از فرایند تغییر استری

نوع روغن	عدد اسیدی (KOH/g)	درصد اسیدیته (برحسب اسیداولئیک)	عدد پراکسید (meq/kg)	عدد یدی (g <sub>۱۲</sub> /۱۰۰g)	عدد صابونی (mgKOH/g)
نمونه قبل از فرایند	۰/۵۵	۰/۲۷	۰/۴۰	۹۵/۲	۱۸۷/۶
نمونه استری شده <sup>۱</sup>	۱/۱	۰/۵۵	۰/۴۰	۹۵/۲	۱۸۷/۶
نمونه استری شده <sup>۲</sup>	۱/۵	۰/۷۵	۰/۴۵	۹۵/۱	۱۸۷/۵
نمونه استری شده <sup>۳</sup>	۱/۵۵	۰/۸	۰/۴۳	۹۵/۱	۱۸۷/۴
نمونه شاهد <sup>۴</sup>	۱/۷	۰/۸۵	۰/۴۵	۹۵	۱۸۷/۷

۲. استری شده با ۰/۵ درصد متیلات سدیم در ۶۰ دقیقه  
۴. استری شده بدون کاتالیزور در ۶۰ دقیقه

۱. استری شده با ۰/۵ درصد متیلات سدیم در ۳۰ دقیقه  
۳. استری شده با ۰/۵ درصد اتیلات سدیم در ۶۰ دقیقه



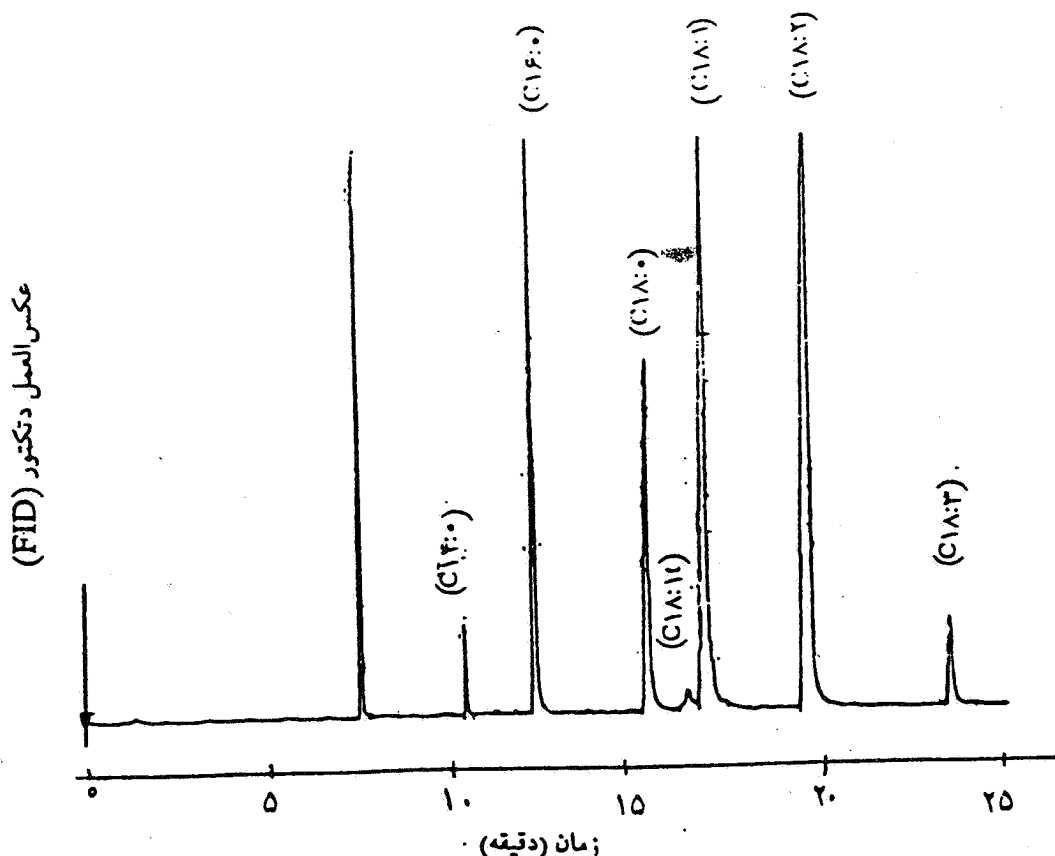
شکل ۱. مقایسه درصد چربی جامد مخلوط استری ۶۰ درصد روغن سویا و ۴۰ درصد روغن پیه گاو با دو نوع مارگارین

مارگارین‌ها می‌باشد (۸ و ۲۷). در مقایسه، نمونه استری، دارای مقدار ناچیزی ایزومر ترانس است.

نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که مخلوط روغن سویا و چربی پیه گاو استری شده را می‌توان به جای روغن‌های هیدروژنه شده، به عنوان جانشین مناسب در تولید مارگارین و روغن‌های مصرفی خانگی، با محدوده پلاستیسیته مناسب و با مقدار اسیدهای چرب ترانس کمتر استفاده نمود. محصول نهایی دارای خواص فیزیکی مشابه و ترکیب اسیدهای چرب قابل قبول می‌باشد.

روغن استری از چربی پیه گاو مورد استفاده در فرمول مشتق شده‌اند. اسیدهای چرب ترانس در چربی پیه گاو، در اثر بیوهیدروژناسیون میکروبی در روده حیوان حاصل می‌گردد (۱۲، ۲۰ و ۲۲).

در آمریکای جنوبی، مقدار ایزومرهای ترانس در روغن‌های مصرفی برای ساخت مارگارین‌های سخت حدود ۳۳/۱ تا ۴۵ درصد، و در مارگارین‌های نرم حدود ۲۲/۴ تا ۳۰/۱ درصد می‌باشد. ایزومرهای ترانس موجود در این روغن‌ها، به علت مصرف روغن سویای هیدروژنه نسبی در فرمول این



شکل ۲. نمودار کروماتوگرام (GC) متیل استر اسیدهای چرب روغن استری. اسیدهای چرب به ترتیب: میرستیک (C14:0)، پالمیتیک (C16:0)، استئاریک (C18:0)، الئیدیک (C18:1)، اولئیک (C18:2)، لینولیک (C18:3) با زمان ماندگاری به ترتیب ۱۰/۳۸، ۱۲/۳، ۱۵/۴۷، ۱۶/۵۳، ۱۷/۰۴، ۱۹/۷۰ و ۲۳/۳۵ دقیقه. (برای شرایط کروماتوگرافی به متن رجوع شود).

اسیدهای چرب آزاد در اثر استریفیکاسیون، به مقدار بسیار جزئی افزایش می‌یابد. هم چنین، آنها با تعیین عدد یدی مشخص نمودند که این فرایند در درجه اشباع روغن‌ها تغییری ایجاد نمی‌کند. در نتیجه، فرایند استریفیکاسیون در خواص شیمیایی روغن‌ها، تغییری ایجاد نمی‌کند (۱۱، ۱۴، ۲۰ و ۲۶).

#### سپاسگزاری

بدین وسیله از آقای مهندس فیروز مددنوعی به خاطر مشاورت و نظریات ارزشمندشان، و از آقای مهندس بهمن بهرامی مسئول آزمایشگاه صنایع غذایی دانشگاه صنعتی اصفهان، که در طول اجرای این طرح نهایت همکاری را مبذول داشته‌اند، و از همکاری آقایان مهندس مهدی سادات مدیر تولید کارخانه

#### خواص شیمیایی

خصوصیات شیمیایی نمونه‌ها، قبل و بعد از فرایند تغییر استری در جدول ۴ آمده است. همان طور که مشخص است، اسیدهای چرب آزاد و پراکسید روغن در اثر فرایند استری، به مقدار جزئی افزایش یافته است. دلیل افزایش اسیدهای چرب آزاد و عدد پراکسید، می‌تواند تشکیل صابون و متیل استر در طی فرایند تغییر استری باشد (۲۰). با استفاده از فرایندهای تصفیه و بی بو کردن، می‌توان مقدار آنها را کاهش داد. در درجه غیراشباعی و وزن مولکولی مخلوط روغن‌های استری شده تغییراتی ایجاد نشده است. این موضوع با تعیین عدد یدی و عدد صابونی، قبل و بعد از فرایند نشان داده شده است. لو و هاندل (۲۰) نیز نشان دادند که عدد اسیدی و مقدار

روغن نباتی ناز اصفهان و مهندس جواهریان کارشناس ارشد (قو) تهران، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.  
آزمایشگاه تحقیقات و کنترل کیفیت کارخانه روغن نباتی پارس

### منابع مورد استفاده

1. مهران، م. (مترجم). ۱۳۵۲. روغن خوراکی. انتشارات دانشگاه تهران
2. Allen, R. R. 1978. Principles and catalysts for hydrogenation of fats and oils. JAOCS 55: 792-795.
3. AOCS. 1983. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists Society. 3rd. Ed., Methods No. Ca2a-15, Ccl-25, Cc18-80, Cd3-25, Cd3a-63, Cd1-25, Cd8-53, Cd10-57, Ce1-62.
4. Ariaansz, R. 1992. Hydrogenation-theory. INFORM 3(8): 884.
5. Chobanov, D. and R. Chobanova. 1977. Alterations in glyceride composition during interesterification of mixtures of sunflower oil with lard and tallow. JAOCS 54: 47-50.
6. Deman, J. M. 1990. Principles of Food Chemistry, West Port, Conn: AVI. PP. 36-80.
7. D'souzo, V., L. Deman and J. M. Deman. 1991. Chemical and physical properties of the high melting glyceride fraction of commercial margarine. JAOCS 68: 153-156.
8. Freeman, J. P. 1968. Interesterification change of glyceride composition during interesterification. JAOCS 45: 456-460.
9. Garibay. M. I. 1981. Practical features in soybean oil hydrogenation. JAOCS 58(3): 201-203.
10. Gartilididou, V. and D. Boskou. 1991. Chemical interesterification of olive oil tristearing blend for margarine. J. Food Sci. Technol. 26: 451-456.
11. Going, L. 1967. Interesterification products and processes. JAOCS 414: 414A-422A.
12. Gunston, F. 1992. Key trends in fats and oils in 1990s spotlighted at Danish conference. INFORM 3(6): 689-693.
13. Gunston, F. D. and F. A. Norris. 1983. Lipids in Foods. Robert Maxwell, M. C., NewYork, P. 45, 50, 56, 144-6.
14. Hustedt, H. H. 1976. Interesterification of edible oils. JAOCS 53: 390-392.
15. Kawahara, Y. 1993. Progress in fats, oils, food technology. INFORM 4(6): 663-667.
16. Landers, R. E. and D. M. Rthmann. 1981. Vegetable oils: Effects of processing, storage and use on nutritional values. JAOCS 58: 255-259.
17. List, G. R., E. A. Emken, W. F. Kwolek, T. D. Simpson and H. J. Dutton. 1977. Zero trans mrgarines: Preparation, structur and properties of interesterified soybean oil-soytrisaturated blends. JAOCS 54: 408-413.
18. List, G. R., T. L. Mounts, F. Grtoefer and W. E. Neff. 1995. Margarine and shortening oils by interesterification of liquid and tristaurated triglycerides. JAOCS 72(3): 379-382.
19. List, G. R., T. Pelloso, F. Orthoefer, M. Chrysam and T. L. Mounts. 1995. Preparation and properties of zero trans soybean oil margarine. JAOCS 73(3): 383-384.
20. Lo, Y. C. and A. P. Handel. 1983. Physical and chemical properties of randomly interesterified blends of soybean oil and tallow use as margarine oils. JAOCS 60(4): 815-818.
21. Madison, B. L. and R. C. Hill. 1978. Determination of the solid fat content of commercial fats by pulsed nuclear magnetic resonance. JAOCS 55: 328-331.

22. Masson, L. 1981. Relative nutritional value of various dietary fats and oils. *JAOCS* 58: 249-255.
23. Rozenaol, A. 1992. Interesterification of oils and fats. *INFORM* 3(11): 1232-1237.
24. Schmidt, S., S. Hwtova, J. Zamanovic, S. Sekretar, P. Simon and P. Alnsworth. 1996. Preparation of modified fats from vegetable oil and fully hydrogenated vegetable by randomization with alkali catalysts. *J. Food Chem.* 55(4): 343-348.
25. Sreenivasan, B. 1978. Interesterification of fat. *JAOCS* 55: 769-805.
26. Swern, D. 1973. *Bailey's Industrial and Fat Products*. Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, PP: 124-207.
27. Zeitoun, M. A. M., W. E. Neff and G. R. List. 1993. Physical properties of interesterification blends. *JAOCS* 70(5): 467-471.