



DOI: 10.22069/efpp.2020.14435.1464

نشریه فرآوری و نگهداری مواد غذایی
جلد یازدهم، شماره دوم، ۹۸
۶۳-۷۶
<http://efpp.gau.ac.ir>



تأثیر غلظت اتیل سلولز و پلی گلیسرول پلی ریسینولات بر ساختار میکروسکوپی و پایداری اکسایشی اولئوژل روغن کنجد

فرناز شریعتی^۱، صدیف آزادمرد دمیرچی^{۲،*}، امیرحسین شیرانی^۳ راد^۴

^۱استادیار، موسسه تحقیقات اصلاح و تهیه نهال و بذر، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

^۲استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

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

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۲۹

چکیده

سابقه و هدف: اغلب روغن‌های گیاهی در دمای اتاق به شکل مایع هستند و با توجه به نیاز صنایع غذایی کشور به محصولات چرب دارای بافت پلاستیکی و نیمه جامد در شرایط اتاق، تحقیق در زمینه روش‌های نوین ساختاردهی روغن‌های مایع امری ضروری به حساب می‌آید. روش‌های مختلفی برای بافت‌دهی و افزایش نقطه ذوب روغن‌های گیاهی استفاده شده است. مخلوط کردن، هیدروژناسیون و ایتراستریفیکاسیون از جمله این روش‌ها هستند. اما روش‌های یادشده دارای مزیت‌ها و عیوبی نیز هستند که موجب شده است در صنعت روغن به دنبال روش‌های جدیدتری از تولید روغن‌های پلاستیکی باشیم. تولید اولئوژل از روغن‌های گیاهی با استفاده از پلیمر و سورفکتانت، به عنوان روشی جایگزین برای ساختاردهی متداول روغن‌هاست که موجب کاهش دریافت اسیدهای چرب اشباع و ایزومرهای ترانس اسیدهای چرب از طریق رژیم غذایی می‌شود.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش ۶ فرمول اولئوژل تهیه شد. ۳ فرمول با استفاده از روغن کنجد (۸۰، ۸۵ و ۹۰ درصد) و اتیل سلولز (۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) و ۳ فرمول دیگر با استفاده از روغن کنجد و مخلوط اتیل سلولز و PGPR (پلی گلیسرول پلی ریسینولات) به نسبت ۱:۳ تولید شدند. وضعیت ظاهری اولئوژل‌ها ارزیابی شد. ساختار میکروسکوپی آنها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی گردید. ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌ها با روش کروماتوگرافی گازی تعیین شد. اولئوژل‌های تولید شده در شرایط متفاوت دمای اتاق و یخچال به مدت ۶۰ روز نگهداری شدند و روی آنها آزمون‌های عدد پراکسید و عدد اسید تیوباریتوریک پس از تولید و هر ۳۰ روز یکبار انجام شد.

یافته‌ها: بررسی وضعیت ظاهری اولئوژل‌ها نشان داد با افزایش غلظت اتیل سلولز استحکام شبکه زلی افزایش یافت. افزودن PGPR به فرمولاسیون منجر به افزایش حالت پلاستیکی زل‌ها و کاهش چسبندگی آنها گردید. در مطالعه میکروسکوپی، شبکه‌ای سازمان یافته متشکل از رشته‌های اتیل سلولزی دیده شد که روغن مایع در میان آنها به دام افتاده بود. با افزایش غلظت اتیل سلولز، شبکه‌ای پیوسته از رشته‌های پلیمری شکل گرفت. با افزودن PGPR، ضخامت رشته‌های اتیل سلولز کاهش یافت و شبکه همگن و یکنواخت‌تری مشاهده شد. نتایج تفاوت معنی‌داری را بین ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌ها و روغن کنجد نشان نداد. در

* مسئول مکاتبه: sodeifazadmard@yahoo.com

بررسی‌های ماندگاری، با افزایش غلظت اتیل سلولز، اعداد پراکسید اولئوژل‌ها کاهش یافت. اعداد پراکسید و اسید تیوباریتوریک در شرایط مختلف نگهداری افزایش یافتند. اولئوژل‌های نگهداری شده در یخچال، اعداد پراکسید کمتری داشتند. تحقیقات بیشتر برای درک روند تولید محصولات ثانویه اکسیداسیون اولئوژل‌ها مورد نیاز است.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج حاصل از پژوهش حاضر، امکان تولید اولئوژل با درجه غذایی از روغن کنجد، اتیل سلولز و PGPR وجود دارد. به نظر می‌رسد این اولئوژل‌ها پتانسیل بالایی برای استفاده در فرمولاسیون چربی‌های دارای بافت و مارگارین‌ها داشته باشند و جایگزین سالمی برای انواع روغن‌های هیدروژنه محسوب می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: اتیل سلولز، اولئوژل، پلی‌گلیسرول پلی‌ریسینولات، روغن کنجد

مقدمه

استفاده از چربی‌های جامد در فرآورده‌های غذایی به دلیل خصوصیات عملکردی آن‌ها ضرورت دارد. چربی‌های جامد تولید شده با روش معمول ساختاردهی (هیدروژناسیون)، حاوی مقادیر نسبتاً زیادی از چربی‌های اشباع و ترانس هستند که برای سلامتی مضر تشخیص داده شده‌اند (۱۳). روغن‌های گیاهی در دمای اتاق مایع هستند و جایگزینی مستقیم آن‌ها در فرآورده‌های غذایی به جای چربی‌های جامد، مشکلات کیفی نظیر افزایش مهاجرت و نشت روغن، شکوفه‌زنی در شکلات (۷) و افزایش سفتی بافت فرآورده‌های گوشتی را سبب خواهد شد (۱۷).

در سال‌های اخیر، تحقیقات بسیاری در مورد ساختاردهی روغن‌های گیاهی با استفاده از عامل ژل‌کننده^۱ انجام شده است. اولئوزل‌ها کاربردهای مختلفی در صنایع غذایی و دارویی دارند (۳). مهم‌ترین این کاربردها شامل پایدارسازی امولسیون‌ها، کنترل نرخ آزادسازی افزودنی‌ها، محدود کردن مهاجرت روغن و جایگزینی مستقیم با چربی‌های غنی از اسیدهای چرب اشباع و ترانس است (۱۵ و ۸).

تولید اولئوزل با افزودن عوامل ژل‌کننده به فاز مایع و افزایش دما انجام می‌شود. عوامل ژل‌کننده از نظر سازوکار عمل به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: تشکیل شبکه‌ای از ذرات کریستالی، ایجاد شبکه فیبریلی خود جمع‌شده^۲ و تشکیل شبکه ژلی پلیمری (۳). عوامل ژل‌کننده با سازوکار تشکیل ذرات کریستالی شامل انواع موم‌ها، مونوآسیل‌گلیسریدها، سرآمیدها، مخلوط لسیتین با سایر مولکول‌های فعال سطح، اسیدها و الکل‌های چرب یا ترکیبی از آنها هستند. تشکیل شبکه سه‌بعدی در روغن‌های گیاهی از

طریق مولکول‌های کوچک خودجمع‌شونده با استفاده از مقادیر کم (حدود ۲ درصد یا کمتر) اسید ریسینولئیک، اسید ۱۲-هیدروکسی استئاریک و ترکیبی از فیتواسترول‌ها با اریزانول^۳ قابل انجام است (۳). در مورد ژل‌کننده‌های پلیمری، مشخص شده است اتیل سلولز توانایی ساختاردهی روغن‌های گیاهی را دارا می‌باشد (۱۴). عوامل ژل‌کننده غیرپلیمری موجود غالباً گران بوده و یا اولئوزل تولید شده از آنها تمامی خصوصیات لازم جهت افزوده شدن به سیستم‌های غذایی را ندارد (۲). اما اتیل سلولز از نظر تجاری در دسترس، نسبتاً ارزان و بسته به قوانین کشورهای مختلف دارای درجه غذایی یا نزدیک به آن در نظر گرفته می‌شود (۱۹).

دی و همکاران (۶) و نیز لاردو و همکاران (۱۱) نخستین بار از اتیل سلولز در تولید اولئوزل از روغن‌های گیاهی استفاده کردند. براساس گزارش آن‌ها خصوصیات اولئوزل اتیل سلولز تحت تأثیر ساختار و فرمولاسیون ترکیبات تشکیل‌دهنده آن قرار می‌گیرد و پارامترهای ویسکوالاستیک اولئوزل‌ها با وزن مولکولی پلیمر، غلظت پلیمر، ساختار سورفکتانت و ترکیب روغن مرتبط است. داویدوویچ و همکاران (۵) در بررسی اثر انواع سورفکتانت بر خصوصیات مکانیکی و ساختار اولئوزل‌های اتیل سلولزی به نقش گروه سر^۴ سورفکتانت‌ها در برهم‌کنش‌های پلیمر-سورفکتانت پی‌بردند. مشخص شده است 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 (۴).

3. Oryzanol
4. Head group

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

در این مقاله با توجه به نقش مؤثر محصولات چرب دارای بافت در فرمولاسیون‌های مواد غذایی، به ارزیابی ساختار میکروسکوپی و ماندگاری اولئوژل‌های تولید شده از روغن کنجد با استفاده از اتیل سلولز و PGPR، در شرایط دمای اتاق و یخچال پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه: روغن مایع کنجد دانسیس، تولید شرکت صنایع غذایی نشاط‌آور یزد، در بطری‌های یک لیتری با جدیدترین تاریخ مصرف از بازار خریداری شد و به عنوان ماده اولیه برای تهیه اولئوژل مورد استفاده قرار گرفت. به عنوان ساختاردهنده از اتیل سلولز با ویسکوزیته ۴۶ سانتی‌پواز^۵ (۵٪ در تولوئن/ اتانول، ۴۸٪ اتوکسیل) ساخت شرکت سیگما - آلدریچ استفاده شد. پلی‌گلیسرول پلی‌ریسینولات (شرکت Danisco دانمارک) به عنوان سورفکتانت مورد استفاده قرار گرفت. استانداردهای متیل استر اسیدهای چرب، آنتی‌اکسیدان TBHQ^۶ و نیز اسید تیوباریتوریک از شرکت سیگما - آلدریچ خریداری شدند. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شدند.

تهیه نمونه‌های اولئوژل: اولئوژل‌ها با استفاده از روش زتل و همکاران (۲۰)، با اندکی تغییرات در مقدار ۱۰ گرم تهیه شدند. پس از توزین مواد با نسبت مندرج در جدول ۱ درون بشر ۵۰ میلی‌لیتری، بشر بر روی گرم‌کن - همزن مغناطیسی با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. نمونه‌ها تا رسیدن به شفافیت کامل حرارت داده شدند. اعمال حرارت برای رسیدن به دمای انتقال شیشه‌ای اتیل سلولز و حل شدن آن در روغن بود. پس از

شفاف شدن، ژل‌های آماده شده به ظروف شیشه‌ای تیره‌رنگ دردار منتقل شدند و در دمای محیط سرد شدند. شیشه‌های محتوی ژل درون کابینت آزمایشگاه در دمای اتاق و نیز در یخچال به مدت ۶۰ روز نگهداری شدند تا آزمون‌های عدد پراکسید و عدد اسید تیوباریتوریک روی آنها انجام شود. به تمامی نمونه‌های اولئوژل به میزان ۰/۰۱ درصد آنتی‌اکسیدان TBHQ افزوده شد. نمونه‌های S₁، S₂ و S₃ با استفاده از مخلوط روغن و اتیل سلولز تهیه شد. در نمونه‌های اولئوژل S₄، S₅ و S₆ از PGPR به عنوان سورفکتانت استفاده گردید. بر اساس نتایج تحقیقات مارانگونی (۲۰۱۱) نسبت بهینه اتیل سلولز به PGPR، ۳ به ۱ انتخاب شد (۱۲).

تعیین عدد پراکسید و عدد اسید تیوباریتوریک: عدد پراکسید به روش یدومتری بر طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۴۱۷۹ و عدد اسید تیوباریتوریک بر طبق استاندارد ملی شماره ۱۰۴۹۴ اندازه‌گیری شد (۱۰ و ۹). طیف‌سنج نوری^۷ فرابنفش - مرئی به کار گرفته شده در آزمون عدد اسید تیوباریتوریک، نوع Varian و مدل Cary 100 ساخت کشور هلند بود.

آماده‌سازی متیل استر اسیدهای چرب: برای آماده‌سازی متیل استر اسیدهای چرب، ابتدا از اولئوژل‌ها معادل ۱۰ میلی‌گرم روغن توزین و در ۰/۵ میلی‌لیتر هگزان در لوله آزمایش حل شد. پس از آن، ۲ میلی‌لیتر NaOH ۰/۰۱ مولار متانولی به آن افزوده شد. لوله آزمایش حاوی مواد مذکور، در حمام آب ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه نگهداری شد. سپس ۳ میلی‌لیتر معرف BF₃ اضافه و ۱۰ دقیقه دیگر نیز در حمام آب ۶۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. بعد از انجام واکنش، لوله آزمایش تحت جریان آب سرد قرار داده شده و به آن ۲ میلی‌لیتر محلول نمک کلرید سدیم ۲۰ درصد و ۱ میلی‌لیتر هگزان اضافه

5. Centipoise (cp)

6. Tertiary Butylhydroquinone

7. Spectrophotometer

شد. پس از این مرحله، مخلوط حاصل سانتریفیوژ و لایه هگزان حاوی متیل استر اسیدهای چرب برای تزریق به دستگاه گازکروماتوگراف جداسازی گردید (۱).

جدول ۱- فرمولاسیون‌های استفاده شده در این پژوهش

Table 1. Formulations used in this study

| شماره تیمارها No. of Treatment | کد نمونه Sample Code | Canola oil | Formulations (% w/w) فرمولاسیون‌ها Ethylcellulose | PGPR |
|-----------------------------------|-------------------------|------------|---------------------------------------------------------|------|
| 1 | S ₁ | 90 | 10 | 0 |
| 2 | S ₂ | 85 | 15 | 0 |
| 3 | S ₃ | 80 | 20 | 0 |
| 4 | S ₄ | 90 | 7.5 | 2.5 |
| 5 | S ₅ | 85 | 11.25 | 3.75 |
| 6 | S ₆ | 80 | 15 | 5 |

Dualscope مجهز به نرم‌افزار DME-SPM با قدرت تفکیک در حد نانومتر مورد بررسی قرار گرفتند.

تجزیه و تحلیل آماری

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

نتایج و بحث

ارزیابی وضعیت ظاهری اولئوزل‌ها: دما، یکنواختی شرایط حرارت‌دهی، سرعت همزدن، غلظت اتیل سلولز و اضافه کردن PGPR به‌عنوان سورفکتانت، در وضعیت ژل نهایی تشکیل شده کاملاً موثر بودند. مسئله تنظیم دما اهمیت ویژه داشت. افزایش دما تا بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای اتیل سلولز (حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) صورت گرفت، در کمتر از آن حل شدن اتیل سلولز در روغن به‌صورت کامل انجام نشد و در اولئوزل تولید شده ذرات حل نشده کاملاً حس شدند. در دماهای بالاتر نیز خطر تجزیه اتیل سلولز و PGPR وجود داشت. مرحله کاهش دمای محصول

شرایط کار با دستگاه کروماتوگرافی گازی: به‌منظور تجزیه و تحلیل 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 میلی‌متر و با ضخامت فاز ساکن ۰/۲ میکرومتر استفاده شد. دمای ستون ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، دمای دریچه تزریق ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد، دمای آشکارساز ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت گاز حامل (نیتروژن) ۰/۶ ml min⁻¹ و روش تزریق به‌صورت اسپلیت بود.

بررسی ساختار میکروسکوپی ژل‌ها: ساختار میکروسکوپی ژل‌ها با میکروسکوپ نیروی اتمی^۸ و با روش زتل و همکاران (۲۰۱۴) مورد سنجش قرار گرفت (۱۸). 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 داده‌شده با ژل، به مدت ۲۴ ساعت در ظرفی حاوی ایزوبوتانول 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

8. Atomic Force Microscope (AFM)

تولید شده نیز از اهمیت زیادی برخوردار بود. مناسب‌ترین شیوه برای سرد کردن ژل‌ها، سرد شدن تدریجی در دمای اتاق بود. چرا که ساختار ژل در دمای اتاق شکل می‌گیرد (۴). افزایش نرخ سرد کردن با استفاده از حمام یخ، استحکام ژل‌ها را با مشکل مواجه کرد. در واقع برای تشکیل و توسعه پیوندهای هیدروژنی فرصت کافی مورد نیاز است تا زمان مورد نیاز برای تکمیل برهم‌کنش‌های بین مواد تشکیل دهنده ژل‌ها تامین گردد (۴).

در بررسی وضعیت ظاهری اولئوژل‌های تولید شده، با افزایش غلظت اتیل سلولز از ۱۰ به ۱۵ و ۲۰ درصد، افزایش استحکام و سفت‌تر شدن اولئوژل‌ها کاملاً مشهود بود. این یافته با نتایج گزارش زتل و همکاران (۲۰) و داویدویچ و همکاران (۳) مطابقت داشت. به نحوی که در مورد اولئوژل S₃ با ۲۰ درصد اتیل سلولز، اندکی پس از اتمام حرارت‌دهی، اولئوژل تولید شده در دمای محیط به حالت کاملاً جامد درآمد.

افزودن PGPR، به یکنواخت‌تر شدن و حالت پلاستیکی بافت ژل‌ها و کاهش چسبندگی آنها کمک کرد ولی ژل‌ها همچنان پایدار بودند (۵). در حقیقت، تعادل بین برهم‌کنش‌های پلیمر-روغن و پلیمر-پلیمر در ساختار شبکه‌ای ژل نقش اساسی ایفا می‌کند (۴). در اولئوژل‌های حاوی PGPR، این ماده نیز در برهم‌کنش‌ها شرکت دارد.

ارزیابی ساختار میکروسکوپی اولئوژل‌ها: در تصاویر فاز مربوط به میکروسکوپ نیروی اتمی با بزرگنمایی ۲۲۵۰ برابر (شکل ۱)، نحوه سازمان یافتن شبکه اتیل سلولز درون اولئوژل‌ها به وضوح نشان داده شده است. با وجود آن که در این شیوه تنها سطح اولئوژل مشاهده می‌شود اعتقاد بر این است که چنین شبکه‌ای درون ژل هم وجود دارد (۱۸). در شکل‌های ۱a و ۱b به ترتیب تصاویر فاز دو و سه‌بعدی میکروسکوپ

نیروی اتمی از اولئوژل S₁ (۱۰ درصد اتیل سلولز) نشان داده شده است. مناطق دایره‌ای روشن‌تر، دسته‌های شکل‌یافته از رشته‌های اتیل سلولز را نشان می‌دهد که توسط نقاط اتصالی ناشی از پیوندهای هیدروژنی مجتمع شده‌اند و با شبکه پلیمری تشکیل شده، روغن مایع را تثبیت نمودند. در لابه‌لای این دسته‌ها و نیز درون آنها، ذرات روغن و بعضاً رشته‌های اتیل سلولز به دام افتاده‌اند. با افزایش غلظت اتیل سلولز، همان‌طور که در تصاویر فاز دو و سه بعدی اولئوژل S₃ (۲۰ درصد اتیل سلولز) در شکل‌های ۱d و ۱c نمایان است، این شبکه پلیمری توسعه یافته و شبکه نسبتاً یکنواخت و پیوسته‌ای از اتیل سلولز و روغن تشکیل شد. افزودن سورفکتانت PGPR، شبکه پلیمری را تحت تاثیر قرار داد. در شکل‌های ۱f و ۱e تصاویر فاز دو و سه‌بعدی اولئوژل S₄ (۱۰ درصد مخلوط اتیل سلولز و PGPR، ۱:۳) نشان داده شده است. در این تصاویر توزیع یکنواخت و پیوسته‌ای از شبکه اتیل سلولز مشاهده شد. بر طبق نتایج داویدویچ و همکاران (۲۰۱۵)، افزایش سورفکتانت به اولئوژل‌های اتیل سلولز، به دلیل برهم‌کنش‌های پلیمر - سورفکتانت، منجر به افزایش استحکام ژل گردید (۵). احتمالاً در این مورد نیز PGPR در برهم‌کنش با پلیمر شرکت کرده، مانع پیوستن و ضخیم‌تر شدن رشته‌های پلیمر و سازماندهی آنها به شکل دسته‌هایی از رشته‌های پلیمری گردید. در واقع، پس از به تعادل رسیدن برهم‌کنش‌های سه ماده تشکیل دهنده شبکه ژلی، با کاهش احتمالی برهم‌کنش‌های پلیمر - پلیمر، اندازه ضخامت رشته‌های اتیل سلولز و گلوبول‌های روغن کاهش یافت. در نهایت، شبکه پلیمری ظریف، یکنواخت و پیوسته‌ای تشکیل شد که بین آنها روغن مایع به دام افتاده بود. بررسی ظاهری وضعیت ژل‌ها نیز با بررسی ساختار میکروسکوپی آنها مطابقت داشت. البته، مطالعه خصوصیات مکانیکی و رئولوژی

اولیه اکسیداسیون سریعتر تجزیه شده و مقدار بیشتری از محصولات ثانویه اکسیداسیون تولید کردند که نیاز به بررسی و مطالعه بیشتر دارد.

در تحقیقات توتوساس و همکاران (۲۰۱۶) نیز اولئوژل‌های تولید شده با روغن سویا با غلظت‌های بیشتر اتیل سلولوز، نسبت به اکسید شدن پایداری بیشتر و تندی^{۱۱} کمتری نشان دادند (۱۶) با افزودن PGPR به‌عنوان سورفکتانت، اعداد پراکسید در غالب موارد تفاوت معنی‌دار نشان نداد.

عدد اسید تیوباریتوریک اولئوژل‌ها در مدت زمان نگهداری: در جدول ۳ نتایج عدد اسید تیوباریتوریک نمونه‌های اولئوژل نشان داده شده است. تجزیه میانگین داده‌ها وجود اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های اولئوژل را در طی مدت نگهداری در سطح ۱ درصد نشان داد. نتایج اسید تیوباریتوریک در طی مدت زمان ۶۰ روز در هر دو شرایط یخچال و محیط افزایش اندکی نشان داد. به‌منظور درک بیشتر ماهیت واکنش‌های اکسایش ثانویه در شرایط این آزمون و تأثیر برهم‌کنش‌های احتمالی مواد تشکیل‌دهنده ژل‌ها در این امر، انجام آزمون‌های تکمیلی در این زمینه جهت نتیجه‌گیری کلی ضرورت دارد.

ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌ها: ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد و اولئوژل‌های آن در جدول ۴ ارائه شده است. ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌ها اختلاف معنی‌داری با روغن کنجد مورد استفاده برای تهیه ژل‌ها نداشت. 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 (۱۵).

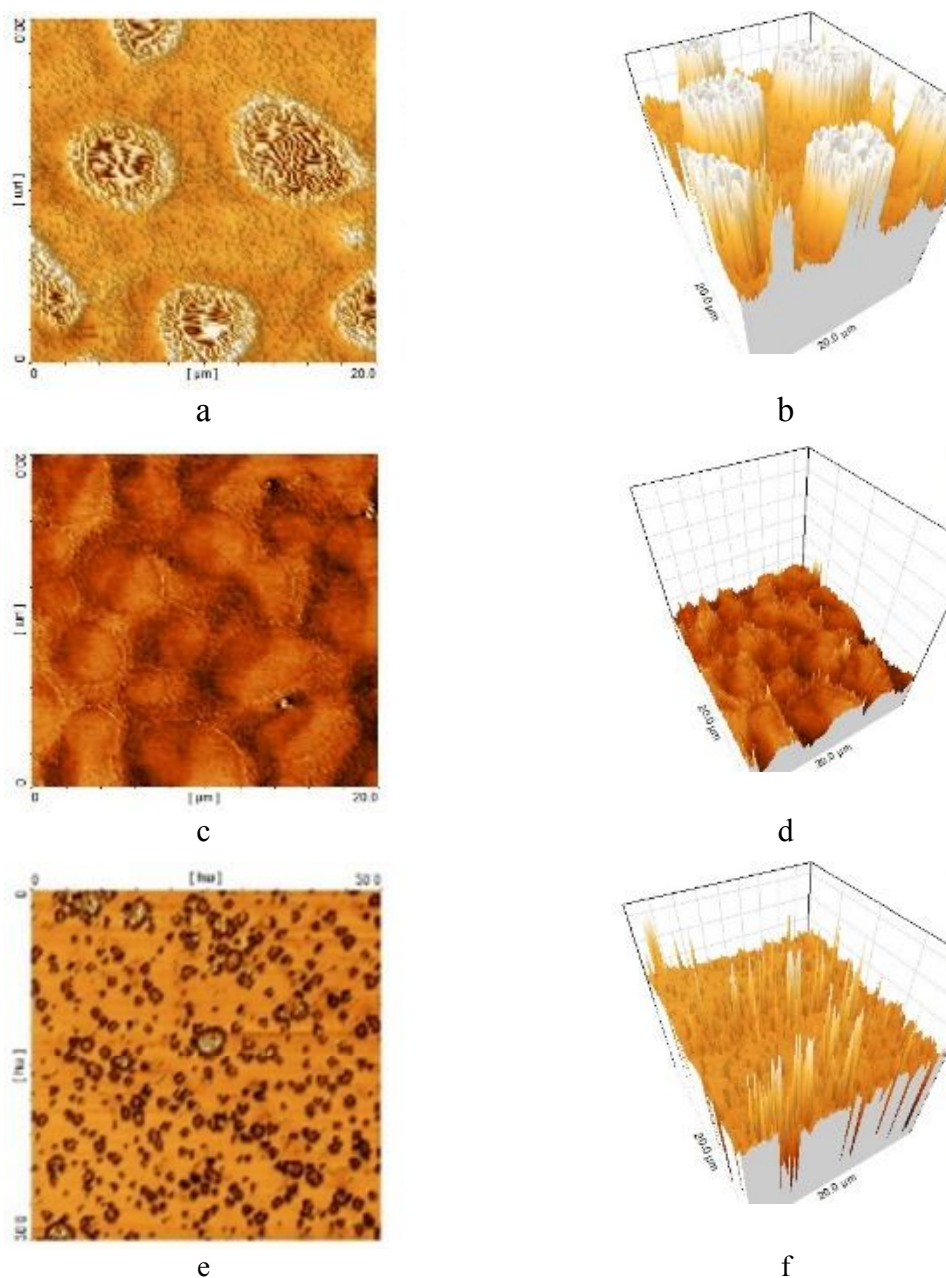
ژل‌ها، برای تکمیل نتایج و تصمیم‌گیری در مورد استحکام اولئوژل نهایی الزامی است. زتل و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه ساختار میکروسکوپی اولئوژل‌های اتیل سلولوز و روغن کلزا، با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و نیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام‌داده^۹ به نتایج مشابهی دست یافتند. با افزایش غلظت پلیمر از ۱۰ به ۱۴ درصد، کاهش خطی در میانگین قطر ذرات مشاهده شد (۵) طبق گزارش آنها، افزودن سورفکتانت SMS^۱، 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 سلولوز، روغن و سورفکتانت بر استحکام مکانیکی اولئوژل‌ها موثر هستند (۵).

عدد پراکسید اولئوژل‌ها پس از تولید و در مدت زمان نگهداری: پراکسیدها محصولات اولیه اکسایش مواد چرب هستند از این رو اندازه‌گیری عدد پراکسید یکی از شاخص‌های مهم در ارزیابی کیفی و همچنین پیش‌بینی پایداری روغن‌ها و چربی‌های خوراکی است. تغییرات اعداد پراکسید در طی مدت زمان نگهداری روند صعودی داشت اما شیب افزایش آنها در شرایط یخچال بسیار ملایم‌تر از دمای اتاق بود (جدول ۲). پس از تولید، بیشترین مقدار عدد پراکسید را نمونه‌های S₄ و S₅ دارا بودند. کمترین مقدار پراکسید نیز مربوط به نمونه‌های S₃ و S₆ بود. با افزایش غلظت اتیل سلولوز، عدد پراکسید اولئوژل‌ها در غالب موارد کاهش یافت. این امر می‌تواند به‌دلیل محصور شدن روغن در بین شبکه اتیل سلولوز و دسترسی کمتر آن به اکسیژن باشد. از سوی دیگر تیمارهای ذکر شده دارای بیشترین عدد اسید تیوباریتوریک هستند. بنابراین، احتمالاً محصولات

9. Cryo-Scanning Electron Microscope (Cryo-SEM)

10. Sorbitan Monostearate

11. Rancidity



شکل ۱ - تصاویر فاز دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از اولئوژل‌های روغن کنجد

۱a و ۱b: به ترتیب تصاویر فاز دو و سه بعدی اولئوژل S₁ (۱۰ درصد اتیل سلولوز و ۹۰ درصد روغن کنجد)؛ ۱c و ۱d: به ترتیب تصاویر فاز دو و سه بعدی اولئوژل S₃ (۲۰ درصد اتیل سلولوز و ۸۰ درصد روغن کنجد)؛ ۱e و ۱f: به ترتیب تصاویر فاز دو و سه بعدی اولئوژل S₄ (۱۰ درصد مخلوط اتیل سلولوز و PGPR، ۳:۱ و ۹۰ درصد روغن کنجد)

Figure 1. Phase AFM images of oleogels made of sesame oil
 1a and 1b: 2D and 3D phase image of S₁ (10% ethylcellulose, 90% oil); 1c and 1d: 2D and 3D phase image of S₃ (20% ethylcellulose, 80% oil); 1e and 1f: 2D and 3D phase image of S₄ (10% mixture of ethylcellulose and PGPR, 3:1), respectively.

جدول ۲- اعداد پراکسید اولئوژل‌ها پس از تولید و در شرایط مختلف نگهداری

Table 2. Peroxide values of oleogels during storage in different storage conditions

| Sample code کد نمونه | Peroxide value (meqO ₂ kg ⁻¹ oil) | | | | |
|-------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------|---------------------|------------------|------------------|
| | After production | | Ambient temperature | | یخچال |
| | پس از تولید | | دمای اتاق | | Refrigerator |
| | Day 0 روز صفر | Day 30 روز ۳۰ | Day 60 روز ۶۰ | Day 30 روز ۳۰ | Day 60 روز ۶۰ |
| S ₁ | 1.8 ^a | 4.7 ^a | 5.8 ^{ab} | 3.5 ^a | 4.3 ^a |
| S ₂ | 1.6 ^a | 2.4 ^{bc} | 5.1 ^c | 1.5 ^b | 3.3 ^b |
| S ₃ | 0.8 ^b | 1.7 ^c | 3.7 ^d | 1.0 ^c | 1.8 ^c |
| S ₄ | 1.9 ^a | 5.3 ^a | 6.3 ^a | 3.7 ^a | 4.5 ^a |
| S ₅ | 1.9 ^a | 2.5 ^b | 5.6 ^{bc} | 1.5 ^b | 3.7 ^b |
| S ₆ | 1.1 ^b | 1.9 ^{bc} | 3.0 ^e | 1.1 ^c | 1.8 ^c |

S₁ و S₂ و S₃: به ترتیب اولئوژل‌های دارای ۹۰، ۸۵ و ۸۰ درصد روغن کنجد و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد اتیل سلولوز؛ S₄، S₅ و S₆: به ترتیب اولئوژل‌های دارای ۹۰ و ۸۵ و ۸۰ درصد روغن کنجد و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد مخلوط اتیل سلولوز و PGPR به نسبت ۳ به ۱.

S₁, S₂ and S₃: Oleogels containing 90, 85 and 80% sesame oil, 10, 15 and 20% ethylcellulose; S₄, S₅ and S₆: Oleogels containing 90, 85 and 80% sesame oil, 10, 15 and 20% mixture of ethylcellulose and PGPR, 3:1.

جدول ۳- اعداد اسید تیوباربتوریک اولئوژل‌ها پس از تولید و در شرایط مختلف نگهداری

Table 3. Thiobarbituric acid values of oleogels over storage in different storage conditions

| Sample code کد نمونه | Thiobarbituric acid value | | | | |
|-------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | After production | | Ambient temperature | | یخچال |
| | پس از تولید | | دمای اتاق | | Refrigerator |
| | Day 0 روز صفر | Day 30 روز ۳۰ | Day 60 روز ۶۰ | Day 30 روز ۳۰ | Day 60 روز ۶۰ |
| S ₁ | 0.012 ^a | 0.022 ^a | 0.035 ^a | 0.017 ^b | 0.014 ^b |
| S ₂ | 0.012 ^a | 0.004 ^b | 0.015 ^c | 0.013 ^c | 0.025 ^a |
| S ₃ | 0.001 ^b | 0.007 ^b | 0.017 ^c | 0.010 ^d | 0.027 ^a |
| S ₄ | 0.004 ^b | 0.021 ^a | 0.010 ^c | 0.015 ^c | 0.016 ^b |
| S ₅ | 0.005 ^b | 0.021 ^a | 0.012 ^d | 0.020 ^a | 0.008 ^d |
| S ₆ | 0.005 ^b | 0.004 ^b | 0.020 ^b | 0.020 ^{ab} | 0.011 ^c |

S₁ و S₂ و S₃: به ترتیب اولئوژل‌های دارای ۹۰، ۸۵ و ۸۰ درصد روغن کنجد و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد اتیل سلولوز؛ S₄، S₅ و S₆: به ترتیب اولئوژل‌های دارای ۹۰ و ۸۵ و ۸۰ درصد روغن کنجد و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد مخلوط اتیل سلولوز و PGPR به نسبت ۳ به ۱.

S₁, S₂ and S₃: Oleogels containing 90, 85 and 80% sesame oil, 10, 15 and 20% ethylcellulose; S₄, S₅ and S₆: Oleogels containing 90, 85 and 80% sesame oil, 10, 15 and 20% mixture of ethylcellulose and PGPR, 3:1.

جدول ۴- ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل‌های تهیه شده

Table 4. Fatty acid profile of prepared oleogels

| Sample Code کد نمونه | Fatty acids (%) درصد اسیدهای چرب | | | | | مجموع اسیدهای چرب اشباع | مجموع اسیدهای چرب غیر اشباع |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| | 16:0 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 | Total SFA* | Total USFA* |
| | اسیدپالمیتیک | اسیداستئاریک | اسید اولئیک | اسید لینولئیک | اسید لینولئیک | | |
| S ₁ | 8.51 ^a | 3.34 ^a | 34.78 ^a | 52.65 ^a | 0.72 ^a | 11.85 ^a | 88.15 ^a |
| S ₂ | 8.52 ^a | 3.45 ^a | 34.35 ^a | 53.04 ^a | 0.64 ^a | 11.97 ^a | 88.03 ^a |
| S ₃ | 8.82 ^a | 3.53 ^a | 33.92 ^a | 53.35 ^a | 0.37 ^a | 12.35 ^a | 87.64 ^a |
| S ₄ | 8.58 ^a | 3.48 ^a | 34.78 ^a | 52.67 ^a | 0.49 ^a | 12.06 ^a | 87.94 ^a |
| S ₅ | 8.45 ^a | 3.66 ^a | 34.44 ^a | 52.84 ^a | 0.62 ^a | 12.11 ^a | 87.90 ^a |
| S ₆ | 8.42 ^a | 3.52 ^a | 34.30 ^a | 53.15 ^a | 0.60 ^a | 11.94 ^a | 88.05 ^a |
| Sesame oil | 8.70 ^a | 3.17 ^a | 32.97 ^a | 54.70 ^a | 0.50 ^a | 11.87 ^a | 88.17 ^a |

S₁ و S₂ و S₃: به ترتیب اولئوژل‌های دارای ۹۰، ۸۵ و ۸۰ درصد روغن کنجد و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد اتیل سلولوز؛ S₄، S₅ و S₆: به ترتیب اولئوژل‌های دارای ۹۰ و ۸۵ و ۸۰ درصد روغن کنجد و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد مخلوط اتیل سلولوز و PGPR به نسبت ۳ به ۱.

S₁, S₂ and S₃: Oleogels containing 90, 85 and 80% sesame oil, 10, 15 and 20% ethylcellulose; S₄, S₅ and S₆: Oleogels containing 90, 85 and 80% sesame oil, 10, 15 and 20% mixture of ethylcellulose and PGPR, 3:1.

*SFA and USFA: Saturated fatty acids and unsaturated fatty acids

نتیجه‌گیری کلی

افزایش عدد پراکسید مشاهده شد ولی شیب افزایش عدد پراکسید در شرایط یخچال کمتر بود. عدد اسید تیوباریتوریک نیز در طی مدت نگهداری در غالب موارد افزایش کمی نشان داد. به‌طور کلی، با افزایش غلظت اتیل سلولز در بیشتر موارد پایداری اکسایشی اولئوژل‌ها افزایش یافت. از اولئوژل‌های تولید شده می‌توان در فرمولاسیون چربی‌های بافت‌دار و همچنین مارگارین‌ها استفاده نمود. انجام مطالعات تکمیلی روی خواص مکانیکی و رفتار رئولوژی اولئوژل‌ها، بهینه‌سازی روش تولید، مقایسه نقش انواع روغن و سورفکتانت و نیز بررسی قابلیت استفاده از اولئوژل‌ها در ترکیبات غذایی مختلف ضرورت دارد.

نتایج این تحقیق نشان داد امکان تولید اولئوژل پایدار و خوراکی از روغن کنجد با استفاده از اتیل سلولز و نیز مخلوط اتیل سلولز و PGPR وجود دارد. تصاویر فاز میکروسکوپ نیروی اتمی، وجود شبکه اتیل سلولزی را نشان داد که دربرگیرنده روغن مایع بود. با افزایش غلظت اتیل سلولز، شبکه پلیمری پیوسته و فشرده‌تر شد. با افزایش PGPR، ضخامت رشته‌های اتیل سلولز کاهش یافت و شبکه ژلی ظریف، همگن و پیوسته‌ای پدید آمد. ترکیب اسیدهای چرب اولئوژل نسبت به روغن کنجد اختلاف معنی‌دار نشان نداد. در غالب اولئوژل‌های تولید شده در طی ۶۰ روز نگهداری در شرایط دمای اتاق و یخچال،

منابع

1. Azadmard-Damirchi, S. 2012. Food chemistry and analysis. Amidi Publications, Tabriz, 475p. (In Persian)
2. Bot, A., and Floter, E. 2011. Edible oil oleogels based on self-assembled, β -sitosterol and of γ -oryzanol tubules. P 49-80, In A.G. Marangoni and N. Garti (eds), Edible oleogels. AOCS Press, Urbana.
3. Co, E.D., and Marangoni, A.G. 2012. Organogels: an alternative edible oil-structuring method. J. Am. Oil Chem. Soc. 89: 749-780.
4. Davidovich-Pinhas, M., Barbut, S., and Marangoni, A.G. 2015. The gelation of oil using ethylcellulose. Carbohydrate polymers. 117: 869-878.
5. Davidovich-Pinhas, M., Barbut, S., and Marangoni, A.G. 2015. The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties. Carbohydrate Polymers. 127: 355-362.
6. Dey, T., Kim, D., and Marangoni, A.G. 2011. Ethyl cellulose oleogels. P 295-311. In: A.G. Marangoni and N. Garti (eds), Edible oleogels: structure and health implications, AOCS Press, Urbana.
7. Gravelle, A.J., Barbut, S., and Marangoni A.G. 2012. Ethylcellulose oleogels: manufacturing considerations and effects of oil oxidation. Food Res Int. 48: 578-583.
8. Hughes, N.E., Marangoni, A.G., Wright, A.J., Rogers, M.A., and Rush, J.W.E. 2009. Potential food applications of edible oil organogels. Trends Food Sci. Technol. 20(10): 470-480.
9. ISIRI, Plant and animal oils and fats, Determination of 2-Thiobarbitoric acid value-direct method, Iranian National Standard No. 10494, the first edition, 2008.
10. 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.
11. Laredo, T., Barbut, S., and Marangoni A.G. 2011. Molecular interactions of polymer oleogelation. Soft Matter. 7: 2734-2743.
12. Marangoni, A.G. 2010. Polymer gelation of oils. Patent WO 2010143066 A1.
13. Menisk, R.P., Zock, P.L., Kester, A.D.M., and Katan, M.B. 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.
14. Patel, A.R., Schatteman, 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.
15. Sortz, T.A., Zetzi, A.K., Barbut, S., Cattaruzza, A. and Marangoni A.G. 2012. Edible oleogels in food products to help maximize health benefits and improve nutritional profiles. *Lipid Technology*. 24(7): 151-154.
 16. Totosaus, A., Gonzalez-Gonzales, R., and Fragoso M., 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.revistas.csic.es>.
 17. Youssef, M.K., and Barbut, S. 2009. Effects of protein level and fat/oil on emulsion stability, texture, microstructure and color of meat batters. *Meat Science*. 82: 2. 228-233.
 18. Zetzi, A.K., Gravelle, A.J., Kurylowicz, M., Dutcher, J., Barbut, S., and Marangoni A.G. 2014. Microstructure of ethyl cellulose oleogels and its relationship to mechanical properties. *Food Structure*. 2: 27-40.
 19. Zetzi, A.K., and Marangoni, A.G. 2014. Structured emulsions and edible oleogels as solutions to trans-fat. In D.R Kodali (ed), *Trans fat solutions*, AOCS Press, Urbana. <https://aocs.personifycloud.com>.
 20. Zetzi, A.K., Marangoni, A.G., and S, Barbut. 2012. Mechanical properties of ethylcellulose oleogel and their potential for saturated fat reduction in frankfurters. *Food Funct*. 3(3): 327-337.

Effect of ethylcellulose and polyglycerol polyricinoleate concentration on microstructure and oxidative stability of sesame oil oleogel

F. Shariati¹, S. Azadmard-Damirchi^{2,3*}, A.H. Shirani Rad⁴

¹Assitant Professor, Seed and Plant Improvement Research Institute (SPII), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

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

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

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

Received: 2017/12/18; Accepted: 2018/06/19

Abstract

Background and Objectives: Most of the vegetable oils are liquid in the room temperature. Investigations about novel structuring methods of liquid oils are necessary due to the need of food industry to texturized fats with plastic and semi-solid texture in ambient conditions. There are different methods to produce semi-solid fats including, hydrogenation, blending, and interesterification. The mentioned methods have some advantages or disadvantageous. In the vegetable oil industry, there is the desire to use new methods of producing texturized fats. Oleogels obtained from vegetable oils using polymer and surfactant is an alternative for common structuring ways, with the aim of reducing saturated and trans fatty acids intake through the diet.

Materials and Methods: In this study, oleogels with six different formulas were prepared. The first 3 ones were made with sesame oil (80, 85 and 90%) and ethylcellulose (10, 15 and 20%); the others were prepared with the same oil contents and the mixtures of ethylcellulose and polyglycerol polyricinoleate, 3:1. Atomic force microscopy was utilized to image the microstructure of the oleogels. Fatty acid profile of prepared gels was determined by gas chromatography. The oleogels were stored at different conditions (ambient temperature and refrigerator). Their peroxide and thiobarbituric acid values were determined after production and every 30 days during 2 months storage.

Results: The investigation of apparent properties showed that by the increase in ethylcellulose concentration, the strength of gel network was increased. PGPR addition to formulations resulted in increased plasticity and decreased the stickiness of the gels. Microscopic images showed an organized network of ethylcellulose strands which trapped liquid oil. As ethylcellulose concentration increased, continuous network of polymer strands was formed. A decrease in thickness of ethylcellulose strands was observed upon PGPR addition and more homogenous and uniform gel network was formed. Results showed no significant differences between the fatty acid profile of sesame oil and its oleogels. In shelf life studies, by increasing concentration of ethyl cellulose, peroxide values of prepared oleogels tended to decrease. Peroxide and thiobarbituric acid values of the oleogels were increased during storage conditions. The oleogels in the refrigerator had lower peroxide values. Further research is needed to understand secondary oxidation process of the oleogels.

*Corresponding Author: sodeifazadmard@yahoo.com

Conclusion: As a general result, it is possible to produce food-grade oleogels from sesame oil, ethylcellulose, and PGPR. It seems such gels have a great potential to use in the formulation of texturized fats and margarines and they are healthy alternatives for various types of hydrogenated oils.

Keywords: Ethylcellulose, Oleogel, Polyglycerol polyricinoleate, Sesame oil

