

# اثر اینتراستریفیکاسیون شیمیایی بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی مخلوط های پالم استئارین / روغن کانولا

محمد آشفته<sup>a</sup>، مهرداد قوامی<sup>b\*</sup>، مریم قراچورلو<sup>c</sup>

<sup>a</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>b</sup> استاد گروه علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>c</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۰۹

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۹/۱۳

## چکیده

**مقدمه:** به دلیل اثرات سوء اسیدهای چرب ترانس تولید شده در اثر هیدروژناسیون بر سلامت، تقاضا برای محصولات چرب بدون ترانس به سرعت در حال افزایش است. فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی از اصلی ترین تکنیک های مورد استفاده در جریان تولید محصولات چرب بدون ترانس است. در این مطالعه با هدف تولید چربی های شکل پذیر بدون ترانس، فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی مخلوط های پالم استئارین/روغن کانولا و بررسی ویژگی های فیزیکوشیمیایی آن ها انجام شد.

**مواد و روش ها:** مخلوط های دوتایی پالم استئارین/روغن کانولا با نسبت های ۹۰/۱۰، ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰، ۶۰/۴۰ و ۵۰/۵۰ (وزنی/وزنی) به وسیله متوکسید سدیم اینتراستریفیه شدند. تغییرات ایجاد شده در ترکیب اسیدهای چرب، نسبت اسیدهای چرب متصل در موقعیت ۲، مقدار اسیدهای چرب آزاد، عدد پراکسید، دوره اکسیداسیون کند در دمای ۱۲۰ °C (IP<sub>120</sub>)، نقطه ذوب لغزشی (SMP) و محتوای چربی جامد (SFC) مخلوط ها قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته ها:** مطالعه ترکیب اسیدهای چرب قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون نشان داد که این فرآیند بر روی ساختار شیمیایی اسیدهای چرب و مقدار اسیدهای چرب ترانس تاثیر ندارد. تمامی مخلوط ها بدون ترانس و حاوی مقدار بالایی از اسیدهای چرب ضروری بودند. مطالعه آرایش اسیدهای چرب در موقعیت ۲ تری آسیل گلیسرول ها نشان داد که تعادل تصادفی بعد از ۶۰ دقیقه از فرآیند اینتراستریفیکاسیون حاصل می گردد. اینتراستریفیکاسیون منجر به اصلاح خصوصیات ذوبی مخلوط های چرب از طریق کاهش SMP و SFC شد.

**نتیجه گیری:** اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به شکل موثری منجر به اصلاح ویژگی های ذوبی مخلوط های پالم استئارین/روغن کانولا از طریق کاهش SMP و SFC آن ها شد. مخلوط های اینتراستریفیه شده ۹۰/۱۰ جهت تولید مارگارین سیال، ۸۰/۲۰ و ۷۰/۳۰ به منظور ساخت مارگارین ظرفی نرم، ۶۰/۴۰ و ۷۰/۳۰ برای تولید واناسپاتی ایرانی و ۵۰/۵۰ جهت تولید چربی فرمولاسیون بستنی ویژگی های مناسبی را نشان می دهند.

**واژه های کلیدی:** اینتراستریفیکاسیون شیمیایی، پالم استئارین، چربی های بدون ترانس، روغن کانولا، ویژگی های فیزیکوشیمیایی

## مقدمه

یکی از اصلی ترین چالش های امروزه علم تغذیه و صنایع غذایی کاهش و حذف اسیدهای چرب ترانس<sup>۱</sup> در فرمولاسیون های مختلف غذایی می باشد. اسیدهای چرب دارای ایزومر ترانس به شکل عمده در طی فرآیند هیدروژناسیون نسبی روغن ها ایجاد می گردد. اسیدهای چرب ترانس منجر به افزایش نسبت لیپوپروتئین کم (کلسترول بد) به لیپوپروتئین پرچگال<sup>۳</sup> (کلسترول خوب) در پلاسمای خون شده و از این طریق خطر ابتلا به بیماری های قلبی و گرفتگی عروق خونی قلب را به شدت افزایش می دهد. همچنین این ترکیبات باعث افزایش خطر ابتلا به انواع آلرژی ها و سرطان ها در انسان می شوند (Willett *et al.*, 2005). از این رو با افزایش شواهد مربوط به اثرات سوء اسیدهای چرب ترانس بر سلامت انسان مانند افزایش خطر ابتلا به بیماری های قلبی، تاکنون مطالعات زیادی در زمینه روغن ها و چربی های خوراکی و همچنین قوانین نظارتی بر کاهش سطح اسیدهای چرب ترانس در رژیم های غذایی متمرکز شده اند. امروزه در صنعت روغن های خوراکی اینتراستریفیکاسیون به عنوان یک روش جایگزین هیدروژناسیون در جهت بهبود خواص فیزیکی چربی ها و روغن ها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. این فرآیند به عنوان یک ابزار مناسب در ایجاد چربی های شکل پذیر مانند محصولات قنادی و انواع مارگارین ها، به حساب می آید. این فرآیند به دو نوع شیمیایی و آنزیمی انجام می گیرد. اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به دلیل هزینه های سرمایه گذاری و تولید، همچنین قیمت پایین تر کاتالیزورهای شیمیایی نسبت به اینتراستریفیکاسیون آنزیمی ترجیح داده می شود. این فرآیند به سادگی توسط تجهیزات و روش های صنعتی قابل انجام می باشد (Ahmadi and Marangoni, 2009).

روغن کانولا که در واقع حاصل از کلزای اصلاح شده (حاوی حداکثر ۲ درصد اسید اروسیک) است، حاوی سطح بسیار پایین اسید چرب اشباع (حدود ۷ درصد) و مقدار بالای اسیدهای چرب غیر اشباع شامل حدود ۶۰ درصد اسید اولئیک، ۲۱-۲۰ درصد اسید لینولئیک و حدود ۱۰ درصد اسید لینولنیک می باشد که از لحاظ نسبت اسیدهای

چرب منحصر به فرد بوده و خاصیت تغذیه ای بالایی دارد. ضمن اینکه منبع غنی از توکوفرول هاست که خاصیت آنتی اکسیدانی دارند. پالم استئارین یک بخش طبیعی سخت با نقطه ذوب بالا و ارزان، حاصل از روغن پالم است که به فرآیند هیدروژنه کردن نیاز ندارد. از این رو چه از لحاظ تغذیه ای و چه از جنبه اقتصادی نسبت به چربی های کاملاً هیدروژنه (فلیک ها) در فرآیند تولید مارگارین ها و شورتینگ ها مقبول تر است (O'Brien, 2008). استفاده از پالم استئارین به عنوان فاز سخت جهت تولید چربی های شکل پذیر بدون ترانس از نوآوری های تحقیق حاضر می باشد، چراکه تاکنون در ایران اقدام به استفاده از پالم استئارین به عنوان فاز سخت در جریان محصولات چرب نشده است. بر این اساس تولید انواع چربی های پلاستیک بدون ترانس از پالم استئارین و روغن کانولا جذاب و ارزشمند است.

طراحی محصولات با ارزش افزوده بالا و با توجه به نیاز بازار و ارزش تغذیه ای مناسب یکی از چالش های اصلی صنایع غذایی می باشد. مضرات فراوان اسیدهای چرب ترانس بر سلامت انسان که به طور عمده توسط فرآیند هیدروژناسیون تولید می شود، منجر به تعیین حداکثر میزان قابل قبول اسیدهای چرب ترانس در فرآورده های مختلف غذایی شده است. از این رو نیاز به انجام پژوهش های گوناگون در جهت کاهش میزان این ترکیبات در محصولات چرب به شدت احساس می گردد. به طور کلی در تحقیق حاضر جهت دستیابی به محصولات چرب بدون ترانس و بررسی اثرات اینتراستریفیکاسیون شیمیایی بر روغن ها و چربی ها، مخلوط های پالم استئارین / روغن کانولا با نسبت های ۹۰/۱۰، ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰، ۶۰/۴۰ و ۵۰/۵۰ (وزنی/وزنی) تحت اینتراستریفیکاسیون شیمیایی قرار گرفتند. همچنین ویژگی های فیزیکوشیمیایی نظیر، ترکیب اسیدهای چرب<sup>۴</sup>، اندیس یدی<sup>۵</sup> (IV)، محتوای اسید چرب آزاد<sup>۶</sup> (FFA)، اندیس پراکسید<sup>۷</sup> (PV)، محتوای صابون، نقطه ذوب لغزشی<sup>۸</sup> (SMP)، SFC و اندیس پایداری اکسیداتیو<sup>۹</sup> (OSI) آن ها قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون مورد بررسی شد.

<sup>1</sup> Trans Fatty Acids    <sup>2</sup> Low-Density-Lipoprotein  
<sup>5</sup> Iodine Value    <sup>6</sup> Free Fatty Acids    <sup>7</sup> Peroxide Value

<sup>3</sup> High-Density-Lipoprotein    <sup>4</sup> Fatty Acid Composition  
<sup>8</sup> Slip Melting Point    <sup>9</sup> Oxidative Stability Index

## مواد و روش ها

## - مواد

روغن کانولا و پالم استتارین (خنثی، رنگبری و بی بو شده) از شرکت روغن گیاهی کشت و صنعت گلبرگ بهاران (اشتهارد، ایران) تهیه گردید. روغن ها پس از تهیه، تا زمان استفاده در دمای یخچال نگهداری شدند. متوکسید سدیم<sup>۱</sup> از شرکت مرک<sup>۲</sup> (آلمان) خریداری شد. خاک رنگبر و خاک کمک صافی از شرکت روغن گیاهی کشت و صنعت گلبرگ بهاران تهیه گردید. سایر مواد شیمیایی با درجه کروماتوگرافی یا تجزیه‌ای از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند.

## - تهیه مخلوط روغن‌ها

تولید مخلوط‌های اولیه پالم استتارین/روغن کانولا با نسبت‌های ۹۰/۱۰، ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰، ۶۰/۴۰ و ۵۰/۵۰ (وزنی/وزنی) بر حسب نسبت مورد نظر، مقادیر صحیح از روغن‌های اولیه توزین و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۱۰°C به وسیله همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ rpm مخلوط شدند. مخلوط‌های حاصل جهت آزمایش‌های ترکیب اسیدهای چرب، محتوای FFA، PV، محتوای صابون، SFC و SMP) مربوط به نمونه‌های اولیه (مخلوط‌های اینتراستریفیه نشده) نمونه‌گیری شد.

## - انجام فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی

حذف رطوبت مخلوط‌های روغنی در دمای ۱۱۰°C، تحت فشار مطلق ۰/۸ بار و همزدن توسط همزن مغناطیسی با دور (۳۰۰rpm) به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. پس از خشک کردن مخلوط‌ها، اینتراستریفیکاسیون (با اندکی تغییرات) به وسیله ۰/۵ درصد (وزنی/وزنی) متوکسید سدیم پودری در دمای ۹۰°C، همزنی ۳۰۰rpm و به مدت ۶۰ دقیقه صورت گرفت. واکنش با افزودن ۲ درصد (وزنی/وزنی) محلول آبی ۲۰ درصد اسید سیتریک و همزنی تحت خلاء ۰/۸ بار به مدت ۱۵ دقیقه و با دور ۳۰۰ rpm غیر فعال شد. در ادامه جهت جداسازی کاتالیست، عملیات رنگبری با افزودن ۱/۵ درصد (وزنی/وزنی) خاک رنگبر به مخلوط روغنی حرارت دادن (در ۱۱۰°C) به مدت ۱۵ دقیقه تحت خلاء و با دور ۳۰۰rpm انجام گرفت.

کاتالیست و خاک رنگبر با استفاده از قیف بوخنر و کاغذ صافی آغشته شده به کمک صافی از روغن جدا شد (جهت حذف کامل صابون، عملیات رنگبری دو بار انجام شد). از روغن صاف شده جهت انجام مراحل بعدی و بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی استفاده شد (Farmani *et al.*, 2007).

## - کنترل روند نوآرایی فرآیند اینتراستریفیکاسیون

روند انجام واکنش اینتراستریفیکاسیون اغلب با نظارت بر تغییرات ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مخلوط‌های روغنی نظیر مشاهده تغییرات حاصل بر نقطه ذوب، SFC و ترکیب تری آسید گلیسرول ها کنترل می‌گردد (O'Brien RD., 2008). از این رو به منظور کسب اطمینان از انجام واکنش اینتراستریفیکاسیون و کامل شدن نوآرایی مولکولی (در واقع جهت حصول اطمینان از به تعادل رسیدن واکنش اینتراستریفیکاسیون)، نوع و درصد اسیدهای چرب متصل در موقعیت Sn2 تری آسید گلیسرول‌ها برای هر مخلوط اندازه‌گیری خواهد شد. این کار پس از اتمام فرآیند اینتراستریفیکاسیون (۶۰ دقیقه بعد از افزودن کاتالیزور واکنش) بر اساس روش Christie (۱۹۸۷) انجام گرفت که شامل ۳ مرحله کلی زیر می باشد:

**الف) هیدرولیز تری آسید گلیسرول‌ها توسط آنزیم لیپاز اختصاصی SnI,3 و تغلیظ محصولات هیدرولیز شده:**

برای این کار ۵ میلی گرم از نمونه روغن صاف شده داخل لوله آزمایش در سمباده ای توزین و به آن ۱ میلی لیتر محلول بافر تریس<sup>۳</sup> (هیدروکسی متیل) یک مولار و ۰/۱ میلی لیتر محلول کلرید کلسیم ۲/۲ درصد اضافه شد و به مدت یک دقیقه در حمام آب ۴۰°C قرار می‌گیرد. سپس ۱ میلی‌گرم از لیپاز *Mucor miehei* با فعالیت ۱ u/mg (به آن افزوده و به مدت ۲ دقیقه به وسیله همزن برقی به شدت مخلوط می‌شود. واکنش هیدرولیز با افزودن ۱ میلی لیتر اتانول و ۱ میلی لیتر اسید کلریدریک ۶ نرمال متوقف شد. محصولات حاصل از هیدرولیز سه بار توسط مخلوط کلروفرم و متانول (۲:۱ حجمی/حجمی) استخراج و دو مرتبه و هر مرتبه با ۵ میلی لیتر آب مقطر شسته و به کمک سولفات سدیم انیدر خشک گردید. سپس محلول

<sup>۱</sup> Sodium Methoxide<sup>۲</sup> Merck<sup>۳</sup> Tris

استخراجی با استفاده از حمام آب گرم تا حدود ۱ میلی لیتر غلیظ شد.

**ب) تفکیک محصولات هیدرولیز تری آسیل گلیسرولها به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و جداسازی Sn2-منو آسیل گلیسرولها:**

برای این کار ابتدا جهت فعال سازی صفحات شیشه‌ای TLC (با ابعاد ۲۰×۲۰ سانتی متر و به ضخامت ۰/۵ میلی متر) از اسید بوریک (۱۰ درصد وزنی سیلیکاژل) و قرار دادن ستون در آن پنکه دار در دمای ۱۱۰ °C به مدت یک ساعت استفاده شد. ۲۰ میکرولیتر از محلول هیدرولیز شده و تغلیظ شده به کمک میکروپیپت لکه گذاری گردید. در ادامه صفحه TLC در تانک حاوی حلال‌های پترولیوم اتر: دی اتیل اتر: اسید استیک گلاسیال (۴:۲۰:۷۰) قرار داده شد. برای آشکار کردن لکه‌ها از شناساگر ۲ و ۷ دی کلرو فلورسین که نقاطی با فلورسنت زرد-سبز روی زمینه ارغوانی ایجاد می‌کند (منطقه ماورای بنفش (۲۵۴ نانومتر)) استفاده شد. ناحیه Sn2-منو آسیل گلیسرولها که اولین ناحیه پس از مبدا است، داخل لوله آزمایش تراشیده و با کمک ۵ میلی لیتر محلول ۱۰ درصد متانول در پترولیوم اتر به لوله آزمایش دیگری منتقل گردید و با GC اندازه‌گیری و تعیین مقدار شد.

**ج) تعیین مقدار اتصال هر اسید چرب به موقعیت ۲ توسط کروماتوگرافی گازی (GC):**

زمانی که نوآرایی در اثر اینتراستریفیکاسیون شیمیایی تکمیل گردد، نسبت موقعیت ۲ هر اسید چرب حدود ۳۳/۳ درصد بود که از این مقدار برای هر اسید چرب می‌توان از کامل شدن روند نوآرایی در چربی‌های اینتراستریفیه شده اطمینان حاصل کرد (بهمدی و همکاران، ۱۳۸۶). این نسبت از رابطه ۱ بدست می‌آید:

$$\text{نسبت موقعیت 2 برای یک اسید چرب} = \frac{\text{مول درصد اسید چرب مورد نظر در موقعیت 2}}{\text{3} \times \text{مول درصد همان اسید چرب در کل گلیسریدها}} \times 100$$

در ادامه تعیین مقدار اسیدهای چرب متصل در موقعیت ۲ با دستگاه کروماتوگرافی گاز- مایع ساخت شرکت Agilent (آمریکا) مدل 6100 و بر طبق روش AOCS

اثر اینتراستریفیکاسیون شیمیایی بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی مخلوط‌های پالم استئارین/ روغن کانولا

91- 1Ce انجام گردید (AOCS, 1996). دستگاه مجهز به جایگاه تزریق دوپاره کننده<sup>۱</sup> و آشکارساز یونیزاسیون شعله بود. نام ستون موبینه CP Sil 88، طول، قطر داخلی و ضخامت آن به ترتیب ۱۰۰ متر، ۰/۲۵ میلی متر و ۰/۲۵ میکرومتر است. گاز حامل نیتروژن و دمای آشکارکننده و جایگاه تزریق به ترتیب ۲۸۰ °C و ۲۴۰ °C بود. دمای راه اندازی ستون ۱۹۸ °C و فشار سر ستون PSI ۲۹/۵ بود.

**- تعیین ترکیب اسید چرب:**

آنالیز ترکیب اسید چرب برای هر کدام از روغن‌ها قبل از فرایند اینتراستریفیکاسیون (روغن کانولا و فلیک پالم اولئین) و محصولات اینتراستریفیه شده مطابق با روش زیر مورد بررسی قرار گرفت. آماده سازی متیل استر اسیدهای چرب مطابق روش AOCS Ce 2-66 و آنالیز آن‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گاز- مایع ساخت شرکت Agilent (آمریکا) مدل 6100 و بر طبق روش AOCS 1Ce-91 انجام گردید (AOCS, 1996). دستگاه مجهز به تزریقگاه دوپاره کننده و آشکارساز یونیزاسیون شعله بود. نام ستون موبینه CP Sil 88، طول، قطر داخلی و ضخامت آن به ترتیب ۱۰۰ متر، ۰/۲۵ میلی متر و ۰/۲۵ میکرومتر است. گاز حامل نیتروژن و دمای آشکارکننده و تزریقگاه به ترتیب ۲۸۰ °C و ۲۴۰ °C بود. دمای راه اندازی ستون ۱۹۸ °C و فشار سر ستون PSI ۲۹/۵ بود.

**- اندازه‌گیری عدد یدی:**

محاسبه عدد یدی با کمک پروفیل اسید چرب نمونه‌ها از رابطه ۲ طبق روش AOCS Cd 1c-85 انجام گرفت (AOCS, 1996).

رابطه ۲

$$IV = (0.95 \times \%C16:1) + (0.86 \times \%C18:1) + (1.732 \times \%C18:2) + (2.616 \times \%C18:3) + (0.785 \times \%C20:1) + (0.723 \times \%C22:1)$$

**- اندازه‌گیری اسیدهای چرب آزاد (FFA)**

این کار به روش تیتراسیون با هیدروکسید سدیم مطابق روش AOCS Ca 5a-40 و بر اساس اسید اولئیک انجام گرفت (AOCS, 1996).

<sup>1</sup> Splited

سپس مقدار لازم از نمونه (۴۰ گرم از مخلوط‌های اولیه و ۱۰ گرم از مخلوط‌های ایتراستریفیه شده) افزوده و با اسید کلریدریک ۰/۰۱ نرمال تا ایجاد زرد تیترا شد. مقدار صابون از رابطه ۵ محاسبه گردید.

رابطه ۵  $PPM = \frac{v \times N \times 304400}{W}$  صابون بر حسب اولت سدیم که در فرمول بالا، V میلی لیتر اسید کلریدریک مصرف شده، N نرمالیت اسید کلریدریک و W جرم نمونه به گرم است.

#### - نقطه ذوب لغزشی (SMP)

اندازه‌گیری نقطه لغزش بر اساس روش لوله موین باز<sup>۱</sup> AOCS Cc 3-25 انجام گرفت (AOCS, 1996). نمونه‌ها تا ۱۰°C بالاتر از نقطه ذوب‌شان مایع و سپس لوله موین در داخل ظرف نمونه فرو برده شد تا روغن حدود ۱ سانتی‌متر از لوله موین بالا برود. جداره بیرونی لوله موین حاوی نمونه با پنبه پاک گردید و سریعاً در بنماری آب یخ فرو برده شد تا روغن جامد شود. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱ ± ۶°C قرار داده شد. پس از گذشتن این زمان لوله موین‌ها به دماسنج متصل و در یک بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری که حاوی آب با دمای حداقل ۱۰°C کمتر از نقطه ذوب احتمالی نمونه قرار داده شد. زمانی که اولین لغزش نمونه به سمت بالا در لوله موین مشاهده گردید، به عنوان نقطه ذوب لغزشی نمونه در نظر گرفته شد.

#### - اندازه‌گیری میزان چربی جامد (SFC)

میزان چربی جامد، طبق روش پی در پی و مستقیم AOCS 16b-93 در دماهای ۲۰، ۳۰، ۳۵ و ۴۰°C با استفاده از دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته‌ای متناوب (pNMR) بروکر (آلمان) مدل Minispec mq20 اندازه‌گیری شد (AOCS, 1996). بدین منظور نمونه‌ها در دمای ۱۰۰°C کاملاً ذوب و تا ارتفاع ۴ سانتی‌متر در لوله مخصوص دستگاه، پر گردید. پس از آن لوله‌های حاوی نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۰۰°C و ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰°C و یک ساعت در دمای ۰°C قرار داده شد. در ادامه نمونه‌ها برای اندازه‌گیری SFC به حمام آب (با دمای

بدین منظور ابتدا ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۵٪ و ۱ میلی لیتر معرف فنل فنالتین را در ارلن ریخته و سپس به منظور خنثی کردن، الکل با محلول سود ۰/۱ نرمال تا ظهور رنگ صورتی تیترا گردید. در ادامه ۷ گرم نمونه روغن را به ارلن حاوی الکل اضافه و در جهت خنثی کردن اسیدهای چرب آزاد، آن را با سود ۰/۱ نرمال تا ظهور نقطه صورتی کم‌رنگ تیترا کردیم. اسیدهای چرب آزاد نمونه برحسب اولتیک اسید از طریق رابطه ۳ محاسبه گردید:

$$\text{رابطه ۳} \quad \text{درصد اسیدهای چرب آزاد} = \frac{V \times N \times 28.2}{W}$$

که در روابط بالا، V میلی لیتر سود مصرفی، N نرمالیت سود و W جرم نمونه است.

#### - اندازه‌گیری اندیس پراکسید (PV)

اندازه‌گیری اندیس پراکسید با استفاده از تیتراسیون با تیوسولفات سدیم مطابق روش AOCS Cd 8-23 انجام شد (AOCS, 1996). بدین منظور به ۵ گرم از نمونه روغن ۳۰ میلی لیتر از محلول ۲:۳ اسید استیک و کلروفرم و ۰/۵ میلی لیتر از محلول پتاسیم یدید اشباع افزوده و مخلوط همزده شد. سپس آن را به مدت ۱ دقیقه در تاریکی قرار داده به آن معرف چسب نشاسته اضافه و تا ناپدید شدن رنگ آبی با محلول تیوسولفات ۰/۱ نرمال تیترا شد. اندیس پراکسید از رابطه ۴ محاسبه شد:

$$\text{رابطه ۴} \quad \text{عدد پراکسید} = \frac{(S-B) \times N \times 1000}{W}$$

B، میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی نمونه شاهد، S میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی نمونه، N نرمالیت تیوسولفات سدیم، W، جرم نمونه می‌باشد.

#### - اندازه‌گیری محتوای صابون

اندازه‌گیری محتوای صابون به روش تیتراسیون با اسید کلریدریک ۰/۰۱ نرمال مطابق روش AOCS Cc 17-95 انجام شد (AOCS, 1996). ۰/۲۵ میلی لیتر معرف بروموفنل بلو (۱ درصد وزنی - حجمی در آب) به ۵۰ میلی لیتر استن حاوی ۲ درصد آب حجمی - حجمی افزوده شد و تا ایجاد رنگ زرد با اسید کلریدریک ۰/۰۱ نرمال تیترا شد.

<sup>1</sup> Open Capillary Tube

### - ترکیب اسیدهای چرب و عدد یدی مخلوط های روغنی قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون

جدول ۲ نشان دهنده ترکیب اسیدهای چرب روغن های فاز پایه مخلوط های روغنی قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی می باشد. همان گونه که قابل مشاهده است، فرآیند اینتراستریفیکاسیون منجر به تغییر در ترکیب اسیدهای چرب مخلوط های روغنی نشده است. تمامی مخلوط ها به ترتیب حاوی بیش از ۴۱/۲۸ و ۱۴/۵۱ درصد اولئیک اسید و لینولئیک اسید و همچنین کمتر از ۶/۷۹ درصد لینولینیک اسید بودند. مجموع اسیدهای چرب ترانس و اشباع مخلوط های اولیه به ترتیب کمتر از ۰/۴۵ و ۳۸/۸۷ درصد بود. بنابر این عملاً می توان تمامی مخلوط های روغنی حاضر را بدون ترانس به حساب آورد. اسید چرب اشباع غالب مخلوط های اولیه، پالمیتیک اسید بود (۳۳/۴۵-۱۱/۰۹ درصد). عدد یدی مخلوط های اینتراستریفیه شده در محدوده ۱۰۱/۰۱-۷۰/۵۲ بود.

### - نسبت اسیدهای چرب متصل در موقعیت ۲ تری آسیل گلیسرول ها قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی:

جدول ۳ نشان دهنده نسبت اسیدهای چرب موجود در موقعیت ۲ مخلوط های روغنی پالم استئارین و روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به مدت ۶۰ دقیقه می باشد. بر اساس جدول ۳، پس از عمل اینتراستریفیکاسیون شیمیایی نسبت هر یک از اسیدهای چرب متصل به موقعیت ۲ به عدد ۳۳/۳۳ درصد بسیار نزدیک شدند؛ که این مسئله نشان دهنده به تعادل رسیدن واکنش اینتراستریفیکاسیون شیمیایی در طول مدت ۶۰ دقیقه می باشد.

مورد نظر) منتقل و پس از ننگ داشتن نمونه در بن ماری به مدت ۳۵ دقیقه در هر یک از دماهای مورد نظر، میزان SFC خوانده شد. (AOCS, 1996).

### - اندیس پایداری اکسیداتیو روغن

دوره اکسیداسیون کند (دوره القا) در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  (IP<sub>120</sub>) با استفاده از دستگاه رنسیمت متروم (سوئیس) مدل ۷۴۳ منطبق با روش AOCs Cd 12b-92 انجام گرفت. ابتدا لوله ها با ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه پر شد و لوله ها متصل شدند. نمونه ها را در حداکثر  $10^{\circ}\text{C}$  بالاتر از نقطه ذوبشان، ذوب کرده و به میزان ۲/۵ گرم از آن ها را در لوله آزمون ریخته شد. IP<sub>120</sub> نمونه ها در دبی هوای ۲/۵ میلی لیتر در دقیقه اندازه گیری شد (AOCS, 1996). در طول آزمون دمای نمونه ها به شکل مرتب کنترل گردید که تغییر نکند.

### - تجزیه و تحلیل آماری

کلیه آزمایش ها در سه تکرار صورت گرفت. تجزیه و تحلیل نتایج در چارچوب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. آنالیز واریانس و مقایسه میانگین ها و بررسی معنی داری بین تیمارها با آزمون چند دامنه ای دانکن (در سطح اطمینان ۹۵ درصد) و از طریق نرم افزار SPSS نسخه ۲۱ انجام گرفت.

۱۱۸

### یافته ها

#### - ویژگی های شیمیایی روغن های فاز پایه

ویژگی های شیمیایی روغن های اولیه مورد استفاده در تحقیق حاضر در جدول ۱ نشان داده شده است. همان گونه که قابل مشاهده است کلیه پارامترهای کیفی روغن کانولا و پالم استئارین به ترتیب مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۴۹۳۵ و ۴۲۶۷ بود.

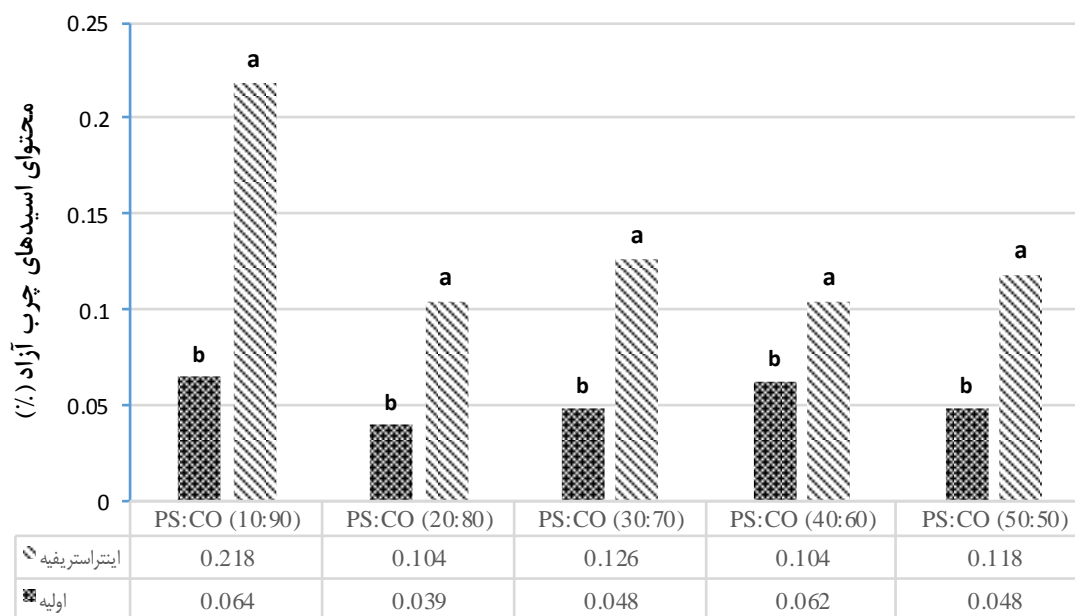
جدول ۱- ویژگی های شیمیایی روغن های فاز پایه

نوع روغن	نقطه لغزش (°C)	عدد یدی	عدد اسیدی (mg/g)	عدد پراکسید (meq/Kg)	مقدار صابون (ppm)	ضریب شکست در $40^{\circ}\text{C}$
روغن کانولا	-	۱۱۴/۷	۰/۰۴	۲/۱۶	۰	۱/۴۶۵۱۱
پالم استئارین	۵۶	۲۹/۲۱	۰/۰۴	۰/۲۲	۲	۱/۴۵۴۹

جدول ۲- ترکیب اسیدهای چرب و عدد یدی مخلوط های روغنی قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی

نسبت پالم استئارین/کانولا	نوع مخلوط	ترکیب اسید چرب (%)												
		IV	PUFA	USFA	SFA	TFA	۲۰:۱	۲۰:۰	۱۸:۳	۱۸:۲	۱۸:۱	۱۸:۰	۱۶:۰	۱۴:۰
روغن کانولا		۱۱۳/۷	۳۱/۶۶	۹۱/۷۳	۷/۹۷	۰/۳	۰/۰۴۲	۰/۵۹	۷/۵۴	۳۴/۱۲	۵۸/۷۶	۲/۳۵	۵/۵	۰/۱
پالم استئارین		۲۹/۲۱	۵/۰	۲۹/۴	۶۹/۷۶	۰/۶	۰	۰/۱	۴/۹	۳۳/۸	۶/۱	۶۱/۴۰	۲/۰	
۹۰/۱۰	اولیه	۱۰۲/۷۵	۲۸/۹۹	۸۵/۴۹	۱۴/۱۵	۰/۳۳	۰/۳۷	۰/۵۳	۶/۷۹	۲۲/۱۹	۵۵/۲۶	۲/۷۳	۱۱/۰۹	۰/۳۸
	اینتراسترفیه	۱۰۱/۰۱	۲۸/۹۲	۸۴/۸۷	۱۴/۰۶	۰/۳۲	۰/۳۶	۰/۵۲	۶/۷۶	۲۲/۱۶	۵۵/۲۷	۲/۷۰	۱۰/۹۸	۰/۳۸
۸۰/۲۰	اولیه	۹۵/۴۷	۲۶/۳۲	۷۹/۲۶	۲۰/۳۳	۰/۳۶	۰/۳۳	۰/۴۷	۶/۰۵	۲۰/۲۷	۵۱/۷۶	۳/۱۱	۱۶/۶۸	۰/۴۹
	اینتراسترفیه	۹۵/۳۱	۲۶/۲۹	۷۹/۲۴	۲۰/۳۰	۰/۳۶	۰/۳۳	۰/۴۶	۶/۰۳	۲۰/۲۴	۵۱/۷۳	۳/۸۰	۱۶/۶۳	۰/۴۸
۷۰/۳۰	اولیه	۸۷/۱۸	۲۶/۶۶	۷۳/۰۳	۲۶/۵۱	۰/۳۹	۰/۲۹	۰/۴۱	۵/۳۰	۱۸/۳۵	۴۸/۲۷	۳/۴۹	۲۲/۲۷	۰/۶۸
	اینتراسترفیه	۸۶/۹۶	۲۶/۶۵	۷۳/۰۱	۲۶/۵۰	۰/۳۴	۰/۲۷	۰/۴۱	۵/۲۷	۱۸/۳۴	۴۸/۱۶	۳/۴۴	۲۲/۲۷	۰/۶۷
۶۰/۴۰	اولیه	۷۸/۹۰	۲۰/۹۹	۶۶/۷۹	۳۲/۶۹	۰/۴۲	۰/۲۵	۰/۳۵	۴/۵۶	۱۶/۴۳	۴۴/۱۷	۳/۸۷	۳۷/۸۶	۰/۸۱
	اینتراسترفیه	۷۸/۱۶	۲۰/۹۶	۶۶/۷۴	۳۲/۶۲	۰/۴۱	۰/۲۵	۰/۳۴	۴/۵۲	۱۶/۴۰	۴۴/۱۱	۳/۸۴	۳۷/۸۱	۰/۸۱
۵۰/۵۰	اولیه	۷۰/۶۲	۱۸/۳۳	۶۰/۵۶	۳۸/۸۷	۰/۴۵	۰/۲۱	۰/۲۹	۳/۸۲	۱۴/۵۱	۴۱/۲۸	۴/۲۵	۳۳/۴۵	۱/۰۶
	اینتراسترفیه	۷۰/۵۲	۱۸/۳۰	۶۰/۵۲	۳۸/۸۰	۰/۴۴	۰/۱۹	۰/۲۶	۳/۸۰	۱۴/۴۹	۴۱/۲۷	۴/۲۴	۳۳/۴۵	۱/۰۲

TFA، اسیدهای چرب ترانس؛ SFA، اسیدهای چرب اشباع (مجموع ۱۴:۰، ۱۶:۰ و ۱۸:۰)؛ USFA، اسیدهای چرب غیر اشباع (مجموع ۱۸:۱، ۱۸:۲ و ۱۸:۳)؛ PUFA، اسیدهای چرب چند غیر اشباع (مجموع ۱۸:۲ و ۱۸:۳)؛ IV، عدد یدی.



شکل ۱- محتوای اسید چرب آزاد مخلوط های پالم استئارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی. \*حروف غیر یکسان نشان دهنده وجود اختلاف معنی دار در هر مخلوط است ( $p < 0.05$ ). PS، پالم استئارین؛ CO، روغن کانولا.

اثر اینتراستریفیکاسیون شیمیایی بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی مخلوط های پالم استئارین/ روغن کانولا

جدول ۳- نسبت اسیدهای چرب در موقعیت ۲ مخلوط های پالم استئارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون

اسیدهای چرب (mol %)						نوع مخلوط
۱۸:۳	۱۸:۲	۱۸:۱	۱۸:۰	۱۶:۰	۱۴:۰	
۶/۷۹	۲۲/۱۹	۵۵/۲۶	۲/۷۳	۱۱/۰۹	۰/۳۸	مخلوط اولیه ۹۰/۱۰
۵/۶۲	۲۰/۲۵	۵۷/۴۱	۰/۹۹	۶/۸۹	-	ترکیب اسید چرب
۲۷/۵۸	۳۰/۳۳	۳۴/۶۳	۱۲/۰۸	۲۰/۷۰	-	موقعیت ۲
۶/۷۶	۲۲/۱۶	۵۵/۲۷	۲/۷۰	۱۰/۹۸	۰/۳۸	نسبت موقعیت ۲
۶/۵۱	۲۲/۰۶	۵۳/۸۷	۲/۵۰	۱۰/۹۸	-	مخلوط اینتراستریفیه ۹۰/۱۰
۳۲/۱۰	۳۳/۱۸	۳۲/۴۸	۳۰/۸۶	۳۳/۳۰	-	ترکیب اسید چرب
۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	-	موقعیت ۲
۶/۰۵	۲۰/۲۷	۵۱/۷۶	۳/۱۱	۱۶/۶۸	۰/۴۹	نسبت موقعیت ۲
۴/۹۶	۱۸/۲۲	۵۱/۹۷	۱/۲۰	۱۲/۳۲	-	نسبت مورد انتظار موقعیت ۲
۲۷/۳۱	۲۹/۹۳	۳۳/۴۶	۱۲/۸۵	۲۴/۶۲	-	مخلوط اولیه ۸۰/۲۰
۶/۰۳	۲۰/۲۴	۵۱/۷۳	۳/۸۰	۱۶/۶۳	۰/۴۸	ترکیب اسید چرب
۶/۱۲	۱۹/۸۸	۵۰/۱۸	۳/۵۰	۱۶/۵۶	-	موقعیت ۲
۳۳/۸۳	۳۲/۷۴	۳۲/۳۳	۳۰/۷۰	۳۳/۱۹	-	نسبت موقعیت ۲
۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	-	نسبت مورد انتظار موقعیت ۲
۵/۳۰	۱۸/۳۵	۴۸/۲۷	۳/۴۹	۲۲/۲۷	۰/۶۸	ترکیب اسید چرب
۲/۸۹	۱۶/۴۱	۴۸/۰۲	۱/۶۳	۱۷/۴۲	-	موقعیت ۲
۲۴/۴۲	۲۹/۸۰	۳۳/۱۵	۱۵/۵۵	۲۶/۰۷	-	نسبت موقعیت ۲
۵/۲۷	۱۸/۳۴	۴۸/۱۶	۳/۴۴	۲۲/۲۷	۰/۶۷	ترکیب اسید چرب
۵/۰۹	۱۷/۱۴	۴۶/۹۸	۳/۲۳	۲۲/۰۳	-	موقعیت ۲
۳۲/۱۹	۳۱/۱۵	۳۲/۵۱	۳۱/۲۹	۳۲/۹۷	-	نسبت موقعیت ۲
۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	-	نسبت مورد انتظار موقعیت ۲
۴/۵۶	۱۶/۴۳	۴۴/۱۷	۳/۸۷	۲۷/۸۶	۰/۸۱	ترکیب اسید چرب
۳/۰۳	۱۴/۳۲	۴۳/۲۱	۱/۷۸	۲۳/۲۵	-	موقعیت ۲
۲۲/۱۲	۲۹/۰۶	۳۲/۱۶	۱۵/۳۱	۲۷/۸۱	-	نسبت موقعیت ۲
۴/۵۲	۱۶/۴۰	۴۴/۱۱	۳/۸۴	۲۷/۸۱	۰/۸۱	ترکیب اسید چرب
۴/۴۵	۱۶/۰۰	۴۳/۲۱	۳/۷۹	۲۷/۶۲	-	موقعیت ۲
۳۲/۸۱	۳۲/۵۲	۳۲/۶۵	۳۲/۸۹	۳۳/۱۰	-	نسبت موقعیت ۲
۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	-	نسبت مورد انتظار موقعیت ۲
۳/۸۲	۱۴/۵۱	۴۱/۲۸	۴/۲۵	۳۳/۴۵	۱/۰۶	ترکیب اسید چرب
۲/۹۷	۱۲/۳۵	۴۰/۸۹	۱/۹۵	۲۹/۹۸	-	موقعیت ۲
۲۵/۹۱	۲۸/۳۷	۳۳/۰۱	۱۵/۲۷	۲۹/۸۷	-	نسبت موقعیت ۲
۳/۸۰	۱۴/۴۹	۴۱/۲۷	۴/۲۴	۳۳/۴۵	۱/۰۲	ترکیب اسید چرب
۲/۸۰	۱۴/۲۱	۴۱/۱۴	۴/۱۴	۳۳/۱۰	-	موقعیت ۲
۳/۳۳	۳۲/۶۸	۳۳/۲۲	۳۲/۵۴	۳۲/۹۸	-	نسبت موقعیت ۲
۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	۳۳/۳۳	-	نسبت مورد انتظار موقعیت ۲

است، فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به شکل معناداری باعث افزایش مقدار اسیدهای چرب آزاد می شوند ( $p < 0.05$ ).

- درصد اسیدهای چرب آزاد  
شکل ۱ نشان دهنده محتوای اسیدهای چرب آزاد مخلوط های روغنی قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی می باشد. همان گونه که در شکل ۱ قابل مشاهده

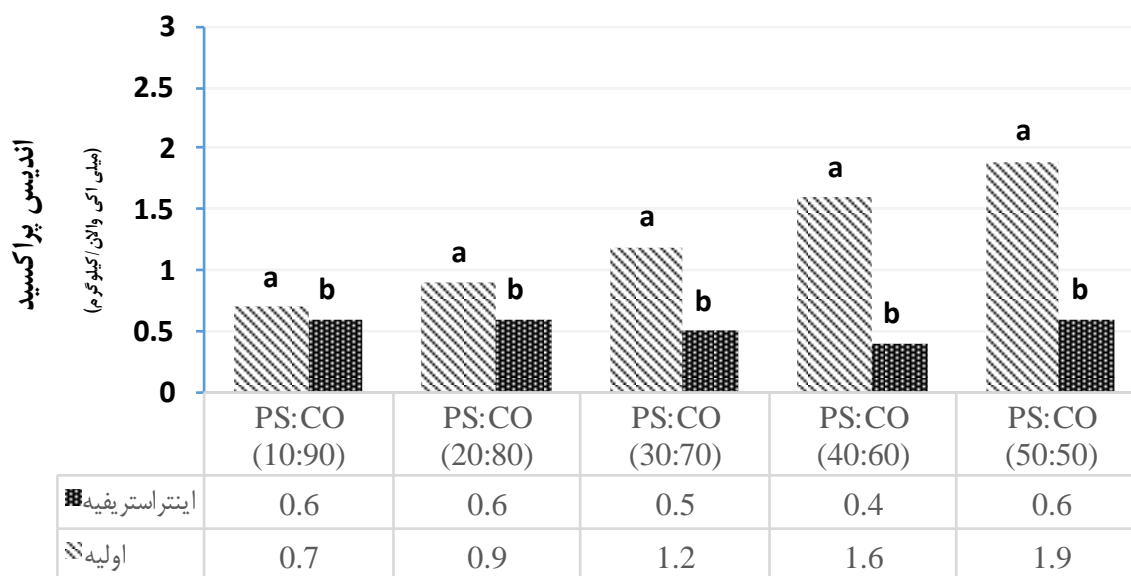


## - اندیس پراکسید

شکل ۲ نشان دهنده تغییرات عدد پراکسید مخلوط‌های روغنی پالم استتارین/روغن کانولا می‌باشد. اندیس پراکسید مخلوط‌های اولیه بین ۰/۷-۱/۹ meq/kg بود. اندیس پراکسید تمامی مخلوط‌ها به شکل معنی‌داری بعد از اینتراستریفیکاسیون کاهش یافتند ( $p < 0/05$ ).

## - محتوای صابون

جدول ۴ مقدار صابون باقی مانده مخلوط‌های روغنی پالم استتارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون را نشان می‌دهد. مخلوط‌های اینتراستریفیکه دارای حدود ۱۰/۶۴-۸/۰۵ ppm صابون بودند این در حالی می‌باشد که مخلوط‌های اولیه فاقد صابون بودند.



۱۲۱

شکل ۲- تغییرات اندیس پراکسید مخلوط‌های روغنی پالم استتارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی.

\* حروف غیر یکسان نشان دهنده وجود اختلاف معنی‌دار در هر مخلوط است ( $p < 0/05$ ). PS، پالم استتارین؛ CO، روغن کانولا.

جدول ۴- محتوای صابون باقی مانده مخلوط‌های روغنی پالم استتارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی

محتوای صابون باقی مانده (PPM)	نوع مخلوط	نسبت مخلوط/ پالم استتارین:کانولا
$8/16 \pm 0/93^a$	اولیه	۹۰:۱۰
$9/12 \pm 1/5^b$	اینتراستریفیکه	۸۰:۲۰
$10/64 \pm 1/9^a$	اولیه	۷۰:۳۰
$9/78 \pm 1/8^b$	اینتراستریفیکه	۶۰:۴۰
$8/42 \pm 1/3^a$	اولیه	۵۰:۵۰
	اینتراستریفیکه	

PPM، بخش در میلیون

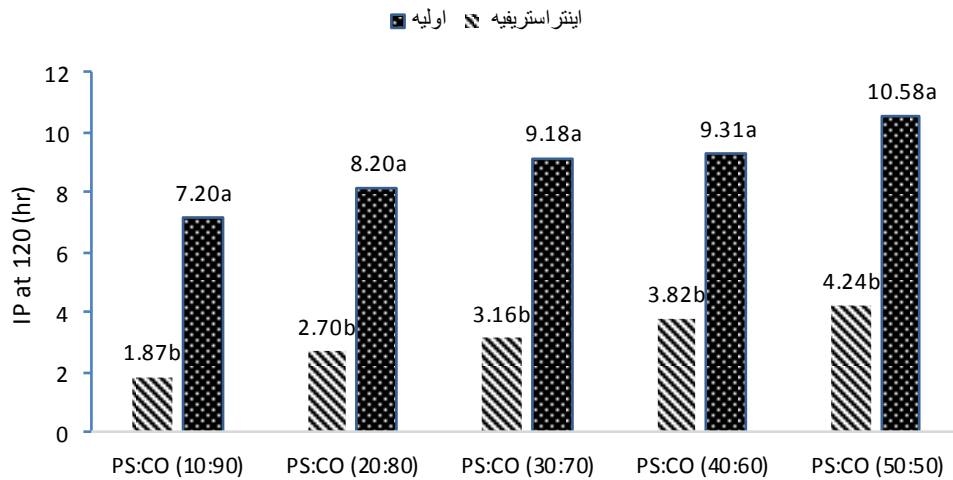
اثر اینتراستریفیکاسیون شیمیایی بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی مخلوط های پالم استئارین/ روغن کانولا

### - پایداری اکسایشی

شکل ۳ نشان دهنده پایداری اکسایشی مخلوط های روغنی پالم استئارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی می باشد. همان گونه که قابل مشاهده است، با افزایش سهم پالم استئارین در مخلوط های اولیه و به دلیل افزایش میزان اشباعیت کل از ۱۴/۱۵ درصد به ۳۸/۸۷، شاهد افزایش دوره اکسیداسیون کند در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  ( $\text{IP}_{120}$ ) هستیم.

### - نقطه ذوب لغزشی

بر اساس جدول ۵ SMP مخلوط ها بعد از اینتراستریفیکاسیون به شکل معناداری کاهش یافت ( $p < 0.05$ )، به گونه ای که SMP مخلوط های اینتراستریفیه شده حدود ۲۱/۶-۱۵/۷ درصد کاهش را نسبت به مخلوط های اولیه متناظرشان نشان دادند. همچنین با افزایش سهم پالم استئارین در مخلوط ها به دلیل افزایش افزایش تری آسیل گلیسرول های سه اشباعی<sup>۱</sup> ( $\text{S}_3$ )، شاهد افزایش SMP هستیم.



شکل ۳- تغییرات دوره کند اکسیداسیون در  $120^{\circ}\text{C}$  ( $\text{IP}_{120}$ ) مخلوط های روغنی پالم استئارین/روغن کانولا قبل و بعد از فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی.

\*حروف غیر یکسان نشان دهنده وجود اختلاف معنی دار در هر مخلوط است ( $p < 0.05$ ). PS، پالم استئارین؛ CO، روغن کانولا.

جدول ۵- نقطه ذوب لغزشی مخلوط های روغنی پالم استئارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی

نقطه ذوب لغزشی ( $^{\circ}\text{C}$ )	نوع مخلوط	نسبت مخلوط/ پالم استئارین:کانولا
$32/20 \pm 0/8^a$	اولیه	۹۰/۱۰
$10/6 \pm 0/6^b$	اینتراستریفیه	
$36/00 \pm 0/5^a$	اولیه	۸۰/۲۰
$15/10 \pm 0/1^b$	اینتراستریفیه	
$41/30 \pm 0/3^a$	اولیه	۷۰/۳۰
$24/30 \pm 0/4^b$	اینتراستریفیه	
$46/40 \pm 0/4^a$	اولیه	۶۰/۴۰
$28/20 \pm 0/1^b$	اینتراستریفیه	
$49/00 \pm 0/3^a$	اولیه	۵۰/۵۰
$33/30 \pm 0/1^b$	اینتراستریفیه	

\*حروف غیر یکسان نشان دهنده اختلاف معنی دار در هر مخلوط است ( $p < 0.05$ ).

<sup>1</sup> Trisaturated triacylglycerol

## - محتوای چربی جامد

مقدار SFC مخلوطها در دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ °C قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی در جدول ۶ ارائه شده است. مشابه آنچه در مورد SMP مشاهده شد، در مخلوطهای اولیه با افزایش نسبت پالم استتارین میزان SFC به دلیل افزایش تری آسیل گلیسرولهای سه اشباعی افزایش پیدا کرد ( $p < 0.05$ ). اینتراستریفیکاسیون به شکل معناداری باعث کاهش SFC مخلوطها شد ( $p < 0.05$ ).

## بحث

ترکیب اسیدهای چرب پالم استتارین مشابه نمونههای پالم استتارین Zaliha و همکاران (۲۰۰۴) و Soares و همکاران (۲۰۱۲) بود. همان گونه که در جدول ۲ قابل مشاهده است، اسیدهای چرب غالب روغن کانولا شامل اولئیک و لینولئیک اسید به ترتیب با ۵۸/۷۶ و ۲۴/۱۲ درصد بود. پالمیتیک و اولئیک اسید به ترتیب با ۶۱/۴۰ و ۲۳/۸ درصد اسیدهای چرب غالب پالم استتارین را تشکیل می‌دهند. مقدار مجموع اسیدهای چرب ترانس روغن کانولا و پالم استتارین به ترتیب ۰/۳ و ۰/۶ درصد می‌باشد که بسیار پایین است. همان گونه که در جدول ۲ قابل مشاهده است، در

مخلوطهای اولیه همزمان با افزایش سهم روغن کانولا در مخلوطها شاهد افزایش محتوای اسیدهای چرب غیر اشباع کل، اسیدهای چرب چند غیر اشباع و عدد یدی هستیم، که این موضوع می‌تواند سبب ایجاد جذابیت از لحاظ تولید غذای سالم گردد (Soares et al., 2009).

همان گونه که در قسمت نتایج عنوان شد، اسید چرب اشباع غالب مخلوطها پالمیتیک اسید است. به طور کلی مقدار بالای پالمیتیک اسید در مخلوطهای روغنی منجر به ایجاد کریستالهای پایدارتر  $\beta'$  می‌شود که این نوع کریستالها مناسب‌ترین فرم پلی‌مورفیزم در چربیهای پلاستیک (مارگارینها و شورتینگها) می‌باشند (Jeyarani and Yella Reddy, 2003).

همان گونه که در جدول ۲ قابل مشاهده است، فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به مدت ۱ ساعت تغییر قابل ملاحظه‌ای بر ترکیب اسید چرب و عدد یدی مخلوطها نگذاشته است. مطالعات گذشته به عدم تغییر ترکیب اسید چرب روغن‌ها و چربی‌ها پس از اینتراستریفیکاسیون تاکید کرده‌اند؛ در واقع فرآیند اینتراستریفیکاسیون بر خلاف فرآیند هیدروژناسیون نسبی باعث افزایش میزان اسیدهای چرب ترانس و اشباع نمی‌گردد و تنها از طریق بازآرایی اسیدهای چرب منجر به اصلاح خصوصیات فیزیکوشیمیایی

جدول ۶- محتوای چربی جامد مخلوطهای پالم استتارین/روغن کانولا قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون

SFC (%)					نوع مخلوط	نسبت مخلوط پالم استتارین:کانولا
۴۰ °C	۳۵ °C	۳۰ °C	۲۰ °C	۱۰ °C		
۵/۷۶±۰/۱۱ <sup>a</sup>	۶/۰۰±۰/۱۶ <sup>a</sup>	۶/۴۸±۰/۱۴ <sup>a</sup>	۷/۶۶±۰/۰۵ <sup>a</sup>	۱۰/۲۳±۰/۲۱ <sup>a</sup>	اولیه	۹۰/۱۰
<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	۱/۰۱±۰/۰۳ <sup>b</sup>	۲/۲۵±۰/۱۸ <sup>b</sup>	۶/۱۰±۰/۳۴ <sup>b</sup>	اینتراستریفیه	
۸/۰۵±۰/۱۵ <sup>a</sup>	۹/۲۴±۰/۱۴ <sup>a</sup>	۱۰/۰۸±۰/۰۶ <sup>a</sup>	۱۲/۹۰±۰/۱۲ <sup>a</sup>	۱۷/۱۰±۰/۱۵ <sup>a</sup>	اولیه	۸۰/۲۰
<sup>b</sup>	۰/۲۵±۰/۰۶ <sup>b</sup>	۲/۴۲±۰/۱۳ <sup>b</sup>	۵/۰۴±۰/۱۵ <sup>b</sup>	۱۲/۴۲±۰/۲۵ <sup>b</sup>	اینتراستریفیه	
۱۱/۸۵±۰/۴۴ <sup>a</sup>	۱۳/۴۸±۰/۱۸ <sup>a</sup>	۱۴/۱۰±۰/۱۲ <sup>a</sup>	۱۵/۷۱±۰/۱۴ <sup>a</sup>	۲۰/۴۵±۰/۱۶ <sup>a</sup>	اولیه	۷۰/۳۰
۰/۲۶±۰/۰۴ <sup>b</sup>	۲/۳۸±۰/۱۹ <sup>b</sup>	۴/۵۰±۰/۰۹ <sup>b</sup>	۷/۴۵±۰/۱۷ <sup>b</sup>	۱۴/۳۶±۰/۱۱ <sup>b</sup>	اینتراستریفیه	
۱۴/۹۷±۰/۰۱ <sup>a</sup>	۱۵/۲۹±۰/۱۹ <sup>a</sup>	۱۵/۷۸±۰/۲۴ <sup>a</sup>	۱۷/۴۸±۰/۱۳ <sup>a</sup>	۲۴/۴۰±۰/۱۶ <sup>a</sup>	اولیه	۶۰/۴۰
۲/۲۵±۰/۶۲ <sup>b</sup>	۴/۱۴±۰/۱۷ <sup>b</sup>	۶/۱۴±۰/۰۴ <sup>b</sup>	۱۰/۷۳±۰/۰۵ <sup>b</sup>	۱۹/۶۰±۰/۴۲ <sup>b</sup>	اینتراستریفیه	
۱۶/۱۰±۰/۰۲ <sup>a</sup>	۱۷/۲۴±۰/۰۹ <sup>a</sup>	۱۸/۲۶±۰/۰۶ <sup>a</sup>	۲۰/۹۶±۰/۰۷ <sup>a</sup>	۲۸/۲۰±۰/۱۶ <sup>a</sup>	اولیه	۵۰/۵۰
۳/۵۷±۰/۱۵ <sup>b</sup>	۶/۶۳±۰/۰۷ <sup>b</sup>	۱۰/۳۴±۰/۱۷ <sup>b</sup>	۱۵/۷۳±۰/۰۹ <sup>b</sup>	۲۳/۴۸±۰/۱۵ <sup>b</sup>	اینتراستریفیه	

\* حروف متفاوت نشان دهنده معنی دار بودن در هر نسبت مخلوط و ذر هر دما می‌باشد ( $p < 0.05$ ). SFC، محتوای چربی جامد.

روغن ها و چربی ها می شود ( Karabulut *et al.*, 2004; Noor Lida *et al.*, 2002). کوچک یزدی و عالمزاده (۱۳۹۱)، اقدام به مقایسه پروفیل اسید چرب مخلوط ۵۰:۵۰ روغن آفتابگردان و پالم قبل و بعد از فرآیند اینتراستریفیکاسیون آنزیمی کردند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که این فرآیند تأثیر چندانی بر ترکیب اسیدهای چرب ندارد و دلیل تغییر اندک حاصل، شستن و جداسازی اسیدهای چرب تولید شده در حین فرآیند عنوان شده است. همچنین مشاهده شد که با افزایش نسبت پالم استئارین در مخلوط‌ها عدد یدی کاهش یافت. از آن جا که به دنبال اینتراستریفیکاسیون ترکیب اسید چرب دچار تغییر قابل توجهی نمی‌شود، عدد یدی نیز پس از این فرآیند تغییر نمی‌کند (Karabulut *et al.*, 2004).

واکش اینتراستریفیکاسیون شیمیایی باعث بازآرایی مجدد و به صورت تصادفی گروه‌های آسیل درون و بین تری آسیل گلیسرول‌ها می‌شود (Farmani *et al.*, 2009). مطمئن‌ترین راه جهت حصول اطمینان از انجام کامل فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی و همچنین یقین از به تعادل رسیدن این فرآیند تعیین درصد اسیدهای چرب موجود در موقعیت ۲ است. چرا که به دنبال فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی الگوی توزیع اسیدهای چرب که در مخلوط‌های اولیه از تئوری ۱ و ۳ رندوم، ۲ رندوم پیروی می‌کند، به فرم کاملاً تصادفی تبدیل می‌گردد. به صورت تئوری در مخلوط‌های اینتراستریفیکه شده کاملاً تصادفی (مخلوط های اینتراستریفیکه شده که از نظر شیمیایی کاملاً به تعادل رسیده‌اند) ۳۳/۳۳ درصد از هر اسید چرب با هر یک از سه موقعیت هیدروکسیل گلیسرول استری شده است. در نتیجه انتظار می‌رود پس از به تعادل رسیدن فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی ۳۳/۳۳ درصد از هر اسید چرب در موقعیت ۲ تری آسیل گلیسرول وجود داشته باشد. همان گونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در مورد تمامی مخلوط‌های اولیه که منشا گیاهی دارند و الگوی توزیع اسیدهای چرب آن‌ها از تئوری ۱ و ۳ رندوم، ۲ رندوم پیروی می‌کند، قسمت عمده اسیدهای چرب غیر اشباع در موقعیت ۲ قرار دارند و به تبع آن اسیدهای چرب اشباع به موقعیت‌های ۱ و ۳ مولکول تری آسیل گلیسرول متصل می‌باشند. حدود ۳۳/۱۰-۶/۸۹ درصد اسید پالمیتیک مخلوط‌های اولیه به موقعیت ۲ مولکول‌های تری آسیل

گلیسرول‌های آن‌ها متصل است که دلیل این مسئله، استفاده از پالم استئارین به عنوان فاز سخت است که بخش نسبتاً زیادی از تری آسیل گلیسرول‌های آن را تری پالمیتین تشکیل می‌دهد. در مخلوط‌های اولیه با افزایش سهم پالم استئارین در مخلوط‌ها شاهد افزایش نسبت اسید پالمیتیک-های متصل در موقعیت ۲ هستیم. پس از عمل اینتراستریفیکاسیون شیمیایی نسبت هر یک از اسیدهای چرب متصل به موقعیت ۲ به عدد ۳۳/۳۳ درصد بسیار نزدیک شدند (جدول ۳). در مجموع می‌توان گفت، در برخی از مخلوط‌های اینتراستریفیکه نسبت برخی از اسیدهای چرب متصل به موقعیت ۲ شده دقیقاً برابر با ۳۳/۳۳ درصد بود، هر چند در برخی موارد دیگر این نسبت دقیقاً منطبق با مقدار تئوری ۳۳/۳۳ درصد نبود و اختلافات جزئی مشاهده شد، با این حال تمام نسبت‌های اسیدهای چرب متصل به موقعیت ۲ در محدوده قابل قبول و مناسبی قرار دارند. در مجموع می‌توان با توجه به نزدیکی بسیار زیاد نسبت‌های اسیدهای چرب متصل به موقعیت ۲ این مسئله نشان دهنده رسیدن به تعادل تصادفی مخلوط‌های روغنی اینتراستریفیکه شده پالم استئارین/روغن کانولا می‌باشد و برخی تفاوت‌های جزئی موجود بین نتایج تئوری و تجربی احتمالاً مربوط به خطاهای آزمایشگاهی در حین تعیین نسبت اسیدهای چرب متصل به موقعیت ۲ است.

یکی از سموم اصلی کاتالیزور متوکسید سدیم که باعث غیر فعال شدن آن می‌شود، اسیدهای چرب آزاد می‌باشد. لذا باید مقدار این ترکیبات در روغن‌های فاز پایه تا حد امکان پایین باشد و روغن‌های اولیه به خوبی تصفیه شده باشند. به طور تقریبی به ازای افزایش هر ۰/۱ واحد درصد کاتالیزور، اسیدهای چرب آزاد در مخلوط‌های اولیه حدود ۰/۱ درصد افزایش می‌یابد. همان گونه که در قسمت نتایج عنوان شد (شکل ۱)، فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به شکل معناداری باعث افزایش مقدار اسیدهای چرب آزاد می‌شوند ( $p < 0/05$ ). مقدار اسیدهای چرب آزاد مخلوط‌های اینتراستریفیکه شده پالم استئارین/روغن کانولا در محدوده ۰/۲۱۸-۰/۱۰۴ درصد بود که این مقدار از نتایج Kowalski و همکاران (۲۰۰۴) (۲/۹-۰/۹ درصد) و Farmani و همکاران (۲۰۰۷) (۱/۰۸-۰/۸۱ درصد) کمتر بود. به هر میزان مقدار اسیدهای چرب آزاد تولید شده در طی فرآیند اینتراستریفیکاسیون کمتر باشد، افت فرآیند

بر اساس شکل ۳، IP<sub>120</sub> نمونه‌های روغنی بعد از اینتراستریفیکاسیون به شکل معنی‌دار کاهش می‌یابد ( $p < 0/05$ ). استفاده از پالم استئارین در مخلوط‌ها توانست به افزایش معنادر پایداری اکسایشی کمک کند ( $p < 0/05$ ). مطالعات گذشته تولید عوامل پراکسیدان مانند اسیدهای چرب آزاد و آسیل گلیسرول‌های جزئی<sup>۱</sup> (منو و دی آسیل گلیسرول‌ها) همچنین تغییر موقعیت اسیدهای چرب در ساختمان تری آسیل گلیسرول در طول فرآیند اینتراستریفیکاسیون را به عنوان دلایل این کاهش در پایداری اکسیداتیو عنوان کرده‌اند (Wang *et al.*, 2005; Farmani *et al.*, 2006; Farmani *et al.*, 2007; Farmani *et al.*, 2008; Farmani *et al.*, 2009). Kowalski و همکاران (۲۰۰۴) و Farmani و همکاران (۲۰۰۷) گزارش دادند، افزودن آنتی اکسیدان‌ها منجر به افزایش پایداری اکسیداتیو چربی‌های اینتراستریفیه شده می‌شود. با این حال، IP<sub>120</sub> چربی‌های اینتراستریفیه شده حاوی آنتی اکسیدان باز هم کمتر از مخلوط‌های اولیه‌شان است. در نتیجه به نظر می‌رسد کاهش پایداری اکسیداتیو در اصل به دلیل انتقال اسیدهای چرب چند غیر اشباع از موقعیت داخلی ۲ تری آسیل گلیسرول‌ها به موقعیت‌های خارجی (۱ و ۳) با توجه به توزیع تصادفی اسیدهای چرب به دنبال اینتراستریفیکاسیون شیمیایی می‌باشد (Farmani, 2015; Ledóchowska and Wilczyńska, 1998, Wilczyńska, 2004). Kowalski *et al.*, 1998). Ledochowska (۱۹۹۸) افزایش معنی دار ترکیبات قطبی در محصولات اینتراستریفیه شده را دلیل کاهش پایداری اکسیداتیو آن‌ها عنوان کردند (Ledóchowska and Wilczyńska, 1998).

افزایش مقدار تری آسیل گلیسرول‌های دواشباعی-تک غیر اشباعی<sup>۲</sup> (SU<sub>2</sub>) و تک اشباعی-دو غیر اشباعی<sup>۳</sup> (SU<sub>2</sub>) و کاهش تری آسیل گلیسرول‌های سه اشباعی دلایل اصلی کاهش SMP و SFC به دنبال اینتراستریفیکاسیون عنوان شده است (Soares *et al.*, 2012). روغن‌ها و چربی‌های سازنده مارگارین‌ها و شورتینگ‌ها باید به طور کامل در دمای بدن ذوب شده و هیچ گونه احساس دهانی مومی<sup>۴</sup> ایجاد نکنند (Kim and Akoh, 2005). نقطه ذوب مخلوط‌های اینتراستریفیه شده تحقیق حاضر در محدوده

پایین تر خواهد بود و از طرف دیگر پایداری اکسایشی محصولات حاصل بالاتر خواهد بود (Farmani *et al.*, 2007).

از دیگر سموم کاتالیزور متوکسید سدیم که باعث غیر فعال شدن آن می‌گردد، پراکسید است. به صورت تئوری حدود ۱ واحد پراکسید در مخلوط اولیه منجر به غیر فعال شدن ۰/۰۵۴ درصد کاتالیزور می‌شود. از این رو جهت انتخاب مخلوط‌های اولیه در فرآیند اینتراستریفیکاسیون باید تا حد امکان به تازه بودن روغن‌های فاز پایه و همچنین کارایی فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی دقت کرد (O'Brien, 2008). اندیس پراکسید مخلوط‌های اولیه بین ۰/۷-۱/۹ meq/kg بود (شکل ۲). اندیس پراکسید تمامی مخلوط‌ها به شکل معنی‌داری بعد از اینتراستریفیکاسیون کاهش یافتند ( $p < 0/05$ ). با توجه به این که فرآیند اینتراستریفیکاسیون تحت خلاء نسبی انجام گرفت، این مسئله از انجام اکسیداسیون و تولید پراکسید در طی فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی جلوگیری نمود. کاهش مقدار اندیس پراکسید مخلوط‌ها را بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی را می‌توان به جذب پراکسید به صابون در طول اینتراستریفیکاسیون نسبت داد (Farmani *et al.*, 2009). مقدار اندیس پراکسید مخلوط‌های اینتراستریفیه شده بین ۰/۴-۱ meq/kg بود که به نتایج Farmani و همکاران (۲۰۰۹) بسیار نزدیک است (۰/۴-۰/۹ meq/kg).

صابون مهم‌ترین محصول جانبی فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به‌ویژه در مرحله غیر فعال‌سازی کاتالیزور می‌باشد. افزودن آب در مرحله غیر فعال‌سازی منجر به تبدیل متوکسید سدیم به صابون، متانول و استرهای متیل و سود می‌گردد. به صورت تئوری افزودن ۰/۲ درصد کاتالیزور باعث تشکیل ۱/۰ درصد صابون می‌شود. با بهینه کردن مقدار کاتالیزور مصرفی و همچنین مدت زمان واکنش می‌توان مقدار این ترکیبات را به حداقل رساند. همان‌گونه که در قسمت نتایج عنوان شد، فرآیند اینتراستریفیکاسیون منجر به افزایش معنی‌دار محتوای صابون در نمونه‌ها می‌گردد ( $p < 0/05$ ). این نتایج با یافته‌های بهمدی و همکاران، (۱۳۸۶)؛ کوچک یزدی و عالمزاده (۱۳۹۱) و Farmani و همکاران (۲۰۰۹) هم‌خوانی دارد.

<sup>1</sup> Partial Acylglycerols <sup>2</sup> Disaturated-monounsaturated

<sup>3</sup> Monosaturated-Diunsaturated <sup>4</sup> Waxy Mouthfeel

اثر اینتراستریفیکاسیون شیمیایی بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی مخلوط‌های پالم استئارین/ روغن کانولا

۶۰/۴۰ برای تولید واناسپاتی ایرانی و مخلوط اینتراستریفیه شده ۵۰/۵۰ جهت تولید چربی فرمولاسیون بستنی کاملاً مناسب می‌باشند. تحقیق حاضر می‌تواند اطلاعات ارزشمندی راجع به فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی و فرمولاسیون‌های چرب بدون ترانس را در اختیار صنعت قرار دهد.

## منابع

بهمدی، ه، زندی، ز، گلدانی، م. و قوامی، م. (۱۳۶۸). تولید چربی بازساخته از مخلوط روغن آفتابگردان و فلیک سویا. مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، شماره ۴، زمستان، صفحات ۲۰-۱۱.

بی‌نام. (۱۳۸۸). روغن خوراکی مصرفی خانوار - ویژگی‌ها، استاندارد شماره ۹۱۳۱. سازمان ملی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.

بی‌نام. (۱۳۸۵). کره گیاهی (مارگارین) - ویژگی‌ها، استاندارد شماره ۱۴۳. سازمان ملی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.

کوچک یزدی، ز. و عالمزاده، الف. (۱۳۹۱). بررسی تغییر ویژگی‌های کیفی مخلوط‌های روغن آفتابگردان و روغن پالم حاصل از واکنش استرکردن داخلی توسط آنزیم لیباز. نشریه پژوهش و نوآوری در علوم و صنایع غذایی، جلد اول، صفحات ۱۱-۲۲.

Ahmadi, L. & Marangoni, A. G. (2009). Functionality and physical properties of interesterified high oleic shortening structured with stearic acid. *Food Chemistry*, 117, 668-673.

Akoh, C. C. & Min, D. B. (2008). *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, Third Edition*, Taylor & Francis.

AOCS. (1996). *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 4th Ed., AOCS Press, Champaign.

Dos Santos, M. T., Gerbaud, V. & Le Roux, G. A. C. (2014). Solid Fat Content of vegetable oils and simulation of interesterification reaction: Predictions from thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 126, 198-205.

۱۰ تا  $33/3^{\circ}\text{C}$  قرار دارد. از این رو تمامی این مخلوط‌های اینتراستریفیه شده در دمای بدن کاملاً مایع هستند. مخلوط‌های اینتراستریفیه شده حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد پالم استئارین با توجه به نقطه ذوب پایین‌شان (به ترتیب ۱۰/۶۰ و ۱۵/۱۰ درصد) عملاً جهت استفاده در چربی‌های پلاستیک مناسب نیستند.

مقدار SFC در دماهای مختلف تعیین کننده نوع کاربرد روغن می‌باشد. به عنوان مثال مقدار SFC بین  $10^{\circ}\text{C}$  -۴ نشان‌دهنده قابلیت پخش‌پذیری<sup>۱</sup> محصولات در دمای یخچال می‌باشد، که SFC کمتر از ۳۲ درصد در  $10^{\circ}\text{C}$  جهت پخش‌پذیری مناسب ضروری است (dos Santos et al., 2014). بر اساس نتایج جدول ۶ مقدار SFC مخلوط‌های اینتراستریفیه شده حاوی ۵۰-۱۰ درصد پالم استئارین در دمای  $10^{\circ}\text{C}$ ، کمتر از ۳۲ درصد بود (۲۳/۴۸- ۶/۱ درصد). در نتیجه این مخلوط‌ها پخش‌پذیری خوبی را در دمای یخچال از خود نشان می‌دهند (dos Santos et al., 2014).

## نتیجه‌گیری

در مجموع می‌توان گفت، فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به بهترین شکل منجر به اصلاح ویژگی‌های ذوبی مخلوط‌های پالم استئارین/روغن کانولا از طریق کاهش SMP و SFC آن‌ها شد. منحنی SFC مخلوط‌های اینتراستریفیه شده با شیب تندتری نسبت به SFC مخلوط‌های اولیه متناظرشان کاهش یافتند. این مسئله نشان‌دهنده بهبود خصوصیات ذوبی مخلوط‌ها به دنبال اینتراستریفیکاسیون می‌باشد. همچنین این فرآیند باعث افزایش درصد اسیدهای چرب آزاد و محتوای صابون و کاهش اندیس پراکسید و پایداری اکسایشی مخلوط‌های روغنی شد. با این وجود با توجه به اینکه فرآیند‌های رنگبری و بوگیری به صورت صنعتی و با کارایی بسیار بالا بر روی محصولات نهایی اینتراستریفیه شده انجام می‌گیرد، نگرانی از مقدار اسیدهای چرب آزاد، محتوای صابون و پایداری اکسایشی وجود ندارد. همچنین مشخص شد که مخلوط اینتراستریفیه شده ۹۰/۱۰ جهت تولید مارگارین سیال، مخلوط‌های اینتراستریفیه شده ۸۰/۲۰ و ۷۰/۳۰ به منظور ساخت مارگارین ظرفی نرم، مخلوط‌های ۷۰/۳۰ و

<sup>1</sup> Spreadability

Farmani, J. & Gholitabar, A. (2015). Characterization of Vanaspati Fat Produced in Iran. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92, 709-716.

Farmani J., Hamed M. & Safari, M. (2008). Production of zero trans Iranian vanaspati using chemical transesterification and blending techniques from palm olein, rapeseed and sunflower oils. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 393-399.

Farmani, J., Hamed, M., Safari, M. & Madadlou, A., (2007). Trans-free Iranian vanaspati through enzymatic and chemical transesterification of triple blends of fully hydrogenated soybean, rapeseed and sunflower oils. *Food Chemistry*, 102, 827-833.

Farmani, J., Safari, M. & Hamed, M. (2006). Application of palm olein in the production of zero-trans Iranian vanaspati through enzymatic interesterification. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 636-643.

Farmani, J., Safari, M. & Hamed, M. (2009). *Trans-free fats through interesterification of canola oil/palm olein or fully hydrogenated soybean oil blends*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 11, 1212-1220.

Karabulut, I., Turan, S. & Ergin, G. (2004). Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. *European Food Research and Technology*, 218, 224-229.

Kim, B. H. & Akoh, C. C. (2005). Chemical and Physical Properties of Butterfat-Vegetable Oil Blend Spread Prepared with Enzymatically Transesterified Canola Oil and Caprylic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4954-4961.

Kowalski, B., Tarnowska, K., Gruczynska, E. & Bekas, W. (2004). Chemical and enzymatic interesterification of a beef tallow and rapeseed oil equal-weight blend. *European*

*Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 655-664.

Ledóchowska, E. & Wilczyńska, E. (1998). Comparison of the oxidative stability of chemically and enzymatically interesterified fats. *Lipid/Fett*, 100, 343-348.

Noor Lida, H. M. D., Sundram, K., Siew W. L., Aminah, A. & Mamot, S. (2002). TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(11), 1137-1144.

O'Brien RD. (2008) *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 3rd edn: CRC 376 Press, New York.

Petrauskaite, V., De Greyt, W. & Huygebaert, A. (1998). Physical and chemical properties of *trans*-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(4), 489-493.

Soares, F. A. S. D. M., DA Silva, R. C., Da Silva, K. C. G., Lourenco, M. B., Soares, D. F. & Gioielli, L. A. (2009). Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International*, 42, 1287-1294.

Wang T., Jiang Y. & Hammond E. G. (2005). Effect of randomization on the oxidative stability of corn oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82, 111-117.

Willett, W. C., Stampfer, M. J., Manson, J. E., Colditz, G. A., Speizer, F. E., Rosner, B. A., Hennekens, C. H., Hennekens, C. H., Willett, W. C., Stampfer, M. J., Colditz, G. A., Willett, W. C., Sampson, L. A. & Rosner, B. A. (2005) Intake of trans fatty acids and risk of coronary heart disease among women. *The Lancet*, 341, 581-585.

Zaliha, O., Chong, C. L., Cheow, C. S., Norizzah, A. R. & Kellens, M. J. (2004). Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. *Food Chemistry*, 86, 245-250.