کاهش موثر نقطه ذوب روغنهای خوراکی با استفاده از روش اینتراستریفیکاسیون

سارا فروتن[1]، رضا روستاآزاد[1]

۱. دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

S_Forutan@yahoo.com

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

کارآیی روش اینتراستریفیکاسیون با استفاده از کاتالیزورهای بیوشیمیایی و شیمیایی درکاهش نقطه ذوب روغن خوراکی مورد مطالعه قرار گرفت. در این رابطه مخلوطی از روغن مایع آفتابگردان و روغن سویای کاملاً هیدروژنه با نسبت ۷۵: ۲۵ و نقطه ذوب $58\,^{\circ}C$ بعنوان مبنا انتخاب گردید. در اینتراستریفیکاسیون با استفاده از آنزیم لیپاز نقطه ذوب تا حد $24\,^{\circ}C$ و با استفاده از متیلات سدیم تا حد $32\,^{\circ}C$ کاهش یافت. در هر دو روش روغن بدست آمده حتی در حالت جامد دارای ظاهری مطلوب و یکنواخت بود.

کلمات کلیدی: اینتراستریفیکاسیون آنزیمی، اینتراستریفیکاسیون شیمیایی، روغن، لیپاز، متیلات سدیم، نقطه ذوب

مقدمه

بسیاری از روغنهای مورد مصرف در صنایع غذایی دارای مقادیر قابل توجهی از پیوندهای دوگانه در ساختار مولکولی خود هستند. حضور این پیوندها تاثیر شاخصی در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روغن به جای می گذارد. در میان خصوصیات فیزیکی مهم می توان به نقطه ذوب روغن اشاره کرد. در بعضی از کاربردها مانند مارگارین و خمیرهای شورتنینگ مورد استفاده در صنعت قنادی، روغن مورد استفاده باید دارای نقطه ذوب بالا بوده و در شرایط عادی جامد باشد. در صنعت شکلات و شیرینی سازی یک ویژگی مطلوب این است که روغن در دمای محیط جامد باشد ولی به محض مصرف در دهان ذوب گردد.

برای اصلاح نقطه ذوب روغنها یک فرآیند شناخته شده هیدروژناسیون است. هیدروژناسیون یک فرآیند شیمیایی جهت اشباع باندهای دوگانه موجود در اسیدهای چرب می باشد. روغن بوسیله واکنش با هیدروژن در دما و فشار بالا و در حضور کاتالیزور نیکل، هیدروژنه می شود. در این فرآیند به هیدروژن کاملاً خالص نیاز است که قسمت اعظم هزینه را تشکیل می دهد ودر نهایت صابون نیکل تشکیل می گردد که با افزودن اسید سیتریک حذف می شود.

با کنترل درجه هیدروژناسیون می توان به نقطه ذوب خاص دست یافت. بنابراین فرآیند هیدروژناسیون می تواند به صورت کامل و یا جزئی بر روی روغن صورت گرفته و نقطه ذوب آن را به میزان مورد نیاز اصلاح نماید اما در این رابطه دو مشکل اساسی وجود دارد. در هیدروژناسیون جزیی اسیدهای چرب ترانس موجود در روغن تا میزان ۲۵-۱۵٪ افزایش می یابد. اسیدهای چرب ترانس کاربردهای متابولیکی خاصی ندارند ودر بدن دررقابت با اسیدهای چرب ضروری می باشند. مصرف زیاد این اسیدها اثرات سویی بر سلامتی انسان خواهد داشت .

برای جلوگیری از تولید اسیدهای چرب ترانس در هیدروژناسیون میتوان عملیات هیدروژناسیون را به صورت کامل انجام داد اما در این صورت نقطه ذوب تا $60\ ^{\circ}C$ افزایش یافته و غیر قابل مصرف خوراکی می گردد.

یک راه برای حل این مشکل، اینتراستریفیکاسیون چربی کاملاً هیدروژنه با یک روغن مایع طبیعی است. روغنهای مایع طبیعی فاقد پیوندهای ترانس می باشند و طی فرآیند تبادل استر- استر، اسیدهای چرب مختلف در تری گلیسریدهای موجود در روغنها و چربیهای مخلوط شده، مبادله می شوند. کاربردهای مختلف این فرآیند شامل موارد زیر می گردد:

۱- رسیدن به پروفایل ذوب مناسب

۲- توسعه ساختار و ظاهر یکنواخت در چربیهای جامد از طریق تغییر خواص کریستالیزاسیون. بوسیله اینتراستریفیکاسیون، کریستالهای روغن از حالت β (کریستالهای درشت) به حالت β' (کریستالهای ریز) در می‌آیند که این تأثیر بسزایی در شکل روغن و عدم دانه دانه شدن آن در هنگام جامد شدن دارد.

۳- جایگذاری اسیدهای چرب ضروری در موقعیتهای مناسب ساختار گلیسرول

۴- ترکیب خواص مطلوب تمامی روغنهای بکار رفته در یک مخلوط

بسته به نوع کاتالیزور بکار رفته دراینتراستریفیکاسیون، دو فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی و آنزیمی وجود دارد. کاتالیزورهای شیمیایی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند متیلات و اتیلات سدیم هستند. این ترکیبات بسیار سمی بوده و لذا در انتهای فرآیند روغن باید تصفیه گردد. عملیات تصفیه مذکور معمولا باعث از دست دادن محصول تا حد ۷ kg/ton می گردد.

در فرآیند اینتراستریفیکاسیون شیمیایی میزان پیشرفت واکنش را نمی توان کنترل نمود و بنابراین امکان انجام واکنش جزیی وجود ندارد. زمان واکنش کوتاه است و در این روش هر سه موقعیت ۱و۲و۳ در تری گلیسرید بطور تصادفی جابجا شده و در نهایت مخلوطی از همه تری گلیسریدهای ممکن حاصل می شود.

کاتالیزور اینتراستریفیکاسیون آنزیمی، آنزیم لیپازی می‌باشد که فقط اسیدهای چرب واقع در موقعیتهای ۱ و ۳ از تری گلیسرید را جابجا می کند. این واکنش نسبتاً کند است و در هر زمان میتوان آن را متوقف نمود و در نتیجه می توان به پروفایل ذوب خاص دست یافت. فواید فرآیندهای آنزیمی را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱-در فرآیند آنزیمی از آنزیم تثبیت شده استفاده میگردد و لذا می توان به دفعات از آنزیم استفاده نمود. بنابراین در مقایسه با فرآیند شیمیایی بسیار مقرون به صرفه می باشد.

۲-فرآیند آنزیمی هیچ گونه محصول جانبی تولید نمی نماید و لذا بر خلاف روش شیمیایی نیازی به شستشو و رنگبری محصول به دست آمده نمیباشد.

۳- تنها فرآیندی که بعد از اینتراستریفیکاسیون آنزیمی باید انجام گیرد بوگیری است تا اسیدهای چرب آزاد تولید شده در طول فرآیند حذف شوند.

۴- این فرآیند به سادگی قابل کنترل است و محصولات متنوعی را می توان با آن تولید کرد.

۵- نیاز به هیچ ماده شیمیایی ندارد و از آنجاییکه آنزیمها ماهیت بیوشیمیایی دارند به محیط زیست آسیب نمی رسانند.

۶- هیچ اسید چرب ترانسی در این روش تولید نمی شود و چون موقعیت ۲ تری گلیسرید در چربی حاصل بدون تغییر می ماند این چربی میتواند یک چربی طبیعی قلمداد گردد.

مواد و روشها

در این مطالعه از روغن سویای کاملاً هیدروژنه با نقطه ذوب ۶۰ $^{\circ}C$ و روغن مایع آفتابگردان(گروه صنعتی بهشهر، تهران) و متیلات سدیم(NaOCH3, Merck) استفاده گردید. آزمایشات اینتراستریفیکاسیون بر روی مخلوط روغن جامد و مایع با نسبت وزنی ۷۵:۲۵ صورت گرفت. به این منظور یک لیتر مخلوط به وزن ۹۰۰ گرم با اختلاط ۲۲۵ گرم روغن جامد ذوب شده در ۷۰ $^{\circ}C$ و ۷۵۰ میلی لیتر روغن مایع آفتابگردان تهیه گردید.

ترکیب اسیدهای چرب به روش AOAC 986.19 با استفاده از گازکروماتوگراف (Shimadzu 17A, 25mm×60m) تعیین شد. تعیین عدد یدی به روش هانوس، اسیدیته به روش AOCS Ca 5a-40 ، نقطه

ذوب به روش لوله سرباز و تعیین درصد چربی جامد به روش (AOCS Cd16-81) با استفاده از NMR (Bruker MQ/20 analyzer, Karlsruhe, Germany) صورت گرفت.

آنزیم لیپاز *Thermomyces lanuginosas* از نوع Lipozyme TL IM تثبیت شده بر گرانولهای سیلیکا (Novo، تهران) با مشخصات مندرج در جدول ۱ بود.

جدول ۱-: مشخصات آنزیم نثبیت شده Lipozyme TL IM

فعالیت جرمی	۴۰۰ $\frac{IUN}{gr}$ *
فعالیت حجمی	۱۷۰ $\frac{M-IUN}{m^3}$
اندازه ذرات (غیرقابل تراکم)	۳۰۰-۱۰۰۰ μm
چگالی (بالک خشک)	۴۵۰ kg/m^3
چکالی (بالک خیس)	۴۲۰ kg/m^3
چکالی مطلق	۱۸۳۰ kg/m^3
افت فشار (تقریبی)	۰/۴ $\frac{bar}{m}$
ویسکوزیته	۰/۰۳Pa.S
دما	۷۰°C
شدت جریان خطی	۱/۲ $\frac{m}{hr}$
رطوبت نسبی	کمتر از ۷۰٪

* IUN (Interesterification Units Novozymes)برابر است با سرعت تبدیل

۰۱ /۰ گرم تری استئارین در لیتر در دقیقه در گرم آنزیم در دمای ۷۰ $°C$

به منظور حذف هوا از آنزیم، ۶۰۰ میلی لیتر روغن مایع آفتابگردان با گرانول آنزیم به نسبت ۸٪ وزنی در حدود ۱۰ دقیقه در حمام آب ۷۰ $°C$ و خلاء حدود ۶۰ cmHg در دور ۲۸۰ rpm تا قطع کامل خروج حباب از گرانولها مخلوط گردید.

برای حذف آب از آنزیم تثبیت شده، ۶۰۰ میلی لیتر روغن مایع آفتابگردان با ۸٪ وزنی آنزیم در دمای ۷۰ $°C$ به مدت ۳۰ دقیقه با همزن الکتریکی مخلوط شد. پس از ۲-۱ دقیقه از قطع اختلاط، روغن از روی آنزیم ته نشین شده تخلیه گردید. این کار ۴ بار تکرار شد تا حدود ۵٪ وزنی آب گرانولها از طریق هیدرولیز روغن بخوبی گرفته شود.

جهت اینتراستریفیکاسیون آنزیمی، ۶۰۰ میلی لیتر از مخلوط روغنی به ۸٪ وزنی آنزیم هواگیری و رطوبت زدایی شده اضافه شد. با اعمال درجه حرارت ۷۰ $°C$ و اختلاط در دور ۲۸۰ rpm واکنش آغاز و هر نیم

ساعت یکبار پس از قطع اختلاط و رسوب نمودن آنزیم،از روغن روی آنزیم بوسیله پیپت نمونه برداری شد. بدین ترتیب طی مدت ۵/۵ ساعت واکنش، ۱۲ نمونه بدست آمد.

جهت اینتراستریفیکاسیون شیمیایی، ۲۰۰ گرم از مخلوط روغنی به مدت ۱۵ دقیقه در دمای حدود ۱۵۰ °C و خلاء ۶۰ cmHg در دور 1200 rpm مخلوط شد. سپس ۲٪ وزنی متیلات سدیم به آن اضافه گردید. به محض افزودن کاتالیزور، مخلوط روغن به رنگ قهوه‌ای درآمد. واکنش طی مدت ۱۵ دقیقه کامل گردید. پس از آن با کاهش دما به کمتر از ۱۰۰ °C و افزایش ۵ میلی لیتر اسید سیتریک ۲۰٪، کاتالیزور غیرفعال گردید. آنگاه از روغن بدست آمده نمونه برداری و آزمایشهای نقطه ذوب و NMR بر روی آن انجام شد.

نتایج و بحث

ترکیب اسیدهای چرب موجود در روغن سویای کاملاً هیدروژنه و روغن مایع آفتابگردان در جداول ۲ و ۳ نشان داده شده است.

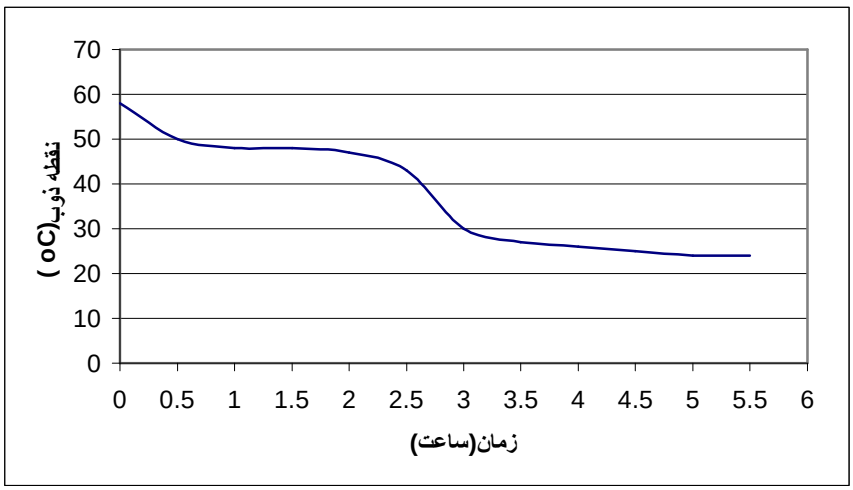
جدول ۲- ترکیب اسیدهای چرب موجود در روغن سویای کاملاً هیدروژنه

اسید چرب	مقدار (٪)
اسید مایرستیک (C14 :0)	0.1307
اسید پالمتیک (C16 :0)	11.2327
اسید استئاریک (C18 :0)	79.5027
اسید الایدیک (C18 :1)	2.3099
اسید اولئیک (C18 :1)	3.0845
اسید لینولئیک (C18 :2)	2.2045
اسید لینولنیک (C18 :3)	0.7313
اسید بهنیک (C22 :0)	0.4358
سایر اسیدهای چرب	0.3680

جدول ۳ - ترکیب اسیدهای چرب موجود در روغن مایع آفتابگردان

اسید چرب	مقدار (٪)
اسید پالمتیک	6.2189
اسید استئاریک	3.7732
اسید اولئیک	25.8189
اسید لینولئیک	62.1559
اسید لینولنیک	0.28
اسید آراشیدیک	0.2051
اسید بهنیک	0.747
سایر اسیدهای چرب	0.801

مهمترین هدف از فرآیند اینتراستریفیکاسیون مخلوط روغنها، کاهش نقطه ذوب می‌باشد. در اینتراستریفیکاسیون شیمیایی، با پیشرفت کامل واکنش نقطه ذوب از $58\,^{\circ}C$ اولیه به مقدار نهایی $32\,^{\circ}C$ تنزل یافت در حالیکه در اینتراستریفیکاسیون آنزیمی، نقطه ذوب با پیشرفت جزیی واکنش کاهش تدریجی نشان داد. شکل ۱ نحوه این کاهش را با پیشرفت واکنش در زمان نشان می دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نقطه ذوب مخلوط از $58\,^{\circ}C$ اولیه به تدریج تا حدود $45\,^{\circ}C$ کاهش یافته و سپس با یک افت سریع به حدود $30\,^{\circ}C$ می رسد. پس از این افت نیز یک روند نزول تدریجی دیگر بین نقاط ذوب $30\,^{\circ}C$ و $24\,^{\circ}C$ مشاهده می شود.



شکل ۱ - تأثیر اینتراستریفیکاسیون بر نقطه ذوب مخلوط روغن

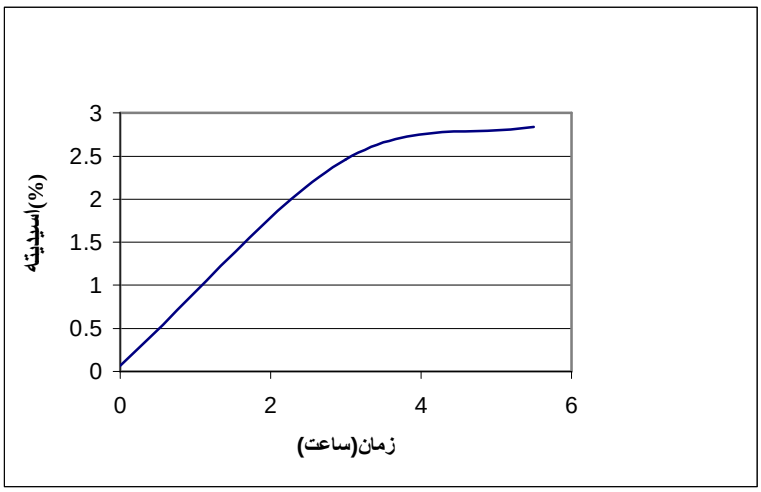
با توجه به تعریف اینتراستریفیکاسیون، در این فرآیند ترکیب اسیدهای چرب موجود در روغن تغییر نکرده و فقط محل آنها در ساختار تری گلیسرید عوض میشود. جهت تحقیق این نظر بر روی آخرین نمونه اخذ شده کروماتوگرافی گازی صورت گرفت. جدول ۴ حاصل این آنالیز را نشان می دهد.

جدول ۴ - ترکیب اسید چرب در مخلوط روغن استریفیه

اسید چرب	مقدار(٪)
اسید مایرستیک	0.0770
اسید پالمتیک	7.6352
اسید پالمیتواولئیک	0.0422
اسید استئاریک	19.7524
اسید اولئیک	19.2997
اسید لینولئیک	50.7327
اسید لینولنیک	0.2621
اسید آراشیدونیک	0.1041
اسید گادولیک	0.0437
اسید بهنیک	0.5911
سایر اسیدهای چرب	1.4598

علاوه بر ترکیب اسیدهای چرب، چون با اینتراستریفیکاسیون باندهای دوگانه باز نمی‌شوند، انتظار می رود در عدد یدی روغن تغییری حاصل نگردد. عدد یدی روغن مایع ۱۲۶ و عدد یدی روغن سویای هیدروژنه ۱۱/۰۲۷ و مقدار آنها در مخلوط به نسبت ۷۵ به ۲۵ بوده است. بنابراین انتظار می رود عدد یدی روغن بدست آمده در حدود ۹۷/۲۶ باشد. عدد یدی اندازه گیری شده در نمونه آخر ۱۰۲/۴۶ بود که البته با کمتر از ۵٪ تفاوت در محدوده قابل قبولی از مقدار پیش بینی شده می باشد.

یکی از معایب اینتراستریفیکاسیون آنزیمی، افزایش اسیدیته روغن بعلت هیدرولیز آن بواسطه آب درون ماتریس آنزیم تثبیت شده است. شکل ۲ نشان می دهد که علیرغم آبگیری اولیه آنزیم، اسیدیته روغن پس از حدود ۵/۵ ساعت از مقدار ناچیز اولیه تا حدود ۳ افزایش یافته است.



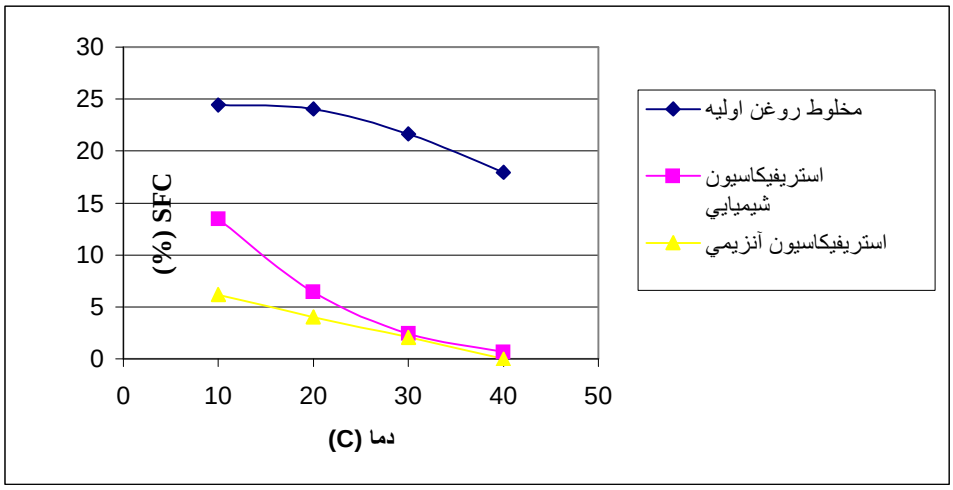
شکل ۲- تأثیر اینتراستریفیکاسیون آنزیمی بر اسیدیته روغن

یکی دیگر از تأثیرات فرآیند اینتراستریفیکاسیون، کاهش محتوای چربی جامد درون روغن (Solid Fat Content, SFC) می‌باشد. جدول ۵ درصد چربی جامد تمام نمونه‌های حاصل از اینتراستریفیکاسیون آنزیمی دردماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و $40\ ^{\circ}C$ را نشان می دهد.

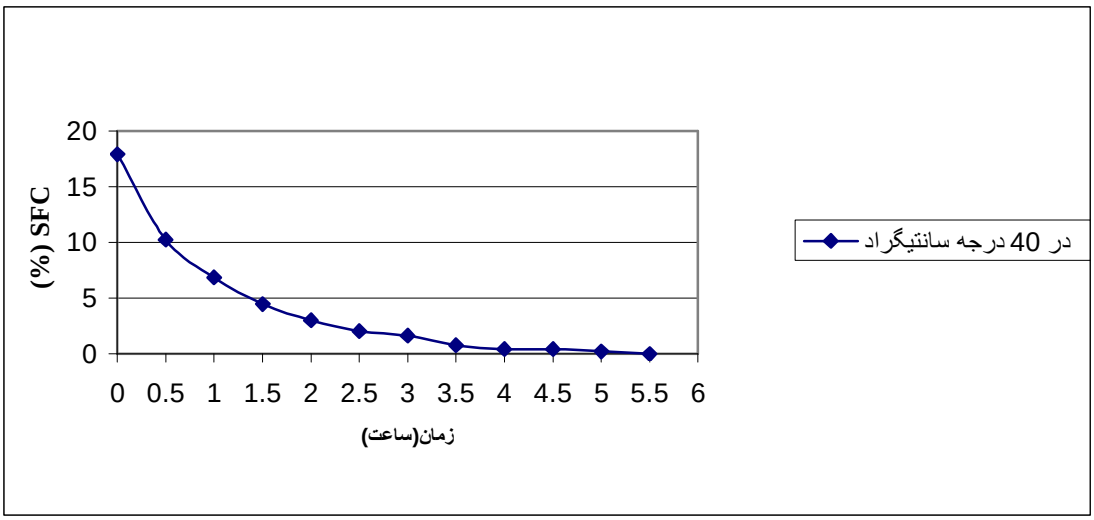
جدول ۵ – درصد چربی جامد نمونه های روغن حاصل از اینتراستریفیکاسیون آنزیمی

	%SFC			
شماره نمونه	۱۰ °C	۲۰ °C	۳۰ °C	۴۰ °C
۰	۲۴/۴۲۸	۲۴/۰۴۰	۲۱/۶۳۸	۱۷/۹۳۴
۱	۱۶/۶۱۲	۱۵/۸۳۶	۱۳/۷۹۶	۱۰/۲۵۴
۲	۱۳/۳۲۹	۱۳/۲۰۰	۱۰/۳۰۰	۶/۸۷۰
۳	۱۱/۱۷۵	۱۱/۱۰۲	۸/۰۷۰	۴/۴۸۱
۴	۸/۹۶۹	۸/۶۶۸	۵/۹۵۳	۳/۰۲۵
۵	۷/۶۱۸	۷/۱۲۸	۴/۹۸۴	۲/۰۴۸
۶	۷/۱۴۴	۶/۱۷۶	۳/۶۵۸	۱/۶۴۸
۷	۷/۶۲۱	۵/۷۶۴	۳/۱۶۲	۰/۷۷۶
۸	۷/۷۹۳	۴/۸۶۷	۲/۷۶۹	۰/۴۳۸
۹	۷/۲۸۸	۴/۶۰۷	۲/۳۲۴	۰/۴۳۳
۱۰	۷/۲۹۹	۴/۷۳۰	۲/۳۳۸	۰/۲۳۸
۱۱	۶/۲۰۰	۴/۰۳۸۵	۲/۱۰۵۵	۰/۰۰

شکل ۳ تغییر عارض در محتوای چربی جامد مخلوط روغن اولیه و روغن فرآوری شده و شکل ۴ مقدار چربی جامد روغن استریفیه آنزیمی برحسب زمان برای دمای ۴۰ °C را نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می شودکاهش چربی جامد در اثر اینتراستریفیکاسیون کاملاً مشهود است.



شکل ۳ – درصد چربی جامد روغن اولیه و روغن استریفیه



شکل ۴- تأثیر زمان اینتراستریفیکاسیون بر درصد چربی جامد مخلوط روغن

تقدیر و تشکر

از مدیریت محترم گروه صنعتی بهشهر و پرسنل آزمایشگاه تحقیقات و بخصوص سرکار خانم مهندس الهام السادات صباغیان بخاطر مساعدت در انجام این پژوهش قدردانی بعمل می آید.

منابع و مراجع

[1] Akoh C.C. and Min D.B., Food Lipids : Chemistry, Nutrition, Biotechnology, Marcel Dekker Inc, New York, 1998.

[2] Marangoni A.G. and Rousseau D., "Engineering triacylglycerols : the role of interesterification", Trends in Food Science and Technology, Elsevier Science Ltd, Vol.6, October 1995: PP.329-335.

[3] Moran D.P.J. and Rajah K.K., Fats in Food Products, Blackie Academic and Professional, 1994.

[4] Ranganna S., Handbook of Analysis and Quality Control for fruit and vegetable products,2cd edition, TATA McGRAW HILL, New Delhi, 1986.

[5] www.novozymes.com

[6] Xu X., "Production of specific-structured triacylglycerols by Lipase-catalyzed reactions: a review", European Journal of Lipid Science Technology, WILEY-VCH, 2000: PP. 287-303.

[7] Zhang H. and Et al, "Production of Margarine Fats by Enzymatic Interesterification with Silica-Granulated *Thermomyces lanuginosa* Lipase in a Large-Scale study", JAOCS, AOCS Press, Vol. 78, No.1, 2001 : PP.57-64.