

مدل سازی نقطه ذوب لغزشی چربی های اینتراستریفیه شده به روش شیمیایی به صورت تابعی از ترکیب اسیدهای چرب

محمدحسین نائی¹، جمشید فرمانی²، عزیزالله زرگران³

1- کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
2- نویسنده مسئول: استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
پست الکترونیکی: jamshid_farmani@yahoo.com
3- استادیار انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: 94/8/11

تاریخ دریافت: 94/5/24

چکیده

سابقه و هدف: نقطه ذوب لغزشی SMP (Slip Melting Point) یکی از ویژگی کیفی و عملکردی مهم چربی‌هاست. با این حال، روش‌های رایج اندازه‌گیری نقطه ذوب معمولاً زمان‌بر هستند. لذا در این پژوهش مدل‌های رگرسیونی جهت توصیف SMP چربی‌های اینتراستریفیه شده به صورت تابعی از ترکیب اسیدهای چرب‌شان ساخته شدند.

مواد و روش‌ها: مخلوط‌های روغن سویا و پالم استئارین با نسبت‌های مختلف تحت اینتراستریفیکاسیون شیمیایی قرار گرفتند و ترکیب اسیدهای چرب و نقطه ذوب آن‌ها مشخص شد. SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده به صورت تابعی از ترکیب اسیدهای چرب با کمک آنالیزهای رگرسیونی مدل‌سازی شد. شاخص‌های نیکوئی برازش مدل‌های مختلف ارزیابی شد و در انتها بهترین مدل برای پیش‌بینی SMP چربی‌های اینتراستریفیه شده معرفی گردید.

یافته‌ها: SMP مخلوط‌ها بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی به شکل معنی‌داری کاهش یافت ($p < 0/05$). همبستگی پیرسون معنی‌دار بسیار خوب ($r > 0/99$) بین تمامی اسیدهای چرب و SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا؛ پالم استئارین مشاهده شد ($p < 0/01$). بنابراین از استراتژی‌های زیر برای مدل‌سازی SMP استفاده شد: مدل‌سازی SMP به عنوان تابعی از اسیدهای چرب پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولنیک؛ مدل‌سازی SMP به عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل و اسیدهای چرب غیراشباع کل؛ مدل‌سازی SMP به عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل. مدل‌های پیشنهادی جهت پیش‌بینی SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا؛ پالم استئارین دارای ضریب همبستگی (بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده) بزرگ‌تر از 0/99 و میانگین خطای مطلق به ترتیب کم‌تر از $0/52^{\circ}\text{C}$ بود، که نشان دهنده قدرت پیش‌بینی بالای مدل‌ها می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج اعتبارسنجی نشان داد، مدل خطی چندگانه به صورت تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل و غیراشباع کل و مدل گمپرتز به عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل می‌توانند SMP چربی‌های مختلف اینتراستریفیه شده را به خوبی پیش‌بینی کنند. این مدل‌ها می‌توانند در طراحی فرمولاسیون‌های چربی‌های اینتراستریفیه مفید باشند.

واژگان کلیدی: اینتراستریفیکاسیون شیمیایی، مدل‌سازی، نقطه ذوب لغزشی، ترکیب اسیدهای چرب

• مقدمه

است، فرآیند اینتراستریفیکاسیون منجر به تولید اسیدهای چرب ترانس نمی‌گردد. این فرآیند بهترین روش جهت تولید چربی‌های شکل‌پذیر بدون ترانس، به حساب می‌آید (1-5). اینتراستریفیکاسیون با بازآرایی مجدد اسیدهای چرب در ستون اصلی گلیسرول بدون تغییر ترکیب شیمیایی اسیدهای

با افزایش شواهد مربوط به اثرات سوء اسیدهای چرب ترانس بر سلامت انسان مانند افزایش خطر ابتلا به بیماری‌های قلبی، مطالعات و قوانین نظارتی بر کاهش دریافت این ترکیبات از رژیم‌های غذایی تاکید دارند. برخلاف هیدروژناسیون که عامل اصلی تولید اسیدهای چرب ترانس

ترکیب تری آسیل گلیسرول مهم ترین عامل تعیین کننده خواص فیزیکی چربی ها است. توزیع اسیدهای چرب در داخل تری آسیل گلیسرول روغن ها و چربی های طبیعی به صورت انتخابی می باشد. در حقیقت اسیدهای چرب غیراشباع غالباً موقعیت Sn-2 مولکول تری آسیل گلیسرول اکثر روغن ها و چربی ها را اشغال می کنند (تئوری توزیع 1 و 3 رندوم، 2 رندوم). بر این اساس، مخلوط های مختلف روغن ها/چربی های طبیعی، با وجود داشتن ترکیب اسید چرب یکسان، لزوماً ترکیب تری آسیل گلیسرول و به تبع آن خصوصیات فیزیکی مشابهی نخواهند داشت. به دنبال اینتراستریفیکاسیون شیمیایی، اسیدهای چرب به صورت تصادفی بین تری آسیل گلیسرول ها باز توزیع می شوند (تئوری توزیع کاملاً تصادفی). واکنش در نهایت زمانی که همه تری آسیل گلیسرول های ممکن ساخته شد، به حالت تعادل می رسد (11، 8، 7). به دلیل توزیع کاملاً تصادفی اسیدهای چرب به دنبال اینتراستریفیکاسیون، می توان نتیجه گرفت که ساختار تری آسیل گلیسرول ها تنها تابعی از ترکیب اسیدهای چرب مخلوط های اینتراستریفیه شده است (12). از نظر تئوری، اینتراستریفیکاسیون شیمیایی مجزای دو چربی مختلف با ترکیب تری آسیل گلیسرول متفاوت اما ترکیب اسید چرب یکسان، به ترکیب تری آسیل گلیسرول مشابه و به تبع آن خصوصیات فیزیکی یکسان منتج خواهد شد (7). تغییرات ساختار تری آسیل گلیسرول ها بر اثر فرآیند اینتراستریفیکاسیون، تغییرات نقطه ذوب را موجب می شود (13). از این رو، یک مدل ریاضی که به توصیف رابطه بین SMP و ترکیب اسیدهای چرب بپردازد، می تواند در پیش بینی نتایج اینتراستریفیکاسیون مفید باشد.

تاکنون، مطالعات اندکی در زمینه مدل سازی نقطه ذوب چربی های اینتراستریفیه شده منتشر شده است. Boyaci و همکاران (12) استفاده از یک تابع خطی چندگانه در جهت ارتباط SMP با مقادیر پنج اسید چرب (پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولنیک) را مورد ارزیابی قرار دادند. آن ها از روش حداقل مربعات برای محاسبه ضرایب ویژه هر یک از این اسیدهای چرب قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون استفاده و از این ضرایب و ترکیب اسید چرب روغن ها در جهت محاسبه SMP بهره گرفتند. مقایسه مقادیر محاسباتی و آزمایشگاهی SMP، رابطه خطی بین این مقادیر قبل از اینتراستریفیکاسیون را نشان نمی دهد (زیرا با توجه به توزیع انتخابی اسیدهای چرب در این مخلوط ها، ترکیب اسید چرب

چرب، باعث اصلاح خواص فیزیکی و عملکردی آن ها می شود (6، 5). در طول این فرآیند خصوصیات فیزیکوشیمیایی محصولات، نظیر ترکیب تری آسیل گلیسرول، نقطه ذوب، محتوای چربی جامد SFC (Solid fat content) و رفتار بلورینه شدن دچار تغییر می گردد. بر این اساس، اینتراستریفیکاسیون معمولاً با آنالیز تری آسیل گلیسرول و تعیین نقطه ذوب و SFC کنترل می شود (7).

طبق تعریف، نقطه ذوب دمایی است که در آن تغییر حالت ماده از جامد به مایع اتفاق می افتد. با توجه به اینکه چربی های طبیعی مخلوط پیچیده ای از ترکیبات مختلف هستند، تبدیل آن ها به شکل مایع کامل از طریق نرم شدن تدریجی انجام می شود. در نتیجه، این ترکیبات بر خلاف مواد خالص دارای نقطه ذوب دقیقی نمی باشند. نقطه ذوب از مهم ترین ویژگی های فیزیکی چربی ها جهت کنترل کیفی و ساخت محصولات چرب است. عواملی نظیر درجه غیراشباعیت، طول زنجیره کربنی، اشکال ایزومریک (سیس و ترانس) اسیدهای چرب و موقعیت آن ها در ستون اصلی گلیسرول و همچنین زمان و شرایط تمپرینگ بر نقطه ذوب چربی ها اثرگذار است (9، 8). روش های مختلفی نظیر نقطه ذوب وایلی (Wiley)، نقطه ذوب لغزشی SMP (Slip melting point)، نقطه نرم شدن (Softening point) و تکنیک های دستگاهی شامل نقطه ذوب متلر (Mettler melting point) و گرماسنجی پویشی افتراقی (Differential scanning calorimetry) جهت بررسی نقطه ذوب چربی ها موجود است (10). SMP به عنوان دمایی تعریف می شود که در آن چربی در یک لوله موئین باز شروع به حرکت می کند. در دمای SMP، چربی ها تقریباً حاوی 4% چربی جامد هستند. در واقع، در این روش ابتدای محدوده ذوبی اندازه گیری می شود. این روش اگرچه روش ساده ای است، اما نمونه ها حتماً به یک مرحله تمپرینگ طولانی مدت (16 ساعت) نیاز دارند (9، 11). در صنعت عملاً از مدت زمان کوتاه تری (1 ساعت) بدین منظور استفاده می شود، که نتایج در این شرایط دارای نوسان و همراه با خطای انسانی و عدم دقت لازم می باشد. در این زمینه، پیش بینی SMP بر طبق ترکیب اسیدهای چرب (که تحت تأثیر اینتراستریفیکاسیون قرار نمی گیرد و ابزار آنالیز آن (کروماتوگرافی گازی) بسیار معمول است) می تواند به صرفه جویی در زمان، کاهش خطای انسانی و به تولید فرمولاسیون چربی های بازساخته کمک فراوانی کند.

مدل‌ها در تخمین SMP نمونه‌های اینتراستریفیه شده مربوط به سایر مطالعات نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. در انتها بهترین مدل در جهت پیش‌بینی SMP چربی‌های اینتراستریفیه شده به‌عنوان تابعی از ترکیب اسیدهای چرب معرفی شد.

• مواد و روش‌ها

مواد: روغن سویا (خنثی، رنگبری و بی بو شده) و پالم استئارین اهدایی از شرکت روغن گیاهی نوش آذر (تهران، ایران) بود. روغن‌ها پس از تهیه، تا زمان استفاده در دمای یخچال نگهداری شدند. متوکسید سدیم از شرکت مرک (آلمان) خریداری گردید. خاک رنگبر و خاک کمک صافی از شرکت روغن گیاهی پرتو دانه خزر (بهشهر، ایران) تهیه شد. سایر مواد شیمیایی با درجه کروماتوگرافی یا تجزیه‌ای از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند.

تهیه مخلوط روغن‌ها: مخلوط‌های دوتایی روغن سویا: پالم استئارین با نسبت‌های 10:90، 20:80، 30:70، 40:60، 50:50، 60:40، 70:30، 80:20، 90:10 و 100:00 (وزنی/وزنی) تهیه و جهت حذف کامل رطوبت، به مدت 15 دقیقه، تحت فشار مطلق 0/8 بار و همزدن توسط همزن مغناطیسی با دور 300 rpm مخلوط گردید. از مخلوط‌های حاصل جهت آزمایش‌های مربوط به نمونه‌های اولیه نمونه-گیری شد.

اینتراستریفیکاسیون شیمیایی: ابتدا مخلوط‌های چربی در یک ارلن بوخنر در دمای 100 °C تحت خلا (0/2 بار مطلق) به مدت 20 دقیقه خشک شدند. اینتراستریفیکاسیون شیمیایی در یک ارلن بوخنر به وسیله 0/5 درصد (وزنی/وزنی) متوکسید سدیم پودری در دمای 90 °C، تحت خلا (0/2 بار مطلق)، همزنی 300 rpm و به مدت 1 ساعت صورت گرفت. واکنش با افزودن 2 درصد (وزنی/وزنی) محلول آبی 20 درصد اسید سیتریک، تحت همزنی 300 rpm و خلا 0/2 بار مطلق به مدت 15 دقیقه غیر فعال شد. در ادامه جهت جداسازی کاتالیست، عملیات رنگبری به مدت 15 دقیقه با افزودن 1/5 درصد (وزنی/وزنی) خاک رنگبر به مخلوط روغنی و حرارت دادن (در 110 °C) تحت خلا و دور 300 rpm انجام گرفت. کاتالیست و خاک رنگبر با استفاده از قیف بوخنر و کاغذ صافی آغشته شده به کمک خاک صافی از روغن جدا شد (جهت حذف کامل صابون، عملیات رنگبری دو بار انجام شد). از روغن صاف شده جهت انجام مراحل بعدی استفاده گردید (4).

اندازه‌گیری ترکیب اسیدهای چرب: آماده‌سازی متیل استر اسیدهای چرب مطابق روش AOCS Ce 2-66 و آنالیز آن‌ها با

تنها عامل مؤثر بر SMP این مخلوط‌ها نیست)، در حالی که SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده به دلیل توزیع کاملاً تصادفی اسیدهای چرب با دقت خوبی ($r=0/956$) قابل تخمین بود. فرمانی و همکاران (2) همبستگی خطی خوبی ($R^2>0/99$) را بین میزان کل اسیدهای چرب اشباع و SMP مخلوط‌های سه‌تایی سویای کاملاً هیدروژنه، روغن کانولا و آفتابگردان که به طریقه آنزیمی اینتراستریفیه شده بودند، گزارش کردند. Fasina و همکاران (14) به یک رابطه خطی با همبستگی خوب ($R^2>0/95$) بین خصوصیات ذوبی (دمای شروع ذوب شدن، دمای پایان ذوب شدن، نقطه اوج دمای ذوب و آنتالپی ذوب) 12 گونه روغن گیاهی که توسط گرماسنجی پوشی افتراقی مورد بررسی قرار گرفته بودند و مقدار اسیدهای چرب تک غیراشباع و چند غیراشباع دست یافتند. نتایج تحقیقات آن‌ها یک همبستگی ضعیف ($R^2=0/27$) بین خصوصیات ذوبی و اسیدهای چرب اشباع را نشان می‌دهد که از این مسئله از واقعیت دور به نظر می‌رسد. ابراهیمی (10) از مدل‌های رگرسیونی خطی چندگانه (به منظور بررسی تأثیر همزمان اسیدهای چرب بر روی متغیر پاسخ) و چندین نوع از توابع سیگموئیدی (به‌صورت تابعی از اسیدهای چرب اشباع) جهت پیش‌بینی مقادیر SMP مخلوط‌های دوتایی پالم اولئین کاملاً هیدروژنه شده و روغن سویا اینتراستریفیه شده آنزیمی، استفاده کرده است. بر اساس مطالعات وی، مدل سیگموئیدی Gompertz به دلیل دارا بودن بیشترین ضریب تعیین (0/99) و کم‌ترین میانگین خطای مطلق (0/30 درصد) نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، مناسب‌ترین مدل پیشنهادی در راستای پیش‌بینی SMP چربی‌های اینتراستریفیه به‌صورت تابعی از ترکیب اسیدهای چرب می‌باشد.

هدف مطالعه حاضر دستیابی به یک مدل ریاضی ساده جهت پیش‌بینی SMP مخلوط‌های روغنی اینتراستریفیه شده بر اساس ترکیب اسیدهای چرب آن‌ها می‌باشد. در اولین بخش تحقیق، مخلوط‌های روغن سویا و پالم استئارین با نسبت‌های مختلف تهیه و تحت اینتراستریفیکاسیون شیمیایی قرار گرفت و ترکیب اسید چرب و SMP مخلوط‌ها تعیین شد. در دومین قسمت، کفایت ترکیب اسیدهای چرب در پیش‌بینی SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده در جهت انتخاب متغیر مستقل به کمک ضرایب همبستگی پیرسون (Pearson correlation coefficients) مورد ارزیابی قرار گرفت، همچنین توانایی چند نوع مختلف از مدل‌های رگرسیونی در پیش‌بینی SMP نسبت به مقادیر آزمایشگاهی بررسی شد. در آخرین مرحله اعتبار

(Mean Absolute Error) توسط نسخه 10 نرم افزار STATISTICA (تلسا، آمریکا) محاسبه و ارزیابی شدند. در انتها جهت اعتباربخشی به مدل های ساخته شده، مقادیر SMP مخلوط های اینتراستریفیه شده مختلف (از کارهای دیگران) به کمک مدل پیشنهادی پیش بینی و با مقادیر واقعی آزمایشگاهی شان مورد برازش قرار گرفت. آزمایش ها در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. مقایسه میانگین ها از طریق آزمون آنالیز واریانس یک طرفه در سطح $p < 0/05$ با استفاده از نرم افزار 21 نرم افزار SPSS انجام شد.

• یافته ها

ترکیب اسیدهای چرب و نقطه ذوب لغزشی: به طور کلی ترکیب اسیدهای چرب از اصلی ترین فاکتورهای مؤثر بر نقطه ذوب چربی ها می باشد. جدول 1 ترکیب اسیدهای چرب و SMP مخلوط ها قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون شیمیایی را نشان می دهد. پالمیتیک و اولئیک اسید به ترتیب با 52/9 و 30/1 درصد اسیدهای چرب غالب پالم استتارین و لینولئیک اسید (به عنوان یک اسید چرب ضروری) و اولئیک اسید به ترتیب با 53/3 و 22 درصد اسیدهای چرب غالب روغن سویا بودند (جدول 1). افزودن روغن سویا به پالم استتارین باعث افزایش محتوای اسیدهای چرب چند غیراشباع گردید که این مسئله در ساخت یک چربی سالم دارای جذابیت است (16). اسیدهای چرب پالمیتیک، استتاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولنیک بیش از 97 درصد از کل اسیدهای چرب مخلوط ها را تشکیل می دادند (جدول 1). بر اساس نتایج جدول 1، بنابر انتظار با افزایش نسبت پالم استتارین در مخلوط ها، به دلیل افزایش تری آسیل گلیسرول های سه اشباعی (با نقطه ذوب بالا)، SMP نیز افزایش یافت ($p < 0/05$). اینتراستریفیکاسیون به شکل معنی داری باعث کاهش ($2-10^{\circ}\text{C}$) SMP مخلوط ها شد ($p < 0/05$). با افزایش سهم پالم استتارین در مخلوط های روغنی با یک روند کلی اختلاف SMP قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون کاهش می یابد. به گونه ای که مخلوط هایی که دارای درصد بالاتری از پالم استتارین هستند، اختلاف SMP قبل و بعد کمتری را نسبت به مخلوط های حاوی روغن سویای بیشتر، از خود نشان می دهند.

دستگاه کروماتوگرافی گاز-مایع ساخت شرکت Agilent (آمریکا) مدل 6100 و بر طبق روش 91-1 Ce AOCs انجام گردید (15). دستگاه مجهز به جایگاه تزریق دویاره کننده (Splited) و آشکارساز یونیزاسیون شعله بود. نام ستون مویینه CP Sil 88، طول، قطر داخلی و ضخامت آن به ترتیب 100 متر، 0/25 میلی متر و 0/25 میکرومتر بود. نسبت دویارگی (Split Ratio) 40، گاز حامل نیتروژن و دمای آشکارکننده و جایگاه تزریق به ترتیب 280 و 240°C بود. دمای راه اندازی ستون 198°C و فشار سر ستون 29/5 PSI بود.

اندازه گیری نقطه ذوب لغزشی: اندازه گیری SMP بر اساس روش لوله مویین باز 3-25 AOCs Cc انجام گرفت (15). نمونه ها تا 10°C بالاتر از نقطه ذوب شان مایع و سپس لوله مویین در داخل ظرف نمونه فرو برده شد تا روغن حدود 1 سانتی متر از لوله مویین بالا برود. جداره بیرونی لوله مویین حاوی نمونه با پنبه پاک گردید و سریعاً در بن ماری آب یخ فرو برده شد تا روغن جامد شود. سپس نمونه ها به مدت 16 ساعت در دمای $1 \pm 6^{\circ}\text{C}$ قرار گرفت. پس از گذشتن این زمان لوله مویین ها به دماسنج متصل و در یک بشر 600 میلی لیتری که حاوی آب با دمای حداقل 10°C کمتر از نقطه ذوب احتمالی نمونه، قرار داده شد. زمانی که اولین لغزش چربی به سمت بالا در لوله مویین مشاهده گردید، به عنوان SMP نمونه در نظر گرفته شد.

مدل سازی و تجزیه تحلیل آماری: به منظور بررسی همبستگی بین SMP و ترکیب اسیدهای چرب، ضرایب همبستگی پیرسون با استفاده از نسخه 21 نرم افزار SPSS (نیویورک، آمریکا) محاسبه شد. مدل سازی SMP به صورت تابعی از اسیدهای چرب با کمک آنالیزهای رگرسیونی و در مورد توابع سیگموئیدی و درجه 2 توسط نسخه 12 نرم افزار Sigma Plot (سیستات، آمریکا) و در رابطه با توابع خطی چندگانه به وسیله نسخه 21 نرم افزار SPSS انجام گرفت. در راستای سنجش توانایی و دقت مدل های ساخته شده، برازش بین داده های تجربی و آزمایشگاهی با بهره گیری از معیارهای سنجش دقت از جمله ضریب همبستگی (r)، ضریب تعیین (R^2)، خطای استاندارد (Standard Error) SE با استفاده از نرم افزار SigmaPlot و همچنین میانگین خطای مطلق MAE

جدول 1. ترکیب اسیدهای چرب و نقطه ذوب لغزشی مخلوط‌های اینتراستریفیه شده شیمیایی روغن سویا: پالم استئارین

| SMP (°C) | | ترکیب اسید چرب (%) | | | | | | | | مخلوط‌ها |
|-------------------|-------------------|--------------------|------|------|----------|-----------|------------|----------|-----------|-----------------|
| بعد | قبل | PUFA | UFA | SFA | 18:3 | 18:2 | 18:1 | 18:0 | 16:0 | |
| - | - | 60/6 | 83/6 | 16/2 | 7/3±0/03 | 53/3±0/07 | 22/0±0/05 | 4/5±0/01 | 11/6±0/03 | PS:SBO 0:100 |
| 24/6 ^b | 33/7 ^a | 55/3 | 79/1 | 20/7 | 6/6±0/02 | 48/7±0/05 | 22/8±0/04 | 4/6±0/02 | 15/2±0/02 | 10:90 |
| 27/4 ^b | 37/1 ^a | 50/1 | 74/8 | 25/2 | 5/8±0/02 | 44/2±0/03 | 23/8±0/02 | 4/8±0/02 | 19/4±0/04 | 20:80 |
| 30/6 ^b | 39/1 ^a | 44/8 | 70/1 | 29/6 | 5/1±0/02 | 39/6±0/03 | 24/4±0/03 | 4/9±0/03 | 24/0±0/02 | 30:70 |
| 33/3 ^b | 42/5 ^a | 39/5 | 65/6 | 34/1 | 4/4±0/01 | 35/1±0/02 | 25/2±0/04 | 5/1±0/02 | 28/0±0/02 | 40:60 |
| 36/3 ^b | 44/6 ^a | 34/2 | 61/1 | 38/5 | 3/7±0/02 | 30/5±0/05 | 26/0±0/02 | 5/3±0/04 | 32/4±0/04 | 50:50 |
| 38/8 ^b | 47 ^a | 29/0 | 56/6 | 43/0 | 3/0±0/03 | 26/0±0/02 | 26/90±0/05 | 5/4±0/03 | 38/4±0/03 | 60:40 |
| 41.6 ^b | 47/8 ^a | 23/7 | 52/1 | 47/4 | 2/2±0/06 | 21/4±0/02 | 27/7±0/06 | 5/6±0/02 | 40/5±0/02 | 70:30 |
| 44/4 ^b | 48/9 ^a | 18/4 | 47/6 | 51/9 | 1/5±0/03 | 16/9±0/03 | 28/5±0/02 | 5/8±0/03 | 44/6±0/07 | 80:20 |
| 47/9 ^b | 50/0 ^a | 13/2 | 43/1 | 56/3 | 0/8±0/02 | 12/3±0/06 | 29/3±0/03 | 5/9±0/05 | 48/7±0/04 | 90:10 |
| 49/8 ^b | 52/8 ^a | 38/6 | 7/9 | 60/8 | 0/1±0 | 7/8±0/02 | 30/1±0/05 | 6/1±0/03 | 52/9±0/06 | 100:0 |

نتایج به صورت میانگین سه تکرار ± انحراف معیار بیان شده است. در هر ردیف، داده‌های نشان داده شده با بالانویس‌های متفاوت دارای اختلاف معنی‌دار در $p < 0/05$ می‌باشند؛ PS، پالم استئارین؛ SBO، روغن سویا؛ SFA، اسیدهای چرب اشباع (مجموع 14:0، 16:0 و 18:0)؛ UFA، اسیدهای چرب غیراشباع (مجموع 18:1، 18:2 و 18:3)؛ PUFA، اسیدهای چرب چند غیراشباع (مجموع 18:2 و 18:3)؛ SMP، نقطه ذوب لغزشی.

است (7). بر اساس نتایج جدول 2، تمامی متغیرهای مستقل مورد ارزیابی همبستگی معنی‌دار بسیار خوبی ($r > 0/99$) را با متغیر پاسخ (SMP) نشان می‌دهند ($p < 0/01$) و همه آن‌ها قابلیت بالایی در انتخاب به‌عنوان متغیر مستقل دارند. متغیرهای پالمیتیک، استئاریک و اسیدهای چرب اشباع کل دارای نقطه ذوب بالایی هستند و بنابر انتظار یک همبستگی مثبت معنی‌دار بین این اسیدهای چرب با SMP مشاهده شد (جدول 2). بر خلاف اسیدهای چرب اشباع، متغیرهای اولئیک، لینولئیک، لینولنیک و اسیدهای چرب غیراشباع کل با توجه به اینکه دارای نقطه ذوبی کمتر از 5°C هستند، اثری منفی بر SMP داشتند (جدول 2).

همبستگی نقطه ذوب لغزشی و ترکیب اسیدهای چرب:

به منظور تشخیص متغیرهایی که دارای همبستگی بیشتر با SMP هستند، ضرایب همبستگی پیرسون بین SMP و اسیدهای چرب پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک، لینولنیک، اسیدهای چرب غیراشباع کل و اسیدهای چرب اشباع کل محاسبه شد (جدول 2). ضریب همبستگی پیرسون ارتباط اساسی میان متغیرها را به تصویر می‌کشد. این پارامتر بین 1- و 1+ است. اگر دو متغیر تمایل به افزایش با هم را داشته باشند، ضریب همبستگی آن‌ها مثبت خواهد بود. در مقابل، اگر یکی از متغیرها تمایل به افزایش به دنبال کاهش دیگری را داشته باشد، در این شرایط ضریب همبستگی منفی

جدول 2. ضرایب همبستگی پیرسون بین نقطه ذوب لغزشی و ساختار اسیدهای چرب مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استئارین

| PUFA | UFA | SFA | 18:3 | 18:2 | 18:1 | 18:0 | 16:0 | SMP | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| -0/998 ^a | -0/997 ^a | 0/998 ^a | -0/998 ^a | -0/998 ^a | 0/998 ^a | 0/998 ^a | 0/998 ^a | 1 | SMP |
| -1/000 ^a | -1/000 ^a | 1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | 0/999 ^a | 1/000 ^a | 1 | 0/998 ^a | 16:0 |
| -1/000 ^a | -1/000 ^a | 1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | 1/000 ^a | 1 | 1/000 ^a | 0/998 ^a | 18:0 |
| -1/000 ^a | -1/000 ^a | 1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | 1 | 1/000 ^a | 0/999 ^a | 0/998 ^a | 18:1 |
| 1/000 ^a | 1/000 ^a | -1/000 ^a | 1/000 ^a | 1 | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -0/998 ^a | 18:2 |
| 1/000 ^a | 1/000 ^a | -1/000 ^a | 1 | 1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -0/998 ^a | 18:3 |
| -1/000 ^a | -1/000 ^a | 1 | -1/000 ^a | -1/000 ^a | 1/000 ^a | 1/000 ^a | 1/000 ^a | 0/998 ^a | SFA |
| 1/000 ^a | 1 | -1/000 ^a | 1/000 ^a | 1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -0/997 ^a | USFA |
| 1 | 1/000 ^a | -1/000 ^a | 1/000 ^a | 1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -1/000 ^a | -0/998 ^a | PUFA |

بالانویس a نشان دهنده معنی‌داری همبستگی در سطح 0/01 می‌باشد؛ SFA، اسیدهای چرب اشباع (مجموع 14:0، 16:0 و 18:0)؛ UFA، اسیدهای چرب غیراشباع (مجموع 18:1، 18:2 و 18:3)؛ PUFA، اسیدهای چرب چند غیراشباع (مجموع 18:2 و 18:3)؛ SMP، نقطه ذوب لغزشی.

همبستگی بسیار قوی ($r=1/0$) بین اسیدهای چرب غیراشباع و اشباع بر قرار است (جدول 2). از سوی دیگر، به دلیل اینکه مجموع اسیدهای چرب موجود در چربی 100 درصد است، افزایش و یا کاهش هر یک بر مقادیر سایر آن‌ها تأثیرگذار خواهد بود. در واقع، توزیع آماری اولئیک، لینولئیک، لینولینیک و اسیدهای چرب غیراشباع کل کاملاً تحت تأثیر مقادیر اسیدهای چرب اشباع کل، پالمیتیک و استئاریک می‌باشد. در نتیجه می‌توان با بهره‌گیری از متغیرهای مستقل ترکیبی اسیدهای چرب اشباع کل و اسیدهای چرب غیراشباع کل که به ترتیب مجموعی از تمامی اسیدهای چرب غیراشباع و اشباع می‌باشند، مدلی ساده‌تر ارائه داد. اثر متغیرهای مستقل اسیدهای چرب اشباع کل و اسیدهای غیراشباع کل بر SMP را می‌توان به شکل زیر نشان داد:

$$\text{معادله 2} \quad \text{SMP} = a(\text{SFA}) + b(\text{UFA}) + f$$

که در این رابطه a و b ضرایب رگرسیون و f مقدار ثابت رگرسیون می‌باشند. SFA و UFA به ترتیب درصد اسیدهای چرب اشباع کل و اسیدهای چرب غیراشباع کل می‌باشد. ضرایب و شاخص‌های نیکوئی برازش مدل در جدول 3 ارائه شده است. بر اساس جدول 3، مدل قدرت بالایی در پیش‌بینی SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استئاریک دارد (به ترتیب با ضریب تعیین و میانگین خطای مطلق 0/998 و 0/21 °C).

مدل سازی نقطه ذوب لغزشی به‌عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل: مطالعات گذشته نشان می‌دهد، SFC و به تبع آن SMP چربی‌ها می‌تواند به شکل بهتری توسط اسیدهای چرب اشباع توصیف شود (19، 18، 2). پالمیتیک و استئاریک اسید اسیدهای چرب اشباع اصلی مخلوط‌ها بودند و مقدار آن‌ها به ترتیب در محدوده 4/6-6/1 و 15/2-52/9 درصد قرار داشت (جدول 1). به منظور ساده‌سازی مدل و همچنین اعمال تأثیر همزمان هر دو اسید چرب پالمیتیک و استئاریک، اسیدهای چرب اشباع کل (که در عمل مجموعی از این دو اسید چرب است) به‌عنوان متغیر مستقل ترکیبی یگانه انتخاب گردید. از این رو SMP به‌عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل (SMP_{SFA}) به کمک توابع خطی ساده (معادله 3)، درجه 2 (معادله 4) و دو تابع سیگموئیدی سیگموئید (معادله 5) و گمپرتز (معادله 6) مدل‌سازی شد. ضرایب همبستگی و شاخص‌های نیکوئی برازش این مدل‌ها در جدول 3 ارائه شده است. بر اساس نتایج جدول 3، تمامی این مدل‌های یگانه (تک متغیره) توانایی خوبی در پیش‌بینی SMP

مدل سازی نقطه ذوب لغزشی به‌صورت ترکیب اسیدهای

چرب: با توجه به این که SMP با یکایک اسیدهای چرب همبستگی بسیار بالایی نشان داد (جدول 2) از استراتژی‌های زیر برای مدل‌سازی استفاده شد: 1- مدل‌سازی SMP به‌عنوان تابعی از اسیدهای چرب پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولینیک 2- مدل‌سازی SMP به‌عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل و اسیدهای چرب غیراشباع کل 3- مدل‌سازی SMP به‌عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل.

مدل سازی نقطه ذوب لغزشی به‌عنوان تابعی از اسیدهای

چرب پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و

لینولینیک: از آن جا که اسیدهای چرب پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولینیک تقریباً تمام ترکیب اسیدهای چرب مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استئاریک را به خود اختصاص داده‌اند (جدول 1)، پس می‌توان انتظار داشت که ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی این مخلوط‌ها تا اندازه زیادی متأثر از نسبت این اسیدهای چرب است. در نتیجه می‌توان از رگرسیون‌های خطی چندگانه (چند متغیره) جهت بررسی تأثیر همزمان همه این اسیدهای چرب بر SMP بهره گرفت. به کمک رگرسیون‌های چندگانه می‌توان همزمان به تحلیل و بررسی چندین متغیر مختلف پرداخت. رگرسیون چندگانه در حقیقت، ارتباط بین یک سری از متغیرهای پیشگو را با متغیر پاسخ مورد نظر بیان می‌کند (17). رابطه بین متغیرهای مستقل اسیدهای چرب پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولینیک و متغیر وابسته SMP به کمک توابع خطی چندگانه به شکل زیر می‌باشد:

معادله 1

$$\text{SMP} = a(P) + b(S) + c(O) + d(L) + e(Ln) + f$$

در رابطه بالا a, b, c, d, e ضرایب رگرسیون و f مقدار ثابت رگرسیون می‌باشند که مسئول برآورد متغیر پاسخ هستند. P, S, O, L و Ln به ترتیب درصد اسیدهای چرب پالمیتیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولینیک است. ضرایب و شاخص‌های نیکوئی برازش مدل در جدول 3 ارائه شده است. این مدل با توجه به ضریب تعیین بالا (0/999) و میانگین خطای مطلق کم (0/13 °C) بالاترین توانایی در پیش‌بینی SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استئاریک را بین تمام مدل‌های پیشنهادی از خود نشان می‌دهد (جدول 3).

مدل سازی نقطه ذوب لغزشی به‌عنوان تابعی از اسیدهای

چرب اشباع کل و اسیدهای چرب غیراشباع کل: یک

SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده به صورت تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل به کمک دو تابع سیگموئیدی سیگموئید (معادله 5) و گمپرتز (معادله 6) به صورت زیر قابل برازش است:

معادله 5

$$SMP = \frac{a}{1 + e^{-\frac{SFA-c}{b}}}$$

معادله 6

$$SMP = ae^{-e^{-\frac{SFA-c}{b}}}$$

a؛ مجانب بالا، b؛ عرض از مبدأ، c؛ نرخ برش، e؛ عدد اولیه - (e=2.71828) و SFA؛ درصد اسیدهای چرب اشباع کل می-باشد.

(SFA) از خود نشان دادند. در بین مدل‌های یگانه، مدل سیگموئیدی گمپرتز دارای بهترین شاخص‌های نیکویی برازش (به ترتیب با ضریب همبستگی و میانگین خطای مطلق 0/999 و 0/21°C) بود (جدول 3). تأثیر اسیدهای چرب اشباع کل به عنوان متغیر مستقل یگانه بر SMP را به کمک تابع خطی ساده می‌توان به شکل مدل زیر ارائه داد:

$$SMP = a(SFA) + c \quad \text{معادله 3}$$

در این معادله a، c و SFA به ترتیب ضریب رگرسیون (شیب خط رگرسیون)، ثابت رگرسیون (عرض از مبدأ) و درصد اسیدهای چرب اشباع کل می‌باشد.

ارتباط بین SMP و اسیدهای چرب اشباع کل را به کمک تابع درجه 2 به شکل زیر می‌باشد:

$$SMP = a(SFA)^2 + b(SFA) + c \quad \text{معادله 4}$$

در معادله بالا a و b ضرایب رگرسیون و c و SFA به ترتیب ثابت رگرسیون و درصد اسیدهای چرب اشباع کل می‌باشد.

جدول 3. ضرایب و شاخص‌های نیکویی برازش مدل‌های پیشنهادی در جهت پیش‌بینی نقطه ذوب لغزشی مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا؛ پالم استتارین به صورت تابعی از ترکیب اسیدهای چرب

| شاخص‌های نیکویی برازش مدل‌ها | | | | ضرایب همبستگی مدل‌ها | | | | | | مدل‌های پیشنهادی |
|------------------------------|------|----------------|-------|----------------------|-------|--------|---------|---------|---------|-------------------------------------|
| MAE | SE | R ² | r | f | e | d | c | b | a | |
| | | | | | | | | | | مدل‌های خطی چندگانه |
| 0/13 | 0/25 | 0/999 | 0/999 | 0 | 62/17 | -9/333 | -0/327 | 14/213 | 0/706 | تابعی از Ln و L, O, S, P |
| 0/21 | 0/29 | 0/998 | 0/999 | 131/937 | - | - | - | -1/201 | -0/58 | تابعی از SFA و UFA |
| | | | | | | | | | | مدل‌های یگانه SMP _{f(SFA)} |
| 0/27 | 0/33 | 0/997 | 0/999 | - | - | - | 11/5698 | - | 0/6356 | خطی ساده |
| 0/52 | 0/68 | 0/995 | 0/997 | - | - | - | 10/6514 | 0/6855 | -0/0006 | درجه 2 |
| 0/24 | 0/32 | 0/998 | 0/999 | - | - | - | 38/3114 | 27/3726 | 71/9064 | سیگموئیدی سیگموئید |
| 0/21 | 0/30 | 0/999 | 0/999 | - | - | - | 34/8922 | 51/986 | 91/7998 | سیگموئیدی گمپرتز |

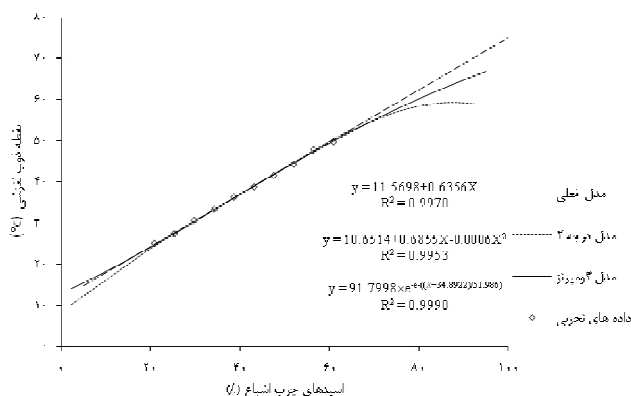
P، پالمیتیک اسید؛ S، استتاریک اسید؛ L، لینولئیک اسید؛ Ln، لینولئیک اسید؛ SFA، اسیدهای چرب اشباع (مجموع 14:0، 16:0 و 18:0)؛ UFA، اسیدهای چرب غیراشباع (مجموع 18:1، 18:2 و 18:3)؛ r، ضریب همبستگی بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده؛ R²، ضریب تعیین؛ SE، خطای استاندارد؛ MAE، میانگین خطای مطلق؛ SMP_{f(SFA)}، نقطه ذوب لغزشی به صورت تابعی از اسیدهای چرب اشباع.

• بحث

اشباعی-دو غیراشباعی عنوان شده است (21). همان‌گونه که عنوان شد با افزایش سهم پالم استتارین در مخلوط‌های روغنی با یک روند کلی اختلاف SMP قبل و بعد از اینتراستریفیکاسیون کاهش می‌یابد. این موضوع به این دلیل است که با افزایش سهم پالم استتارین در فرمول و متعاقباً افزایش تری آسیل گلیسرول‌های سه‌اشباعی، درصد کاهش

همان‌گونه که در بخش یافته‌ها بیان شد، SMP مخلوط‌ها بعد از اینتراستریفیکاسیون کاهش یافت (جدول 1). این نتایج مطابق با یافته‌های قبلی است (21، 20، 4). دلیل کاهش SMP به دنبال اینتراستریفیکاسیون، کاهش تری آسیل گلیسرول‌های سه‌اشباعی با نقطه ذوب بالا و افزایش مقدار تری آسیل گلیسرول‌های دواشباعی-تک غیراشباعی و تک

سیگموئیدی، تابع گمپرتز پرکاربردترین آن‌ها در مدل سازی های ریاضی نظیر مدل سازی های سری های زمان می باشد و تاکنون کاربردهای متنوعی از آن در حوزه های مختلف عنوان شده است (24، 7).



شکل 1. برازش منحنی $SMP_{(SFA)}$ مخلوط های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استئارین با توابع خطی، درجه 2 و سیگموئیدی (گمپرتز)

اعتبارسنجی مدل های پیشنهادی: در راستای بررسی

کفایت یک مدل ریاضی باید قابلیت آن در پیش بینی یک سری دیگر از داده های آزمایشگاهی که در ساخت مدل از آن ها استفاده نشده نیز، مورد ارزیابی قرار گیرد. در این صورت می توان با قاطعیت بالاتری در مورد کارایی یک مدل ریاضی اطمینان حاصل کرد (25). به منظور اعتبارسنجی مدل های خطی چندگانه و مدل گمپرتز پیشنهادی، از معادلات 1، 2 و 6 و ضرایب ارائه شده مربوط به آن ها در جدول 3 جهت پیش بینی SMP مخلوط های اینتراستریفیه شده مخلوط های دوتایی روغن تخم پنبه: پالم استئارین (11)، روغن سویا: پالم اولئین کاملاً هیدروژنه (10)، روغن کانولا: سویای کاملاً هیدروژنه، روغن کانولا: پالم اولئین (4) و مخلوط سه تایی روغن آفتابگردان: روغن کانولا: سویای کاملاً هیدروژنه (2) به عنوان تابعی از ترکیب اسیدهای چرب شان استفاده و مقادیر پیش بینی شده با مقادیر آزمایشگاهی مقایسه و نیکویی برازش بین آن ها ارزیابی شد (جدول 4). بر اساس جدول 4، مدل خطی چندگانه پیشنهادی به عنوان تابعی از اسیدهای چرب پالمیک، استئاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولنیک توانایی بسیار ضعیفی در پیش بینی SMP مخلوط های اینتراستریفیه شده مورد ارزیابی دارد. به نظر می رسد که هر چند مدل خطی چندگانه به صورت تابعی از اسیدهای چرب پالمیک،

تری آسیل گلیسرول های سه اشباعی در اثر اینتراستریفیکاسیون کاهش می یابد. به عبارت دیگر میزان اختلافات SMP بین پروفیل تری آسیل گلیسرول قبل و بعد اینتراستریفیکاسیون در مخلوط هایی با پالم استئارین بالاتر، کمتر است، چون با افزایش سهم پالم استئارین در مخلوط ها محتوای تری آسیل گلیسرول های سه اشباعی زیاد شده و این باعث می شود بعد از واکنش هر چند تعداد این نوع از تری آسیل گلیسرول ها کاهش می یابد، اما به دلیل اینکه هنوز هم مقدار زیادی از آن ها در مخلوط اینتراستریفیه شده موجود است، بعد از فرآیند اختلاف نقطه ذوب کمتری مشاهده شود (22، 23).

به منظور مقایسه و ارزیابی توانایی مدل های یگانه در توصیف منحنی $SMP_{(SFA)}$ مخلوط های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استئارین، داده های تجربی با مدل های خطی، درجه 2 و سیگموئیدی گمپرتز مورد برازش قرار گرفت (شکل 1). همان گونه که در شکل 1 قابل مشاهده است، تغییرات $SMP_{(SFA)}$ رفتاری صعودی و S شکل (سیگموئیدی) دارد. هر سه این مدل ها برازش خوبی را با داده های تجربی در ناحیه خطی منحنی $SMP_{(SFA)}$ مخلوط های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استئارین از خود نشان دادند (شکل 1). با این وجود، به دلیل سیگموئیدی بودن منحنی $SMP_{(SFA)}$ ، در قسمت های ابتدا و انتهای منحنی، مدل های خطی و درجه 2 انحراف بیشتری از داده های تجربی پیدا کردند (شکل 1). در مقادیر اسیدهای چرب اشباع بالاتر از محدوده داده های تجربی، مدل خطی نقطه ذوبی حتی بیشتر از 72°C (نقطه ذوب تری استئارین) را پیش بینی کرد و مدل درجه 2 با توجه به سهمی شکل بودن، پس از رسیدن به نقطه ماکزیمم، کاهش در نقطه ذوب را ارائه داد که در عمل چنین پدیده ای کاملاً از واقعیت دور است. اما در عوض تابع سیگموئیدی گمپرتز با توجه به این که S شکل است، توانست با قابلیت بالاتری SMP را پیش بینی کند (شکل 1). از سوی دیگر با توجه به شاخص های نیکویی برازش بهتر مدل گمپرتز (ضریب تعیین 0/99 و میانگین خطای مطلق $0/21^{\circ}\text{C}$) نسبت به مدل سیگموئید و سایر مدل های یگانه (جدول 3)، می توان نتیجه گرفت، تابع گمپرتز بهترین گزینه در جهت ساخت مدل های یگانه $SMP_{(SFA)}$ است. توابع سیگموئیدی دارای کاربردهای گسترده در حوزه های مختلف می باشند. این توابع دارای دو مجانب افقی در مقادیر بالا و پایین منحنی خود و یک نقطه عطف در مقادیر میانی می باشند. در بین توابع مختلف

چرب پالمیک، استتاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولئیک (معادله 1) تنها برای مخلوط‌های اینتراستریفیه شده روغن سویا: پالم استتارین و با همین محدوده مقداری از اسیدهای چرب مناسب است و کفایت لازم به‌عنوان یک مدل جامع در پیش‌بینی SMP چربی‌های اینتراستریفیه شده را ندارد. در عوض مدل خطی چندگانه به‌عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل و غیراشباع کل و مدل یگانه گمپرتز $SMP_{f(SFA)}$ با توجه به شاخص‌های نیکویی برازش مناسب‌شان (به ترتیب با میانگین خطای مطلق کمتر از 4/03 و 4/16 °C)، قدرت بالایی در پیش‌بینی SMP هم مخلوط‌های دوتایی و هم مخلوط‌های سه‌تایی اینتراستریفیه شده مختلف را دارند (جدول 4).

استتاریک، اولئیک، لینولئیک و لینولئیک (معادله 1)، دارای بهترین شاخص‌های نیکویی برازش بین تمامی مدل‌های پیشنهادی در پیش‌بینی SMP مخلوط‌های روغن سویا: پالم استتارین است (جدول 3)، اما این مدل در پیش‌بینی SMP سایر مخلوط‌های اینتراستریفیه شده ضعیف می‌باشد. چرا که در مورد این تابع، اگر ترکیب اسیدهای چرب خارج از محدوده مورد استفاده در مدل‌سازی تحقیق حاضر (ترکیب اسیدهای چرب مخلوط‌های روغن سویا: پالم استتارین) باشد، SMP با مقادیری منفی و یا حتی فراتر از حداکثر مقدار نقطه ذوب موجود برای چربی‌ها (نری استتارین با 72°C) پیش‌بینی می‌کند که کاملاً دور از واقعیت است. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که مدل خطی چندگانه به صورت تابعی از اسیدهای

جدول 4. مقایسه نقطه ذوب لغزشی تجربی و پیش‌بینی شده انواع چربی‌های اینتراستریفیه شده به کمک مدل‌های پیشنهادی

| مدل گمپرتز $SMP_{f(SFA)}$ (معادله 6) | | مدل خطی چندگانه تابعی از SFA و UFA (معادله 2) | | | مدل خطی چندگانه تابعی از Ln, O, S, P و Ln (معادله 1) | | | نوع چربی‌های اینتراستریفیه شده | |
|--------------------------------------|------|---|------|-------------------|--|--------|----------------|--------------------------------|----------|
| r | MAE | r | MAE | SMP (°C) پیش‌بینی | r | MAE | SMP (°C) تجربی | | |
| 0/95 | 2/46 | 0/94 | 1/78 | | 0/95 | 244/80 | | PS:CSO | |
| | | | | 35 | | | -309/1 | 29/9 | 30:70 |
| | | | | 37/5 | | | -260/5 | 36/8 | 40:60 |
| | | | | 40/6 | | | -203/8 | 37/1 | 50:50 |
| | | | | 42/5 | | | -161/3 | 41/5 | 60:40 |
| | | | | 45 | | | -100/8 | 43/2 | 70:30 |
| 0/97 | 2/87 | 0/97 | 2/73 | | 0/97 | 203/90 | | FHPO:SBO | |
| | | | | 29/5 | | | -16/9 | 24/6 | 15:85 |
| | | | | 34/5 | | | 62/2 | 31/2 | 25:75 |
| | | | | 39/6 | | | 182/6 | 38 | 35:65 |
| | | | | 44/5 | | | 282/4 | 45/7 | 45:55 |
| | | | | 49/2 | | | 382/2 | 47 | 55:45 |
| | | | | 53/7 | | | 482/0 | 49/6 | 65:35 |
| 0/99 | 2/22 | 0/40 | 3/32 | | -0/3 | 480/0 | | FHSBO:CO | |
| | | | | 24/9 | | | 460/0 | 23 | 15:85 |
| | | | | 27/7 | | | 591/5 | 25/6 | 20:80 |
| | | | | 30 | | | 546/2 | 31 | 25:75 |
| | | | | 33/4 | | | 500/8 | 35/5 | 30:70 |
| | | | | 39/3 | | | 456/8 | 44 | 40:60 |
| 0/96 | 4/16 | 0/95 | 4/03 | | -0/95 | 109/0 | | PO:CO | |
| | | | | 27 | | | 182/0 | 24/1 | 42:58 |
| | | | | 30/2 | | | 137/2 | 25/2 | 55:45 |
| | | | | 34/1 | | | 89/3 | 29/7 | 70:30 |
| 0/99 | 3/41 | 0/99 | 3/54 | | 0/99 | 154/8 | | FHSBO:CO:SFO | |
| | | | | 25/9 | | | -55/2 | 25/3 | 15:25:50 |
| | | | | 28/7 | | | 29/0 | 30/8 | 20:25:55 |
| | | | | 31/4 | | | 123/4 | 34/1 | 25:25:50 |
| | | | | 38/5 | | | 210/2 | 38/5 | 30:25:45 |
| | | | | 43/1 | | | 291/8 | 43/1 | 35:25:40 |
| | | | | 35/1 | | | 381/7 | 45/1 | 40:25:35 |

P, پالمیک اسید؛ S, استتاریک اسید؛ L, لینولئیک اسید؛ Ln, لینولئیک اسید؛ SFA, اسیدهای چرب اشباع (مجموع 14:0, 16:0 و 18:0)؛ UFA, اسیدهای چرب غیراشباع (مجموع 18:1, 18:2 و 18:3)؛ r, ضریب همبستگی بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده؛ MAE, میانگین خطای مطلق؛ SMP, نقطه ذوب

لغزشی؛ PS، پالم استتارین؛ CSO، روغن تخم پنبه؛ FHPO، پالم اولئین کاملاً هیدروژنه؛ SBO، روغن سویا؛ FHSBO، سویای کاملاً هیدروژنه؛ CO، روغن کانولا؛ PO، پالم اولئین؛ SFO، روغن آفتابگردان.

دارای بهترین شاخص‌های نیکویی برآزش بود، با توجه به سیگموتیدی (S شکل) بودن به بهترین نحو با منحنی استتارین قابل برآزش بود و بهترین گزینه جهت انتخاب به عنوان مدل یگانه است. نتایج اعتبارسنجی نشان داد، مدل خطی چندگانه به عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل و غیراشباع کل و مدل یگانه گمپرتز $SMP_{f(SFA)}$ قدرت بالایی در پیش‌بینی SMP مخلوط‌های اینتراستریفیه شده مختلف را دارند. در مجموع می‌توان گفت از بین مدل‌های مختلف مورد بررسی، مدل خطی چندگانه به عنوان تابعی از اسیدهای چرب اشباع کل و غیراشباع کل (معادله 2) و مدل گمپرتز پیشنهادی را می‌توان به عنوان یک مدل جامع مناسب جهت پیش‌بینی SMP چربی‌های گوناگون اینتراستریفیه شده به حساب آورد.

سیاسگزاری: از شرکت روغن نباتی پارس قو (تهران، ایران) جهت کمک‌های تکنیکی و شرکت روغن نباتی نوش آذر (تهران، ایران) به دلیل اهدای مواد خام کمال تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

References

1. Khatoun S, Reddy SRY. Plastic fats with zero trans fatty acids by interesterification of mango, mahua and palm oils. *Eur J Lipid Sci Tech* 2005; 107(11): 786-91.
2. Farmani J, Hamed M, Safari M, Madadlou A. Trans-free Iranian vanaspati through enzymatic and chemical transesterification of triple blends of fully hydrogenated soybean, rapeseed and sunflower oils. *Food Chem* 2007; 102(3): 827-33.
3. Farmani J, Hamed M, Safari M. Production of zero trans Iranian vanaspati using chemical transesterification and blending techniques from palm olein, rapeseed and sunflower oils. *Int J Food Sci Tech* 2008; 43(3): 393-9.
4. Farmani J, Safari M, Hamed M. Trans-free fats through interesterification of canola oil/palm olein or fully hydrogenated soybean oil blends. *Eur J Lipid Sci Tech* 2009; 111(12): 1212-20.
5. Fauzi SHM, Rashid NA, Omar Z. Effects of chemical interesterification on the physicochemical, microstructural and thermal properties of palm stearin, palm kernel oil and soybean oil blends. *Food Chem* 2013; 137: 8-17.
6. Ahmadi L, Marangoni AG. Functionality and physical properties of interesterified high oleic shortening structured with stearic acid. *Food Chem* 2009; 117(4): 668-73.
7. Farmani J. Modeling of solid fat content of chemically interesterified fully hydrogenated soybean oil and canola oil blends as a function of temperature and saturated fatty acids. *Food Measure* 2015; 9(3): 281-289.
8. Belitz HD, Grosch W, Schieberle P. *Food Chemistry*, 4th Ed. Berlin: Springer; 2009.
9. O'Brien RD. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 3th Ed. New York: CRC Press; 2004.
10. Ebrahimi I. Modeling of solid fat content and melting point of enzymatically interesterified fats. Sari: Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Faculty of Agricultural Engineering; 2014 [in Persian].
11. Karabulut I, Turan S, Ergin G. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. *Eur Food Res Technol* 2004; 218(3): 224-9.
12. Boyaci IH, Karabulut I, Turan S. Slip melting point estimation of fat blends before and after interesterification based on their fatty acid compositions. *J Food Lipids* 2003; 10(3): 193-202.
13. Ribeiro APB, Grimaldi R, Gioielli LA, Gonçalves LAG. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated

- soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. *Food Res Int* 2009; 42(3): 401-10.
14. Fasina OO, Craig-Schmidt M, Colley Z, Hallman H. Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition. *Food Sci Technol-LWT* 2008; 41: 1501-1505.
 15. AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed ed: Champaign: AOCS Press.; 1996.
 16. Andreia Schäfer De Martini Soares F, Claro da Silva R, Caroline Guimarães da Silva K, Bertolossi Lourenço M, Ferreira Soares D, Antonio Gioielli L. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Res Int*. 2009; 42(9): 1287-94.
 17. Balan, B., S. Mohaghegh, and S. Ameri. State- of- Art- in permeability determination from well log data: Part 1- A comparative study, Model development. *Soc Petrol Eng J*. 1995; 30978: 17-25.
 18. Davenel A, Riaublanc A, Marchal P, Gandemer G. Quality of pig adipose tissue: relationship between solid fat content and lipid composition. *Meat Sci*. 1999; 51(1): 73-9.
 19. Ospina-E JC, Cruz-S A, Pérez-Álvarez JA, Fernández-López J. Development of combinations of chemically modified vegetable oils as pork backfat substitutes in sausages formulation. *Meat Sci*. 2010; 84(3): 491-7.
 20. Costales-Rodríguez R, Gibon V, Verhé R, De Greyt W. Chemical and Enzymatic Interesterification of a Blend of Palm Stearin: Soybean Oil for Low trans-Margarine Formulation. *J Am Oil Chem Soc*. 2009; 86(7): 681-97.
 21. Soares FASDM, da Silva RC, Hazzan M, Capacla IR, Viccola ER, Maruyama JM, et al. Chemical Interesterification of Blends of Palm Stearin, Coconut Oil, and Canola Oil: Physicochemical Properties. *J Agric Food Chem*. 2012; 60(6): 1461-9.
 22. Criado M, Hernández-Martín E, López-Hernández A, Otero C. Enzymatic Interesterification of Extra Virgin Olive Oil with a Fully Hydrogenated Fat: Characterization of the Reaction and Its Products. *J Am Oil Chem Soc*. 2007; 84: 717-726.
 23. Masuchi M, Gandra K, Maranconi A, DE Sá Perwrenha C, Chiu M, Grimaldi R, Goncalves L. Fats from Chemically Interesterified High-Oleic Sunflower Oil and Fully Hydrogenated Palm Oil. *J Am Oil Chem Soc*. 2014; 91: 859-866.
 24. Augusto PED, Soares BMC, Chiu MC, Gonçalves LAG. Modelling the effect of temperature on the lipid solid fat content (SFC). *Food Res Int*. 2012; 45(1): 132-5.
 25. Mortazavi A, Ziaalghagh H. Modeling of food process. Mashhad: Ferdowsi University of mashhad. Press; 2007. P. 5-24. [in Persian].

Archive of SID

Modeling the Slip Melting Point of Chemically Interesterified Fats as a Function of Fatty Acid Composition

Naeli MH¹, Farmani J^{1*}, Zargaraan A²

- 1- MSc Student of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran.
- 2- *Corresponding author: Assistant prof, Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran.
- 3- Assistant prof, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received 15 Aug, 2015

Accepted 2 Nov, 2015

Background and Objectives: Slip melting point (SMP) is one of the most important qualitative and functional properties of fats. However, the common melting point determination methods are generally time-consuming. Therefore, in this research, regression models were developed for description of the SMP of interesterified fats as a function of fatty acid composition.

Materials and Methods: Blends of soybean oil and palm stearin were subjected to chemical interesterification, and the fatty acid composition and SMP of the products were determined. SMP of the interesterified fats was modeled as a function of fatty acid composition using regression analysis. Goodness of fit of different models was evaluated, and finally, the best model for SMP prediction was determined.

Results: The SMP of blends decreased after interesterification significantly ($p < 0.05$). A good Pearson's correlation coefficient ($r > 0.99$) was observed between SMP and all fatty acids ($p < 0.01$). Accordingly, the following strategies were used for SMP modeling: as a multiple function of palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic acids; as a multiple function of total saturated and unsaturated fatty acids; as a function of saturated fatty acids. The proposed models for prediction of the SMP of interesterified soybean oil and palm stearin blends showed a correlation coefficient (between the experimental and predicted data) of greater than 0.99, and a mean absolute error lower than 0.52°C, indicating the high prediction power of the models.

Conclusions: The results of model validation showed that the model describes SMP as a multiple function of total saturated and unsaturated fatty acids and the Gompertz model describes SMP as a function of total saturated fatty acids could predict the SMP of different interesterified fats in the best way. The models may be useful in the design and development of new interesterified fat formulations.

Keywords: Chemical interesterification, Modeling, Slip melting point, Fatty acid composition