

# هیدروژناسیون انتخابی ترکیبات غیراشباع روغن های نباتی و اثر اسیدهای

## چرب ترانس بر روی لیپوپروتئین کلسترول با دانسیته کم (LDL-C) و

## لیپوپروتئین کلسترول با دانسیته زیاد (HDL-C)

حسین پازنده

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۹/۵/۲۲، تاریخ تصویب ۸۰/۳/۱۹)

### چکیده

هیدروژناسیون چربیها و روغن ها بعنوان عظیم ترین واکنش شیمیایی ساده در صنعت باقی خواهد ماند. با تولید روزافزون روغن سویا و اسید لینولنیک موجود در آن که احتمالاً منجر به طعم و بوی بد آن می شود، موضوع هیدروژناسیون انتخابی<sup>۱</sup> توجه زیادی را به خود جلب نموده است. روغن های هیدروژنه ممکن است محتوی مقادیر زیادی ایزومرهای وضعیتی<sup>۲</sup> و ایزومرهای فضائی<sup>۳</sup> اسید اولئیک، سیس-۹-اکتادسنوئیک اسید<sup>۴</sup> باشند. اسیدهای چرب<sup>۵</sup> ترانس (t-FA) ایزومرهای فضائی اسیدهای چرب غیراشباع می باشند که وضع مشابهی با اسیدهای چرب اشباع را برای آنها میتوان تصور کرد.

مطالعات کلینیکی از سال ۱۹۹۰ نشان داده است که در مقابل اسیدهای چرب غیراشباع سیس ( بعنوان مثال، اسید اولئیک )، اسیدهای چرب ترانس غلظت کلسترول کلی<sup>۶</sup> (TC) و غلظت لیپوپروتئین کلسترول با دانسیته کم<sup>۷</sup> (LDL-C) را افزایش میدهند در حالیکه تمایل دارند غلظت لیپوپروتئین کلسترول با دانسیته زیاد<sup>۸</sup> (HDL-C) را کاهش دهند. چون هیدروژناسیون همیشه توأم با ایزومریزاسیون انجام می شود و به بیان دیگر هر قدر هیدروژناسیون با سلکتیویته بیشتری انجام شود تشکیل ایزومرهای بیشتری را نیز موجب می شود ( بعنوان مثال ایزومرهای ترانس ). هدف از این مطالعه ارائه شرایط مناسب هیدروژناسیون در جهتی می باشد که بتوان ضمن حفظ خواص ویژه برای روغن از افزایش تشکیل ایزومرهای ترانس جلوگیری کرد.

**واژه های کلیدی:** هیدروژناسیون سلکتیو یا انتخابی، عدد یدی، ایزومریزاسیون، اسیدهای چرب ترانس، ریشه آزاد، اسیدهای چرب اصلی، لیپوپروتئین کلسترول

### مقدمه

واکنش هیدروژناسیون سالها با تغییرات مختصری انجام شده است. عمل در مبدل هائی<sup>۹</sup> با ظرفیت ۱۰/۰۰۰ تا ۶۰/۰۰۰ پوند روغن انجام می شود. روغن بوسیله ماریچ های بخار<sup>۱۰</sup> گرم می شود و معمولاً با همزن هائی دارای تیغه های مسطح و یا از نوع توربینی همزده می شود. روغن و کاتالیست در داخل مبدل مخلوط و تا نزدیک درجه حرارت عمل گرم می شود و سپس اجازه داده می شود تا هیدروژن از طریق شبکه ای با سوراخ های ریز که در ته تانک مبدل قرار دارد وارد روغن شود. درجه حرارت در مبدل بعلاوه گرمازا بودن واکنش به سرعت افزایش می یابد ولی قابل کنترل است. مقدار اضافی هیدروژن در بالای تانک مبدل

جمع می شود که میتوان آنرا تخلیه<sup>۱۱</sup> کرد. پیشرفت واکنش با اندازه گیری ضریب شکست که متناسب با عدد یدی<sup>۱۲</sup> می باشد قابل اندازه گیری است. پارامترهای موثر بر روی مشخصات محصولات بدست آمده عبارتند از: غلظت و ابعاد کاتالیست، درجه حرارت، فشار هیدروژن و سرعت همزدن. تغییر این پارامترها موجب تغییر در سرعت هیدروژناسیون، نسبت سرعت تشکیل ترکیبات اشباع به سرعت ایزومریزاسیون پیوندهای دوگانه و سلکتیویته، یعنی سرعت احیاء ترکیبات با چند پیوند غیراشباع نسبت به سرعت احیاء ترکیبات بایک پیوند غیراشباع به ترکیبات اشباع می گردد.



کاتالیست، با حصول تعادلی بین سلکتیویته و تشکیل ایزومر میتوانند محصولات مورد نظر با دامنه وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیائی را تهیه نمایند.

علیرغم موفقیت های بدست آمده، در نظر داریم و می‌خواهیم کنترل قاطعی بر روی فرایند هیدرژناسیون داشته باشیم، به بیان دیگر بهبود سلکتیویته به طور دلخواه بدون الزام افزایش تشکیل ایزومرها ایده‌آل می‌باشد. تشکیل ایزومرها همانطوریکه امروزه درک می‌شود شفاف تر خواهد بود اگر بدانیم تغییر پارامترها چه تاثیری بر روی غلظت، یا دسترسی هیدرژن روی سطح کاتالیست دارد. یک نتیجه فوق العاد مهم با در نظر گرفتن چنین توجهی حاصل می‌شود. این نتیجه ممکن است به صورت زیر خلاصه شود:

هر تغییری که موجب کاهش حضور و یا دسترسی هیدرژن در سطح کاتالیست شود منجر به افزایش سلکتیویته می‌شود [۴]. در این جا چند مثال ممکن است به روشن شدن مطلب کمک کند. چون افزایش درجه حرارت، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد، هیدرژن در سطح کاتالیست سریعتر مصرف می‌شود. بنابراین حضور یا دسترسی هیدرژن در سطح کاتالیست کاهش خواهد یافت و واکنش با سلکتیویته بیشتری انجام می‌شود. بهمین نحو، اگر کاتالیزور بیشتری به واکنش اضافه کنیم، در صورت ثابت ماندن عوامل دیگر، ذخیره هیدرژن روی سطح کاتالیست بطور کلی کاهش یافته و واکنش انتخابی تر می‌شود. افزایش فشار بطور آشکار امکان حضور یا دسترسی هیدرژن در سطح کاتالیست را افزایش داده و سلکتیویته واکنش کاهش می‌یابد. بنابراین سلکتیویته بر اساس حضور یا دسترسی هیدرژن روی سطح کاتالیست توجیه می‌شود. به بیان دیگر یک فرایند هیدرژناسیون را میتوان انتخابی تر در نظر گرفت که بطور نسبی هیدرژن کمتری در سطح کاتالیست وجود داشته باشد. در خاتمه تمام اطلاعات قبلی جمع و ترکیب و به صورت یک نظریه برای توجیه سلکتیویته و تشکیل ایزومرها در هیدرژناسیون انواع روغن‌های نباتی در آمده است، [۵] به صورت زیر :

تئوری بر اساس فرضیه نیم هیدرژناسیون - دهیدرژناسیون<sup>۱۳</sup> پیوند دوگانه با هیدرژن اتمی بنا شده است. این نظریه لازم میداند که گاز هیدرژن پس از قرار گرفتن بر روی سطح کاتالیست به عنوان مثال نیکل به صورت اتمی جذب شیمیائی<sup>۱۴</sup> شود. وقتی هیدرژن به مقدار اضافی وجود داشته باشد، بعضی از ملکول های هیدرژن روی سطح وجود خواهند داشت. روغن یا

اثر پارامترهای عمل کننده بر روی سلکتیویته و ایزومریزاسیون عبارتند از : افزایش فشار موجب کاهش سلکتیویته و کاهش ایزومرهای ترانس می‌شود، افزایش درجه حرارت تحت شرایط همزدن با سرعت کم موجب افزایش سلکتیویته و افزایش ایزومریزاسیون می‌شود. افزایش غلظت کاتالیست موجب افزایش سلکتیویته و افزایش ایزومریزاسیون می‌شود. بهرحال تحت شرایط همزدن کاملاً موثر روغن و هیدرژن، تاثیر درجه حرارت بر روی سلکتیویته ناچیز و فقط باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود [۱].

از مسائل بسیار مهم شناخته شده اختلاف شیمیائی زیاد روغن های هیدرژنه با روغن های طبیعی اشباع می‌باشد. یک بررسی عالی از تغییرات حاصل در ارزش غذایی روغن ها و چربی‌ها بعد از هیدرژناسیون در دسترس می‌باشد [۲].

روغن های هیدرژنه محتوی گلیسریدهای هستند که به طور جزئی شامل ایزومرهای وضعیتی و ایزومرهای فضائی اسید لینولئیک می‌باشند. بعلاوه روغن های هیدرژنه ممکن است محتوی مقادیر زیادی از ایزومرهای وضعیتی و فضائی اولئیک، سیس اکتادسنوئیک اسید باشند.

گرچه آماده کردن روغن، گاز و کاتالیست ممکن است بر روی تشکیل ایزومرها موثر باشد، تشریح مناسب آماده کردن آنها از حیثه این مطالعه خارج است. توضیح کامل در این ارتباط بوسیله Bailey ارائه شده است [۳]. امروزه نظیر سالهای متمادی گذشته، درجه حرارت هیدرژناسیون در تولید تجارتي از ۱۵۰-۲۰۰ درجه سانتی گراد، غلظت کاتالیست از ۰/۵٪-۰/۱۰٪، فشار قدری بالاتر از فشار اتمسفری تا حدود ۱۰۰ پوند بر اینچ مربع متداول می‌باشد و دست کم همزدن کافی برای مخلوط کردن کامل روغن، کاتالیست و گاز توصیه می‌شود.

اثر چهار متغیر فوق همیشه باندازه‌گیری خواص فیزیکی و شیمیائی محصولات تعیین می‌شود. هیدرژناسیون تا پائین ترین مقدار عدد یدی (I.V.) مناسب برای بدست آوردن خواص فیزیکی و شیمیائی محصول مورد نظر ادامه می‌یابد.

بنابراین هیدرژناسیون انتخابی یا سلکتیو حالتی است که در آن ترکیبات سیر نشده با چند پیوند دوگانه ترجیحاً به ترکیبات سیر نشده با یک پیوند دوگانه تبدیل شوند. در کوشش های اولیه برای بدست آوردن سلکتیویته بیشتر، اثر هر کدام از متغیرها بر روی محصولات بررسی شده است. بهر حال تولید کنندگان دریافته‌اند که با تنظیم مناسب متغیرها، اصولاً درجه حرارت و غلظت



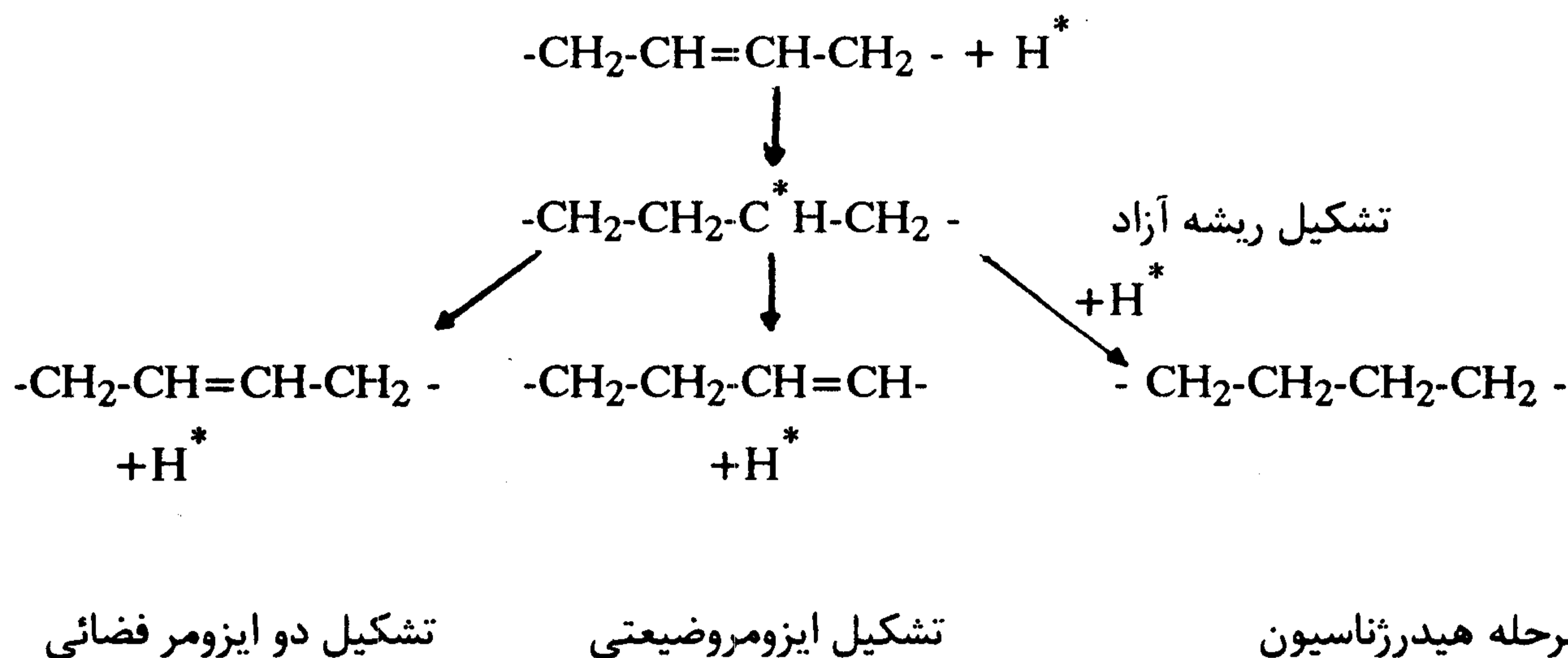
داده شده آن اتمی نباشد که قبلاً جذب شده است، ایزومر وضعیتی حاصل می‌شود. یک چنین فرایند یک نیم‌هیدرژناسیون و یک نیم‌دهیدرژناسیون که درگیر با اتم‌های مختلف هیدرژن می‌باشد قادر است پیوند مضاعف را در طول زنجیر کربن<sup>۱۸</sup> به طرف بالا حرکت دهد. بدین ترتیب با تکرار فرایند پیوند دوگانه ممکن است در تمام طول زنجیر مهاجرت نماید.

همین تئوری تشکیل ایزومرهای فضائی را با تصور چرخش آزاد پیوند نیم‌هیدرژنه ریشه آزاد توجیه می‌نماید. تحت چنین شرایطی هر مرتبه که چربی یک اتم هیدرژن را از دست می‌دهد پیوند دوگانه حاصل دوشانس از سه شانس را برای تشکیل ایزومرترانس پیدا می‌کند.

تشکیل هر دونوع از ایزومر به طور همزمان پیشرفت می‌کند:

چربی نیز روی سطح کاتالیست جذب می‌شود. واکنش در نزدیکی بعضی از مراکز فعال<sup>۱۵</sup> روی سطح کاتالیست صورت می‌گیرد و تصور می‌شود که از ترکیب یک اتم هیدرژن با یک اتم کربن پیوند دوگانه یک ریشه آزاد<sup>۱۶</sup> تشکیل می‌شود. این ریشه آزاد ممکن است با یک اتم دیگر هیدرژن ترکیب شده تا واکنش تکمیل گردد و یا با از دست دادن یک اتم هیدرژن پیوند دوگانه اولیه مجدداً تشکیل شود، شرایط سلکتیویته شانس از دست دادن یک اتم هیدرژن (دهیدرژناسیون) را افزایش می‌دهد، شرایط غیرانتخابی انتقال یک اتم هیدرژن دیگر به پیوند (عمل اشباع شدن) را کمک می‌کند.

فرایند نیم‌دهیدرژناسیون<sup>۱۷</sup> منجر به تشکیل ایزومرهای وضعیتی و نیز فضائی می‌شود. در صورتیکه اتم هیدرژن از دست



و اسید آراشیدونیک بعهده دارند. یک ماده غذایی موقعی اصلی به شمار می‌آید که بدن نتواند آنرا تولید نماید و یا فقدان آن موجب ناخوشی گردد که باید آنرا از غذای رژیم تامین نمود.

در امریکا ۳۷ درصد از انرژی غذایی از طریق چربی‌ها تامین می‌شود. اگر چربی ۱۰٪ یا کمتر از کالری مورد نیاز روزانه برنامه غذایی را تامین کند بدن نمی‌تواند چربی‌های اصلی لازم را به دست آورد و عوارض ناراحتی ضربان قلبی و آگزم را در پی خواهد داشت [۶].

تحقیقات اولیه نشان داده است که اسیدهای چرب اصلی (EFA) و شاید تمام اسیدهای چرب با چند پیوند غیراشباع ممکن است سهمی در کاهش کلسترول خون، فاکتوری که ظاهراً عامل پیشرفت و سخت شدن شرائین<sup>۲۰</sup> است داشته باشد [۲]. در حقیقت اسید لینولئیک اسید چرب اصلی حقیقی می‌باشد زیرا دو اسید دیگر ممکن است به طور طبیعی و به روش سنتز از آن

### اثرات فیزیولوژیکی اسیدهای چرب ترانس

ما برای حفظ سلامتی خود هم در غذا و هم در بدن نیاز به چربی داریم. این نیاز بر اساس چندین واکنشی که چربی در تغذیه و نیز متابولیسم کلی بدن ما انجام می‌دهد مشخص شده است. چربی‌های غذایی و چربی‌های موجود در بدن از اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع تشکیل شده‌اند غذاهای با منابع حیوانی، نظیر گوشت، شیرو تخم مرغ محتوی چربی‌های اشباع بیشتری می‌باشند، در مقابل غذاهای با منشاء گیاهی نظیر روغن‌های نباتی چربی‌های غیر اشباع بیشتری را دارند. اسیدهای چرب در ضمن فرم تصفیه شده و خالص چربی‌ها می‌باشند که بعضی از سل‌ها نظیر قلب مصرف آنرا نسبت به گلوکز ترجیح می‌دهند.

از چندین نقشی که چربی‌ها در برنامه غذایی دارند، نقش ویژه را تنها اسیدهای چرب اصلی<sup>۱۹</sup> (EFA) مخصوصاً اسید لینولئیک



بیماری قلبی - عروقی کرنر<sup>۲۵</sup> می باشد. شدت افزایش کلسترول بعلت مصرف اسیدهای چرب ترانس (t-FA) مشابه با استفاده از اسیدهای چرب اشباع با ۱۶-۱۲ کربن بوده، که شاید نشانه افزایش تولید LDL و یا تاخیر در پاکسازی و دفع LDL می باشد. شواهد اولیه نشان می دهد که تماس t-FA با استرهای کلسترول موجب افزایش تبدیل HDL به LDL می گردد.

تحقیقاتی که اخیراً انجام شده است نشان می دهد که اسید الئیدیک، که یکی از ایزومرهای اصلی ترانس می باشد و بهنگام هیدرژناسیون صنعتی روغن های خوراکی تولید می شود بطور معکوس (نقش افزایش LDL-C و کاهش HDL-C) لیپوپروتئین های پلاسما را تحت تاثیر قرار می دهد. بنابر این بنظر می رسد که اثر منفی اسید الئیدیک بر روی شاخص لیپوپروتئین انسان نسبت به سایر اسیدهای چرب طبیعی منحصر و بی مانند باشد.

شواهد مقدماتی پیشنهاد می نماید که حداقل قسمتی از لیپوپروتئین که در تماس با اسیدهای چرب ترانس قرار می گیرد موجب تبدیل یا انتقال استرهای کلسترول از HDL به LDL می گردد.

چون نتایج معکوس t-FA بر روی لیپیدهای پلاسما ممکن است منحصراً بعلت تشکیل ایزومرهای ویژه ای گردد از اینجهت مطالعات جدیدی که اثر آنها را تشریح می نماید توصیه می گردد [۱۳].

در مقایسه با رژیم غذایی شامل اسید اولئیک، رژیم غذایی محتوی t-FA مقدار کلسترول LDL را افزایش می دهد و غلظت های بیشتری از t-FA ممکن است منجر به کاهش مختصر در کلسترول HDL گردد [۱۴].

میزان مصرف اسیدهای چرب ترانس در رژیم غذایی در امریکا ۸-۱۵ گرم تخمین زده شده است [۱۳]. گرچه این مقدار بطور وسیعی از فرد تا فرد تغییر می کند. در ارزیابی انجام شده در سال ۱۹۸۹ مقدار مصرف ۸/۱ گرم برای هر شخص در روز بوده است [۱۵].

اثر t-FA بر روی LDL-C و HDL-C بنظر می رسد مستقیماً متناسب با مقدار مصرف آن بوده و بطور کلینیکی به ازاء مقادیری که بیش از ۳٪ انرژی بصورت t-FA تامین شود قابل اندازه گیری است [۱۳].

اثرات اسیدهای چرب ترانس بر روی غلظت لیپوپروتئین کلسترول با دانسیته زیاد (HDL-C) و تشکیل لیپوپروتئین (a)

حاصل شوند. اسیدهای چرب لینولئیک به اضافه اسید لینولئیک و اسید آراشیدونیک واکنش های مهم بدن را انجام می دهند. اسید لینولئیک نقش کلیدی در انتقال و متابولیسم کلسترول را بعهده دارد. در نقل و انتقال کلسترول در داخل خون، اسید لینولئیک با آن ترکیب و به صورت لینولئیک استر درمی آید. ترکیب چربی با پروئین یا لیپوپروتئین<sup>۲۱</sup> که محلول در آب می باشد چربی خون را به تمام سل ها حمل می کند.

بیشتر روغن های پخت و پز<sup>۲۲</sup> و مارگارین از مشتقات روغن های نباتی می باشند. این روغن ها در یک فرایند هیدرژناسیون به یک چربی سفت تبدیل می شوند تا در مقابل فساد پایدارتر باشند. ولی طی این فرایند نیز میزان اسیدهای چرب ترانس در روغن افزایش می یابد. اسیدهای چرب ترانس ایزومرهای فضائی اسیدهای چرب غیراشباع می باشند که خواص بیولوژیکی مشابهی با اسیدهای چرب اشباع دارند. برنامه غذایی انسان محتوی اسیدهای چرب ترانس مشتق از منابع حیوانی (نظیر محصولات لبنی و گوشت نشخوار کنندگان) می باشد ولی اکثراً محصولات روغن های نباتی هیدرژنه صنعتی (بعنوان مثال روغن پخت و پز، مارگارین و غذاهای طبخ شده) محتوی اسیدهای چرب ترانس می باشند [۷]. مطالعات، افزایش مقدار اسیدهای چرب ترانس در برنامه غذایی را با بالا رفتن چربی های خون و ناراحتی های قلبی - عروقی<sup>۲۳</sup> مرتبط نشان داده است [۸-۱۰]. تحقیقات جاری به طور آشکار نشان داده است که یک مقدار اضافی از چربی های اشباع و کلسترول در برنامه غذایی که از منابع حیوانی تامین می شود موجب سفت و سخت شدن سرخرگ ها، ایجاد پلاکت های چربی در داخل حفرات و نهایتاً پر شدن حفره و قطع جریان خون در آن نقطه می گردد. این فرایند سهم مهم در سکتته های قلبی را خواهد داشت [۱۱].

اسیدهای چرب ترانس در امریکا ۴-۱۲٪ از کل چربیهای دریافتی و ۲-۴٪ کل انرژی را تشکیل می دهند [۱۲].

مطالعات کلینیکی بر روی انسان از سال ۱۹۹۰ نشان داده است که در مقایسه با اسیدهای چرب با یک پیوند غیراشباع سیس<sup>۲۴</sup> (نظیر اسید اولئیک)، اسیدهای چرب ترانس غلظت کلسترول کلی (TC) و لیپوپروتئین کلسترول با دانسیته پائین (LDL-C) را افزایش داده و غلظت لیپوپروتئین کلسترول با دانسیته زیاد (HDL-C) را کاهش می دهند. بعلاوه اسیدهای چرب ترانس موجب معکوس شدن شاخص چربی پلاسما (افزایش نسبت TC/LDL-C و LDL-C/HDL-C) که نشانه افزایش خطر در



بعلت نتایج محدود و متناقض کلینیکی روشن و شفاف نیست. نتایجی که موید ارتباط بین مصرف اسیدهای چرب ترانس و خطر بیماری قلبی کرونر (CHD) باشد در مقایسه با نتایج گسترده موجود بین مصرف اسیدهای چرب اشباع و خطر بیماری قلبی کرونر (CHD) در حیوانات و انسان ها مبهم می‌باشد تحقیقات بیشتری نیاز هست تا بتوان سوالات در ارتباط با اثرات مستقل اسیدهای چرب ترانس و لیپوپروتئین‌های پلاسما و مکانیزم عمل آنها را تجزیه و تحلیل کرد [۱۲].

## کارهای آزمایشگاهی

در هیدروژناسیون‌های انجام شده بمنظور این تحقیق از روغن سویای تصفیه شده و بی‌رنگ<sup>۲۶</sup> شده استفاده شد. مبدل آزمایشگاهی کارخانجات پارس یک ظرف یک لیتری دو جداره می‌باشد که بین دو جدار آن کوئل‌های الکتریکی بمنظور گرم کردن روغن تعبیه شده است و در داخل مبدل یک ماریج که از آن میتوان آب سرد را عبور داد قرار دارد تا از زیاد درجه حرارت جلوگیری کرد. این مبدل ساخت Parr Instrument Co. می‌باشد.

کاتالیست مصرفی این کارخانه ترکیبات نیکل از نوع G-۵۳ ساخت کارخانه Sud Chemie AG آلمان می‌باشد و غلظت نیکل مصرفی معمولاً بین ۰/۰۲۵ تا ۰/۱ درصد می‌باشد. بر این اساس ابتدا مقدار کاتالیست لازم را در حجم کمی از روغن (حدود ۱۰۰ میلی لیتر) در داخل یک بشر ضمن همزدن با میله شیشه‌ای و حرارت دادن آهسته روی اجاق الکتریکی مخلوط نموده و آنرا داخل مبدل ریخته و سپس بقیه روغن لازم را به آن اضافه نمودیم.

به کمک کوئل‌های الکتریکی محتویات مبدل را تا درجه حرارت لازم گرم کرده و سپس جریان هیدروژن را به داخل مبدل برقرار نمودیم تا به فشار عملیاتی مورد نظر برسد. نقطه ذوب نهائی محصول ۳۷ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است و برای پیگیری و پیشرفت واکنش به جای تعیین ذوب که دقیق ترین آن بروش وایلی<sup>۲۷</sup> است و معمولاً طولانی می‌باشد میتوان از اندازه‌گیری ضریب شکست<sup>۲۸</sup> (R.I) استفاده نمود و پایان هر واکنش با اندازه‌گیری عدد یدی (I.V) به روش ویجس کنترل گردید.

سرعت همزن این مبدل برای ۱۰۰۰ دور در دقیقه ساخته شده است. ولی اکنون بعلت قدمت دستگاه حداکثر سرعت قابل

تنظیم آن ۴۰۰-۵۰۰ دور در دقیقه می‌باشد. همانطوریکه در مقدمه تشریح شد عوامل موثر بر روی هیدروژناسیون و ایزومریزاسیون عبارت از فشار، غلظت کاتالیست، درجه حرارت و سرعت همزدن می‌باشد ولی به علت تعدد متغیرها سرعت موثر و مجاز همزن را حداکثر ۴۰۰ دور در دقیقه انتخاب و تحقیق بر روی اثر هر کدام از پارامترها با ثابت نگاهداشتن متغیرهای دیگر انجام گردید.

در اینجا لازم است یادآور شد که آزمایشات نقطه ذوب، ضریب شکست، عدد یدی و آزمایشات کروماتوگرافی هم بر روی روغن مایع و هم محصول هیدروژنه انجام گردید و در مورد آزمایشات کروماتوگرافی به منظور تعیین کیفی و کمی ابتدا نمونه را متیله نموده<sup>۲۹</sup> و سپس بوسیله دستگاه Varian 3400 Gas Chromatograph اندازه‌گیری‌ها انجام شد.

در آزمایشهای کروماتوگرافی ستون بکار برده شده از نوع CP-Sil 88 و شرایط عمل به قرار زیر است:

- ۱- دمای ستون، ۱۹۰ درجه سانتیگراد
- ۲- دمای انژکتور، ۲۲۰ درجه سانتیگراد
- ۳- دمای دتکتور (از نوع I.D)، ۳۰۰ درجه سانتیگراد
- ۴- فشار گاز هیدروژن، ۴۰ پوند بر اینچ مربع
- ۵- فشار هوا، ۵ بار
- ۶- فشار گاز حامل (هلیوم)، در حدود ۴۵ پوند بر اینچ مربع

## نتایج و بحث

اصولاً فرایند هیدروژناسیون عبارت از در تماس قراردادن چربی یا روغن، کاتالیست نیکل و هیدروژن تحت شرایطی می‌باشد که هیدروژن با روغن ترکیب شود یک مسئله کامل شناخته شده و در حال پیشرفت اینکه این روغن‌های هیدروژنه به میزان وسیعی با روغن‌های طبیعی تفاوت دارند. روغن‌های هیدروژنه ممکن است محتوی مقادیر زیادی ایزومرهای وضعیتی و فضائی باشند. بهرحال، متغیرهای متداول در فرایند هیدروژناسیون و میزان تغییرات آنها در تولیدات صنعتی پایه‌ای برای بحث و استدلال در تشکیل ایزومرها می‌باشد. درجه حرارت، غلظت کاتالیست، فشار و سرعت بهم زدن از متغیرهای متداول می‌باشد. سرعت همزدن باید کافی برای مخلوط نمودن کامل روغن، کاتالیست و گاز باشد [۱۷]، و چون افزایش سرعت همزدن موجب زیاد غلظت هیدروژن در سطح کاتالیست می‌گردد در نتیجه سلکتیویته و



ایزومراسیون کاهش یافته و تشکیل ایزومرهای ترانس هم کاهش می‌یابد.

با تولید روزافزون روغن سویا و میزان اسید لینولنیک موجود در آن و تغییر طعم و بوی این اسید بهنگام نگاهداری و ذخیره، موضوع سلکتیویته مورد توجه زیادی قرار گرفته است. سلکتیویته در ساده‌ترین بیان ترجیحاً هیدرژناسیون یا پایدار کردن یک دسته یا گروه از ترکیبات غیراشباع نسبت به گروه دیگر و در عمل حفظ این تقدم تا موقعی که غلظت ترکیب غیراشباع مورد نظر به کمترین مقدار لازم کاهش یابد می‌باشد. تغییر پارامترهای عمل کننده نظیر فشار، درجه حرارت، غلظت کاتالیزور و سرعت همزدن که سلکتیویته را افزایش دهد معمولاً ایزومراسیون را نیز افزایش می‌دهد [۱۶]. بر این اساس آشکار می‌شود که سلکتیویته و تشکیل ایزومرهای ترانس تحت شرایط هیدرژناسیون و کاتالیز از یکدیگر جدا نبوده و بهم پیوسته هستند [۱].

شرایط هیدرژناسیون تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی تشکیل پیوندهای ترانس دارد. در یک آزمایش به ازاء عدد یدی (I.V.) تقریبی ۷۵، میزان پیوندهای ترانس که بر حسب درصد وزنی بیان می‌شود برای هیدرژناسیون غیرانتخابی ۹/۴ و برای هیدرژناسیون سلکتیو ۲۷/۳ بوده است [۱۸].

ابتدایک نمونه روغن سویای خالص که طبق شرایط صنعتی هیدرژنه شده بود مورد آزمایش قرار گرفت شرایط و نتایج

هیدرژناسیون در جدول (۱) آمده است.

همانطوریکه جدول (۱) نشان میدهد نقطه ذوب روغن هیدرژنه به روش صنعتی در محدوده نقطه ذوب مورد تحقیق قرار ندارد و به سهولت می‌توان پیش بینی کرد که اگر عملیات هیدرژناسیون صنعتی ادامه پیدا کند تا نقطه ذوب محصول در محدوده ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گیرد در اینصورت مقدار ایزومرهای ترانس از ۳۱/۵٪ بیشتر و مقادیر اسید لینولنیک و اسید لینولنیک به ترتیب از ۸/۲٪ و ۰/۳٪ کمتر خواهد شد.

سپس دو سری آزمایش به شرح زیر انجام گردید:

۱- در اولین سری آزمایشات غلظت کاتالیست نیکل ۰/۱٪ (چهاربرابر مقدار بکار رفته در هیدرژناسیون صنعتی عادی کارخانجات) و فشار هیدرژن برابر ۲۰ Psi (تقریباً در محدوده فشار هیدرژناسیون عادی کارخانجات) در نظر گرفته شد. جدول شماره (۲) مشخصات روغن مایع بکار رفته در اولین سری اندازه‌گیریها شامل آزمایش های ۱ و ۲ را نشان می‌دهد. همانطوریکه بحث شد افزایش غلظت کاتالیست واکنش را در جهت سلکتیویته بیشتر پیش می‌برد. این آزمایش در دو درجه حرارت ۱۳۵°C و ۱۵۰°C انجام شد و نتایج در جدول (۳) آورده شده است. با مقایسه نتایج آزمایش دوم با نتایج هیدرژناسیون صنعتی به راحتی آشکار میشود که با افزایش غلظت کاتالیست، سلکتیویته افزایش یافته است. این مطلب با مقایسه مقادیر اسید لینولنیک دو آزمایش کاملاً مشخص است.

جدول ۱: نتایج هیدرژناسیون صنعتی روغن سویا.

T (°C)	P (psig)	Catalyst Con. (%wt)	Time of Experiment (min)	M.P (°C)	R.I	I.V	%trans	%C18-2	%C18-3
۱۵۰	۱۵	۰/۰۲۵	۱۰۵	۳۴	۱/۴۶۲۷	۸۵/۰	۳۱/۵	۸/۲	۰/۳

جدول ۲: مشخصات روغن مایع استفاده شده در آزمایشات اول و دوم.

Run No.	R.I.	I.V.	%C18-1	%C18-2	%C18-3
۱	۱/۴۶۷۹	۱۲۹/۲	۲۲/۴	۵۴/۳	۷/۲
۲	۱/۴۶۷۹	۱۲۸/۶	۲۲/۱	۵۵/۱	۶/۴۵

جدول ۳: مشخصات روغن هیدرژنه بدست آمده در آزمایش اول و دوم.

Run No.	T (°C)	P (psig)	Catalyst Con. (%wt)	Time of Experiment (min)	M.P (°C)	R.I.	I.V.	%trans	%C18-2	%C18-3
۱	۱۳۵	۲۰	۰/۱	۲۷	۳۷	۱/۴۶۱۴	۷۷/۱	۳۴/۷	۴	۰/۱
۲	۱۵۰	۲۰	۰/۱	۲۰	۳۷/۸	۱/۴۶۱۰	۷۳/۹	۴۲/۱	۲/۱	-

جدول ۴: مشخصات روغن مایع استفاده شده در آزمایشات سوم، چهارم، پنجم و ششم.

Run No.	R.I.	I.V.	%C18-1	%C18-2	%C18-3
۳،۴	۱/۴۶۸۰	۱۲۷/۰	۲۶/۹	۴۷/۴	۳/۸
۵،۶	۱/۴۶۷۸	۱۲۷/۸	۲۳/۲	۵۳/۷	۵/۸

جدول ۵: مشخصات روغن هیدرژنه بدست آمده در آزمایشات سوم، چهارم، پنجم و ششم.

Run No.	T (°C)	P (psig)	Catalyst Con. (%wt)	Time of Experiment (min)	M.P (°C)	R.I.	I.V.	%trans	%C18-2	%C18-3
۳	۱۷۵	۸	۰/۱	۲۶	۳۸	۱/۴۶۱۰	۷۴/۴	۴۲/۱	۱/۲۱	-
۴	۱۶۰	۸	۰/۱	۲۹	۳۷/۸	۱/۴۶۱۱	۷۴/۳	۳۹/۵	۱/۴۳	-
۵	۱۵۰	۸	۰/۱	۳۰	۳۷	۱/۴۶۱۳	۷۵/۶	۳۵/۹	۱/۸	-
۶	۱۳۵	۸	۰/۱	۶۰	۳۶/۲	۱/۴۶۱۵	۷۵/۱	۲۷/۵	۳/۶	۰/۱

است.

همچنین از مقایسه مقادیر اسید لینولنیک و اسید لینولئیک و ایزومرهای ترانس در آزمایشات سوم، چهارم، پنجم و ششم مشاهده می شود که با افزایش درجه حرارت سلکتیویته و مقدار ایزومرهای ترانس افزایش یافته است.

در اینجامیتوان نتیجه گرفت که شرایط آزمایش سوم یعنی فشار پائین هیدرژناسیون، درجه حرارت بالا و غلظت زیاد کاتالیست بهترین شرایط را برای حصول حداکثر سلکتیویته فراهم می آورد. ولی اگر بعضاً استوک هائی با درصد ترانس پائین مورد نظر باشد باید بین سلکتیویته مورد نظر و تشکیل ایزومرها که به طور ناخواسته تولید می شوند سازش نمود و به خرج کاهش مقداری از سلکتیویته ضمن حفظ خواص مناسب برای روغن از افزایش تشکیل ایزومرهای ترانس جلوگیری کرد. نتایج بدست آمده در آزمایش ششم مصداق واقعی از این نظریه می باشد.

همچنین با مقایسه نتایج آزمایش اول و دوم میتوان نتیجه گرفت که با افزایش درجه حرارت سلکتیویته و میزان ایزومرهای ترانس افزایش یافته است.

در دومین سری آزمایشات غلظت کاتالیست نیکل  $0.1\% \text{ wt}$  (چهار مقدار بکار رفته در هیدرژناسیون عادی کارخانجات) و فشار هیدرژن  $8 \text{ psig}$  (تقریباً نصف فشار هیدرژناسیون عادی کارخانجات) در نظر گرفته شد. در این قسمت انتظار می رود که با کاهش فشار نسبت به آزمایشات سری اول واکنش به سمت سلکتیویته بیشتر پیشرفت کند زیرا مقدار کاتالیست نسبت به سری اول ثابت نگاهداشته شده است.

جدول شماره (۴) مشخصات روغن مایع بکار رفته در دومین سری اندازه گیریها شامل آزمایشهای ۳، ۴، ۵ و ۶ را نشان می دهد. این سری آزمایشات در چهار درجه حرارت  $160^\circ\text{C}$ ،  $175^\circ\text{C}$ ،  $150^\circ\text{C}$  و  $135^\circ\text{C}$  تکرار گردید. نتایج در جدول (۵) آورده شده



مختلفی از قبیل بیماریهای پوستی، اختلال در تشکیل غشاء سلولی، تصلب شرائین، لخته شدن خون، سکتته‌های قلبی و بیماریهای مهم دیگری را موجب میشوند.

در ضمن برای اختصار مقاله لازم آمد که از بین یازده نمودار کروماتوگرافی بدست آمده فقط به درج سه مورد از آنها اکتفا شود:

۱ - نمودار GC برای روغن هیدروژنه به روش صنعتی

۲ - نمودار GC برای یک روغن مایع

۳ - نمودار GC برای آزمایش نهائی و موردنظر

### تقدیر و تشکر

بدینوسیله از توجهات خاص جناب آقای مهندس فرهنگ مدیرعامل محترم و کمک و همکاری بیدریغ جناب آقای مهندس حسینی ریاست محترم آزمایشگاههای کارخانجات پارس ( روغن نباتی قو) همچنین سرکارخانم مهندس عسکر لوثی و دیگر همکاران آزمایشگاهی خالصانه سپاسگزاری می‌شود.

بعلاوه، چون نتایج معکوس تاثیر t-FA بر روی لیپیدهای پلاسما ممکن است بعلت تشکیل ایزومرهای ویژه‌ای باشد [۱۳] و از آنجا که نقش کاتالیست و سرعت همزدن در تعیین کیفیت نهائی محصول را نمی‌توان نادیده گرفت ادامه این تحقیق برای مطالعه اثر سرعت همزدن و کاتالیست های مختلف در کاهش بیشتر ایزومرهای ترانس توصیه می‌گردد.

### توجه

چون اسیدهای چرب اصلی (EFA) از جمله اسید لینولئیک و اسید لینولنیک اعمال بسیار مهمی را انجام داده و فوق العاده برای بدن ضروری می‌باشند در کارخانجات روغن نباتی توجه لازم باید به این نکته معطوف گردد که هیدرژناسیون فقط تا جایی مجاز است ادامه پیدا کند که مقدار لازم و کافی از آنها در روغن باقی بماند و همه آنها هیدرژنه نشوند تا بدن انسان معمولاً بتواند ۲٪ از انرژی های مورد نیاز خود را از طریق مصرف این اسیدها تامین نماید زیرا فقدان یا کمبود آنها ناراحتی های

### مراجع

- 1 - Allen, R. R. (1962). "Practical aspects of hydrogenation." *JAOCS*, Vol. 39, PP. 457-459.
- 2 - Brown, J. B. (1959). "Changes in nutritive value of food fats during processing and cooking." *Nutriton Revs.*, Vol. 17, No. 11, PP. 321-325.
- 3 - Bailey, A. E. (1982). *Industrial oil and fat products*. Vol. 2, 4<sup>th</sup> edition, Interscience Publishers Inc., NewYork, N.Y.
- 4 - Edwin, R. C. (1963). "Hydrogenation of fats and oils, Isomerization during hydrogenation." *JAOCS*, Vol. 40, PP. 206-210.
- 5 - Willard, J. G. (1961). "The selective hydrogenation of linolenic acid." *JAOCS*, Vol. 38, PP. 282-286.
- 6 - Williams, S. R. (1997). *Nutrition and diet therapy*. 8<sup>th</sup> editiou, Mosby College Publishing, St. Louis.
- 7 - Bruckner, T. (1995). "Impact of trans fatty acids on human health. " *Ernahrungs - Umschau*, Vol. 42, No. 4, PP. 122-126.
- 8 - Vergroesen, A. J. (1972). "Dietary fat and cardiovascular disease." *Proc. Nutr. Soc.*, Department of Biolgy, Vlaardingen, The Netherlands, Vol. 31, P. 323.
- 9 - Lichtenstein, A. (1993). "Trans fatty acids, blood lipids, and cardiovascular risk." *Nutrition Reviews*, Vol. 51, No. 11, PP. 340-343.
- 10 - Kritchevsky, D. (1997). "Trans fatty acids and cardiovascular risk." *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, Vol. 57, No. 4-5, PP. 399-402.
- 11 - Williams, S. R. (1990). *Essentials of nutrition and diet thereaey*. 5<sup>th</sup> edition, Mosby Colleye Publishing,



St. Louis.

- 12 - Krisetherton, G. M. (1995). "Trans fatty acids and coronary heart-disease risk." *American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 62, No. 3, PP. S651-S708.
- 13 - Khosla, P. and Hayes, K. C. (1996). "Dietary trans-monounsaturated fatty acids negatively impact plasma in humans." *Journal of the American College of Nutrition*, Vol. 15, No. 4, PP. 325-339.
- 14 - Judd, J. T., Clevidence, B. A., Muesing, R. A., Wittes, J., Sunkin, M. E. and Podczasy, J. J. (1994). "Dietary trans-fatty-acids-effects on plasma-lipids and lipoprotein of healthy-men and women." *American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 59, No. 4, PP. 861-868.
- 15 - Hunter, J. E. and Applewhite, T. H. (1991). "Reassessment of trans fatty acid availability in the US diet." *Am. J. Clin. Nutr.*, Vol. 54, PP. 363-9.
- 16 - Albright, F. and Wisniak, J. (1962). "Selectivity and isomerization during hydrogenation of cottonseed oil and methyl oleate." *JAOCs*, Vol. 39, No. 14.
- 17 - Cousins, E. R. (1963). "Hydrogenation of fats and oils. Isomerization during hydrogenation." *JAOCs*, Vol. 40, PP. 206-210.
- 18 - Chahine, M. H., Cousins, E. R. and Feuge, R. O. (1958). "Positional isomers formed during the hydrogenation of cottonseed oil." *JAOCs*, Vol. 35, PP. 396-401.

### واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - Selective hydrogenation
- 2 - Positional Isomers
- 3 - Geometrical Isomers
- 4 - Cis-9 Octadecenoic Acid
- 5 - Trans Fatty Acids
- 6 - Total Cholesterol
- 7 - Low Density Lipoprotein Cholesterol
- 8 - High Density Lipoprotein Cholesterol
- 9 - Converter
- 10 - Steam Coil
- 11 - Purge
- 12 - Iodine Value (I.V.)
- 13- Half-Hydrogenation-Dehydrogenation
- 14- Chemisorbed
- 15- Active Centers
- 16- Free Radical
- 17- Half-Dehydrogenation



- 
- 18- Carbon Chain
  - 19- Essential Fatty Acids (EFA)
  - 20- Atherosclerosis
  - 21- Lipoprotein
  - 22- Shortening
  - 23- Cardiovascular Disease
  - 24- Cis-Monounsaturated Fatty Acids
  - 25- Coronary Heart Disease (CHD)
  - 26- Refined and Bleached Soybean Oil
  - 27- Wiley Method
  - 28- Refractive Index
  - 29- Methylated Esters
-