

بهینه‌سازی فرآیند استخراج روغن کانولا به کمک امواج فراصوت با روش سطح پاسخ

فرشید جلیلی^a، سید مهدی جعفری^{b*}، زهرا امام جمعه^c، مهدی کاشانی‌نژاد^d، محمد گنجه^e

^a دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^b دانشیار دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^c استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^d استاد دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^e دانشجوی دکترای مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۴/۷

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۴/۲۱

چکیده

مقدمه: دانه کلزا با میزان روغن بالا و ارزش تغذیه‌ای و اقتصادی فوق‌العاده از جمله مهم‌ترین گیاهان روغنی محسوب می‌شود. استخراج با کمک امواج فراصوت به عنوان یک روش غیرمخرب و نوین در فرآیند استخراج این دانه روغنی می‌تواند استفاده شود.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، بهینه‌سازی فرآیند استخراج روغن کانولا با استفاده از روش سطح پاسخ با امواج فراصوت در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز و توان ۸۰۰ وات با دو نوع حلال هگزان و حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول ۳ به ۲ (حجمی/حجمی) مورد بررسی قرار گرفت. اثرات فاکتورهای دمای استخراج در محدوده‌ی ۳۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد، زمان فرآیند در محدوده‌ی ۳۰ تا ۹۰ دقیقه و نسبت حلال به کانولا (حجمی به وزنی) در سطوح ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌لیتر بر گرم با کمک طرح باکس بنکن بررسی گردید. همچنین ترکیب اسید چرب روغن استخراج شده با استفاده از گاز کروماتوگرافی مشخص شد.

یافته‌ها: با توجه به مقادیر بالای ضرایب همبستگی مدل‌های بهینه انتخاب شده برای روش‌های استخراج با حلال هگزان ($R^2=0/93$) و حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول ($R^2=0/97$) و عدم معناداری آزمون‌های عدم برازش ($P>0/05$) می‌توان مدل‌های انتخاب شده را پیش-بینی درصد استخراج روغن کانولا مفید ارزیابی کرد.

نتیجه‌گیری: شرایط بهینه برای فرآیند استخراج توسط حلال هگزان (۲۲/۳۹٪) و حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول (۳۰/۶۶٪) به ترتیب در زمان‌های (۸۷ و ۶۹/۵ دقیقه)، نسبت حلال به دانه کانولا (۶/۳۹ و ۹/۱۲ میلی‌لیتر بر گرم) و دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. همچنین درصد استخراج با امواج فراصوت نسبت به روش سوکسله افزایش یافت و به کارگیری امواج فراصوت تأثیر معنی‌داری در ترکیب اسیدهای چرب روغن کانولا نداشت ($P>0/05$). در مجموع می‌توان گفت، امواج فراصوت به عنوان یک روش ساده و سریع می‌تواند استخراج روغن کانولا را بدون تأثیر کمی و کیفی بر اسیدهای چرب آن بهبود بخشد.

واژه‌های کلیدی: استخراج، امواج فراصوت، روش سطح پاسخ، کانولا، گاز کروماتوگرافی

مقدمه

کانولا عبارت است از کلزای اصلاح شده‌ای که بر اثر دستکاری‌های ژنتیکی در گونه‌های *براسیکا ناپوس*^۱ و *براسیکا راپا*^۲ بدست می‌آید و دارای حداکثر ۲٪ اسید اروسیک در روغن استحصالی و ۳۰ میلی‌گرم گلوکوزینولات در گرم کنجاله خشک شده می‌باشد. ویژگی‌هایی نظیر میزان روغن بیش از سایر دانه‌های روغنی، خواص تغذیه‌ای فوق‌العاده ارزشمند برای انسان، ارزش اقتصادی مشخص در بین دانه‌های روغنی و برخورداری از مزایای متعدد زراعی، کانولا را از جمله مهم‌ترین گیاهان روغنی در سطح دنیا و کانون توجه بسیاری از متخصصان امر ساخته است (Przybylski & Mag, 2002). در سال ۲۰۱۱ از مجموع ۶۲/۴۵ میلیون تن دانه کانولای تولید شده مقدار ۲۲/۳۹ میلیون تن روغن استحصال گردیده که از این نظر حائز رتبه دوم روغن نباتی در دنیا می‌باشد. در ایران نیز از مجموع ۳۴۵ هزارتن دانه کانولای تولید شده مقدار ۱/۱۳۳ هزار تن روغن استحصال گردید (FAO, 2011). مزایای استفاده از امواج فراصوت برای فرآیندهای غذایی شامل انتقال جرم و انرژی سریع‌تر، کاهش دما، استخراج انتخابی، کاهش اندازه تجهیزات، پاسخ سریع‌تر به کنترل فرآیند استخراج، راه‌اندازی سریع‌تر و افزایش تولید می‌باشد (Chemat et al., 2011). مکانیسم اثر امواج فراصوت با فرکانس پایین به دلیل ایجاد پدیده‌ی حفره‌زایی^۳ یا تشکیل حباب‌های بسیار ریزی است که تحت اثر انقباض و انبساط به صورت لحظه‌ای و نقطه‌ای حرارت و فشار فوق‌العاده ایجاد می‌کند. این وضعیت باعث اثرات فیزیکی شیمیایی بر مولکول‌های مجاور شده و قابلیت نفوذ سلول‌ها را افزایش می‌دهد. به همین دلیل این فرآیند در مدت زمان کوتاه‌تر و دمای کم‌تر عمل استخراج را به انجام می‌رساند. حفره‌زایی شامل ظاهر شدن، رشد و متلاشی شدن حباب در مایع می‌باشد. همچنین در این فرآیند، امواج فراصوت سبب ایجاد منافذ میکروسکوپی بر سطح ماده غذایی شده که میزان تبادلات انرژی و حرارت را افزایش می‌دهد. امواج فراصوت باعث افزایش میزان انتقال جرم مواد غذایی می‌شوند به طوری که بکارگیری امواج فراصوت به عنوان یک پیش‌تیمار می‌تواند نقش بسزایی در بهبود زمان استخراج و کاهش مصرف

انرژی داشته باشد و به تولید محصولات بهتر منجر شود (Lin, Feng et al., 2011). همکاران (۲۰۱۱) استفاده از امواج فراصوت برای استخراج روغن از شاهدانه را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در استخراج با امواج فراصوت زمان کوتاه‌تر بوده و در نتیجه مصرف حلال از استخراج با حلال (سوکسله) کمتر است. در پژوهشی دیگر کارایی استخراج با حلال‌های مختلف (هگزان، ایزوپروپانل و مخلوط هگزان-ایزوپروپانل) و نیز مقایسه بین روش استخراج استاتیک، دینامیکی و بدون امواج فراصوت از دانه نخود مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نوع حلال تأثیر قابل توجهی بر راندمان استخراج داشته و ترکیب هگزان-ایزوپروپانل بالاترین عملکرد روغن را بدست آورد (Lou et al., 2010). استخراج روغن از دانه‌های توتون به کمک امواج فراصوت نشان داد که راندمان استخراج روغن بستگی به خردشدگی دانه، دمای استخراج، نسبت حلال-دانه داشته و با افزایش آنها، راندمان نیز افزایش یافت (Stanisavljevic et al., 2007). Abdullah و همکاران (۲۰۱۲) اثرات دما و نسبت حلال به جامد را بر راندمان استخراج روغن از سیاه دانه به کمک امواج فراصوت از طریق روش سطح پاسخ^۴ بررسی کردند. بررسی سینتیک استخراج روغن با اندازه ذرات مختلف نشان داد که امواج فراصوت، ضرایب انتقال جرم را در تمام مراحل استخراج به شکل چشمگیری بهبود می‌دهد. در این پژوهش با استفاده از روش سطح پاسخ به بررسی روش استخراج با کمک امواج فراصوت به عنوان یک روش غیرمخرب و نوین در فرآیند استخراج روغن کانولا و تأثیر این امواج بر روند استخراج پرداخته و ضمن بررسی خصوصیات شیمیایی روغن، شناسایی ترکیب اسید چرب روغن استحصالی با کمک گاز کروماتوگرافی انجام شد.

مواد و روش‌ها

- آماده سازی نمونه

دانه کانولای (رقم هایولا ۴۰۱ گلستان) مورد استفاده در این بررسی از شرکت توسعه دانه‌های روغنی در سال ۱۳۹۱ تهیه گردید. سپس بلافاصله به سردخانه انتقال یافت

¹ Brassica napus ² Brassica rapa ³ Cavitation

⁴ Response Surface Methodology (RSM)

Heidloph، مدل Laborota 4003، ساخت آلمان) در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد تغلیظ گردید. روغن به‌دست آمده پس از توزین در شیشه‌های رنگی ریخته شده و در فریزر ۱۸- درجه سانتی‌گراد برای آزمایشات بعدی نگهداری شد.

- تعیین راندمان استخراج

مقدار درصد روغن استخراج شده از دانه کانولا با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید (Zhang et al., 2008).

$$Y (\%) = \frac{w_2}{w_1} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، Y درصد استخراج، w₂ روغن کانولای بدست آمده از نمونه (گرم)، w₁ مقدار نمونه کانولا (گرم) می‌باشد.

- تعیین ترکیب اسید چرب روغن‌ها

به منظور تعیین درصد حضور اسیدچرب‌های مختلف در ساختار تری‌گلیسریدهای روغن، میزان اسیدهای چرب، توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی گاز-مایع (-Hewlett-pockard مدل Hp-5890، آمریکا) و با روش استرهای متیل اسیدهای چرب^۲ انجام گرفت. حدود ۰/۳ گرم روغن مورد آزمایش در ۷ میلی‌لیتر هگزان حل گردید و ۲ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید پتاسیم متانولی ۲ نرمال به آن اضافه و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به خوبی مخلوط شد. ۰/۴ میلی‌لیتر از نمونه بعد از سپری شدن ده دقیقه به گاز کروماتوگراف تزریق شد. دستگاه گاز کروماتوگراف مجهز به آشکارساز یونی شعله‌ای^۳ بوده و اندازه قطر داخلی ستون آن ۰/۲۵ میلی‌متر، طول ۶۰ متر، دمای بخش تزریق کننده و آشکارساز ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، دمای محفظه (آون) ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد بود. افزایش دما از ۱۹۰ تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد به ازای هر دقیقه چهار درجه سانتی‌گراد بود که در این دما پنج دقیقه ثابت گردید. همچنین دما از ۲۱۰ تا ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد به ازای هر دقیقه سه درجه سانتی‌گراد بالا رفت که در نهایت در دمای پایانی (۲۵۰ درجه سانتی‌گراد) هجده دقیقه نگاه‌داشته شد. جریان گاز حامل نیتروژن یک میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم گردید. در نهایت

و تا زمان انجام آزمایش‌ها در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. جهت انجام این پروژه، ابتدا ناخالصی‌های دانه‌های کانولا پس از یکسان‌سازی رطوبت تا حد امکان با الک (مش شماره ۱۸) جدا گردید و با آسیاب به مدت ۱۰ ثانیه آسیاب شدند.

- فرآیند استخراج

- استخراج به روش سوکسله

اندازه‌گیری میزان روغن دانه کانولا با دستگاه سوکسله به مدت ۸ ساعت و با حلال‌های هگزان و حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول به نسبت ۳ به ۲ (حجمی/حجمی) صورت گرفت (AOAC, 2005). بدین منظور ۱۰ گرم از دانه‌های کانولای خشک شده و آسیاب شده استفاده شد. بعد از استخراج نیز روغن حاصل به مدت یک ساعت در آون دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد برای تبخیر حلال قرار گرفت. حلال‌های مورد استفاده با نام تجاری دکتر مجلی و ساخت ایران بودند.

- استخراج به روش امواج فراصوت

دستگاه حمام فراصوت (Elma، مدل Ti-H-10، ساخت آلمان) با آب مقطر تا حدود ۴۰٪ پر شده و در دمای‌های ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد با نوسان حداکثر یک درجه‌ای تنظیم گردید. ابتدا ۱۰ گرم نمونه‌های دانه کانولا آسیاب (Moulinex، مدل Depose 32002) شده و سپس در نسبت‌های مختلف حلال به مواد جامد (۵، ۱۰ و ۱۵ حجمی/وزنی) درون ارلن مایر شیشه‌ای ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شده و با حلال‌های هگزان و حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول به نسبت ۳ به ۲ (حجمی/حجمی) به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تحت تیمار امواج فراصوت با فرکانس ثابت ۳۵ کیلوهرتز و توان ۱۰۰٪ (توان ۸۰۰ وات) قرار گرفتند (Khosravi, 2013).

- فیلتراسیون و تغلیظ

در پایان مرحله استخراج، مایع استخراجی توسط فیلتر تحت خلأ از بقایای جامد جداسازی شد. مواد جامد باقی‌مانده دو بار توسط حلال مربوطه شسته شد و محلول جمع‌آوری شده در تبخیرکننده چرخان تحت خلأ^۱

¹ Rotation Evaporator ² Fatty Acid Methyl Ester

³ Flame Ionization Detector

شد. ارزیابی بهترین مدل بهینه‌سازی شبکه به کمک تکنیک سطح پاسخ از طریق بررسی آزمون فقدان برازش مدل مذکور بود. به طوری که مدلی که آزمون فقدان برازش را غیر معنادار نمود به عنوان بهترین مدل انتخاب گردید.

یافته‌ها

- حلال هگزان

نتایج آنالیز واریانس مدل سطح پاسخ باکس بنکن نشان داد که اثرات خطی پارامترهای، نسبت کانولا به حلال، زمان تیمار فراصوت و دمای فرایند تاثیر معناداری روی درصد استخراج روغن دانه کانولا با کمک حلال هگزان دارد ($p < 0.05$). اثرات متقابل فاکتورهای "نسبت کانولا به حلال و زمان تیمار فراصوت" و نسبت کانولا به حلال و دمای فرایند" و عبارت درجه دوم "دمای فرایند" نیز تاثیر معناداری را در استخراج روغن دانه کانولا داشتند. بررسی مقدار F نشان داد که بین اثرات خطی مدل سطح پاسخ، پارامتر نسبت کانولا به حلال با مقدار ۵۳/۹۳ $F =$ بیشترین تاثیر را در روند استخراج روغن با حلال هگزان داشته است. پارامترهای زمان تیمار فراصوت و دمای فرایند با مقدار F برابر ۱۴/۶۴ و ۶/۸۸ پارامترهای موثر در فرایند استخراج محسوب می‌شود.

سطح منحنی حاصل از دستگاه با منحنی استاندارد مقایسه نوع و مقدار هر اسید چرب سازنده روغن بر حسب درصد تعیین گردید (AOCS, 1998).

- تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش، تکنیک سطح پاسخ برای تعیین نقاط بهینه استخراج روغن کانولا توسط حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول مورد استفاده قرار گرفت. در فرآیند بهینه‌سازی نسبت حلال به دانه کانولا، زمان تیمار امواج فراصوت و دمای فرآیند به عنوان متغیرهای مستقل فرآیند انتخاب گردید و راندمان استخراج (Y_1) به عنوان متغیر پاسخ فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر کد شده و واقعی متغیرهای مستقل مورد استفاده در این فرآیند در جدول ۱ نشان داده شده است. برای تجزیه تحلیل آماری از طرح باکس بنکن^۱ شامل ۱۵ آزمایش با ۳ تکرار در نقاط مرکزی بکار گرفته شد، که تیمارهای اعمالی و متغیرهای پاسخ به دست آمده در جدول ۲ ارائه شده است.

جهت آنالیز آماری داده‌ها از نرم‌افزار آماری طراح خبره^۲ نسخه ۶/۰۱ استفاده گردید. داده‌های تجربی با کمک یک مدل چند جمله‌ای درجه دو برازش داده شد (رابطه‌ی ۲).

در این معادله β_{kn} ضرایب ثابت مدل و X_i متغیرهای مستقل مورد استفاده در فرآیند بهینه‌سازی می‌باشد. با استفاده از تجزیه و تحلیل آماری آنالیز واریانس، معنی دار بودن عبارات مختلف، در سطح احتمال 95 درصد، بررسی

۷۰

$$Y_k = \beta_{k0} + \sum_{i=1}^3 \beta_{ki} X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{kii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{kij} X_i X_j + \varepsilon_k \quad (2)$$

جدول ۱- مقادیر کد شده و واقعی متغیرهای فرآیند استخراج روغن کانولا

مقادیر کد شده و واقعی		نمادها	متغیرهای مستقل
پایین	بالا		
۱۵	۵	X_1	نسبت حلال به دانه کانولا (درصد)
۹۰	۳۰	X_2	زمان تیمار امواج فراصوت (دقیقه)
۵۵	۳۵	X_3	دمای فرآیند (درجه سانتی‌گراد)

¹ Box-Behnken

² Design Expert

جدول ۲- متغیرهای مستقل و غیر مستقل بهینه‌سازی استخراج روغن کانولا با حلال هگزان و حلال ترکیبی هگزان- ایزوپروپانول

شماره آزمون	متغیرهای وابسته		متغیرهای مستقل		
	هگزان	هگزان- ایزوپروپانول	دمای فرآیند (سانتی‌گراد)	زمان تیمار امواج فراصوت (دقیقه)	نسبت حلال به دانه کانولا (درصد)
۱	۳۰/۴۵	۳۴/۵۹	۵۵	۹۰	۱۰
۲	۲۲/۴	۲۳/۸۲	۴۵	۶۰	۱۰
۳	۱۶/۰۳	۱۸/۹۸	۴۵	۹۰	۵
۴	۲۶/۷۶	۳۳/۳۱	۴۵	۹۰	۱۵
۵	۲۳/۰۴	۲۵/۹۱	۴۵	۶۰	۱۰
۶	۲۶/۴	۲۳/۰۵	۳۵	۶۰	۱۵
۷	۲۲/۸۲	۲۲/۸۵	۳۵	۹۰	۱۰
۸	۱۴/۷۸	۱۵/۱۴	۴۵	۳۰	۵
۹	۱۷/۳۵	۲۰/۸۶	۵۵	۶۰	۵
۱۰	۲۳/۳۵	۲۶/۳۱	۵۵	۳۰	۱۰
۱۱	۲۳/۲۶	۳۵/۰۴	۵۵	۶۰	۱۵
۱۲	۱۹/۱۳	۲۳/۱۱	۴۵	۳۰	۱۵
۱۳	۱۲/۱۵	۱۲/۳۷	۳۵	۶۰	۵
۱۴	۲۲/۵	۲۵/۲۶	۴۵	۶۰	۱۰
۱۵	۳۷/۸۳	۲۱/۹۰	۳۵	۳۰	۱۰

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس مدل سطح پاسخ برای درصد استخراج روغن کانولا با هگزان

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	مقدار F	احتمال p
مدل	۳۰۸/۶۸	۶	۱۷/۸۷	۰/۰۰۰۳
X ₁	۱۵۵/۲۵	۱	۵۳/۹۳	۰/۰۰۰۱
X ₂	۴۲/۱۳	۱	۱۴/۶۴	۰/۰۰۵
X ₃	۱۹/۸۲	۱	۶/۸۸	۰/۰۳۰۵
X ₁ X ₂	۱۰/۱۹	۱	۳/۵۴	۰/۰۹۶۷
X ₁ X ₃	۱۷/۳۶	۱	۶/۰۳	۰/۰۳۹۶
X ₁ X ₂ X ₃	۹۴/۶۳	۱	۲۲/۲۱	۰/۰۰۱۵
باقیمانده‌ها	۲۳/۰۳	۸	-	-
آزمون فقدان برازش	۲۲/۴۲	۶	۱۲/۳۲	ns/۰/۰۷۷
خطای خالص	۰/۶۱	۲	-	-
کل	۳۳۱/۷۱	۱۴	-	-

X₁: نسبت کانولا به حلال، X₂: زمان تیمار فراصوت، X₃: دمای عملیاتی

ns: غیر معنادار در سطح ۹۵ درصد

حلال ترکیبی هگزان- ایزوپروپانول

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، عبارت‌های اثرات خطی مدل (X₁، X₂ و X₃)، برخی از اثرات متقابل مدل (یعنی X₁X₂ و X₂X₃) و عبارت درجه دوم نسبت حلال به کانولا (یعنی X₁²) معنادار بود. بررسی مقادیر F نشان داد که در بین اثرات خطی مدل سطح پاسخ، پارامتر نسبت

کانولا به حلال با مقادیر (F=۱۴۹/۳۳) بیشترین تاثیر را در روند استخراج روغن کانولا با حلال ترکیبی هگزان- ایزوپروپانول داشت، در ادامه به ترتیب پارامترهای دمای فرایند و زمان تیمار فراصوت با مقادیر F برابر ۸۹/۹۹ و ۳۶/۳۱، به عنوان پارامترهای موثر در فرایند استخراج روغن دانه کانولا با حلال ترکیبی هگزان- ایزوپروپانول محسوب

شد (جدول ۴). همچنین در بین اثرات متقابل فاکتورهای

X_1X_2 و X_2X_3 ، اثر متقابل "زمان تیمار فراصوت و دمای فرایند" با مقدار F برابر ۷/۲ بیشترین تاثیر را در روند استخراج از خود نشان داد.

به کمک روش آماری سطح پاسخ، پس از اصلاح و حذف متغیرهای بی‌تاثیر و حفظ متغیرهای مهم در مدل، معادله‌ی اصلاح شده که با ضرایب همبستگی بالا نشان دهنده‌ی وجود ارتباط تجربی میان درصد استخراج روغن دانه کانولا با حلال هگزان (جدول ۵) و حلال ترکیبی هگزان - ایزوپروپانول (جدول ۶) و متغیرهای آزمایش به دو صورت داده‌های کدگذاری شده و غیر کد شده به دست

بحث

- تأثیر نوع حلال و متغیرهای مستقل فرایند (نسبت حلال، زمان فراصوت) بر درصد استخراج روغن دانه کانولا
حلال هگزان

شکل ۱ نمودار سه بعدی اثر متقابل، زمان تیمار فراصوت و نسبت حلال به کانولا بر درصد استخراج روغن دانه کانولا با حلال هگزان را نشان می‌دهد.

جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس مدل سطح پاسخ برای درصد استخراج روغن کانولا با حلال ترکیبی هگزان - ایزوپروپانول

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	مقدار F	احتمال p
مدل	۵۷۲/۱۹	۶	۵۱/۲	۰/۰۰۰۱
X_1	۲۷۸/۱۴	۱	۱۴۹/۳۳	۰/۰۰۰۱
X_2	۶۷/۶۴	۱	۳۶/۳۱	۰/۰۰۰۳
X_3	۱۶۷/۶۱	۱	۸۹/۹۹	۰/۰۰۰۱
X_1X_2	۱۰/۱۲	۱	۵/۴۳	۰/۰۴۸۱
X_2X_3	۱۳/۴۱	۱	۷/۲۰	۰/۰۲۷۸
X_{12}	۳۵/۲۷	۱	۸۹/۹۴	۰/۰۰۲۴
باقیمانده‌ها	۱۴/۹۰	۸	-	-
آزمون فقدان برازش	۱۲/۶۲	۶	۱/۸۴	^{ns} ۰/۳۹۲۷
خطای خالص	۲/۲۸	۲	-	-
کل	۵۸۷/۰۹	۱۴	-	-

X_1 : نسبت کانولا به حلال، X_2 : زمان تیمار فراصوت، X_3 : دمای عملیاتی
ns: غیر معنادار در سطح ۹۵ درصد

جدول ۵- مقادیر ضرایب مدل برای پاسخ درصد استخراج روغن کانولا با حلال هگزان

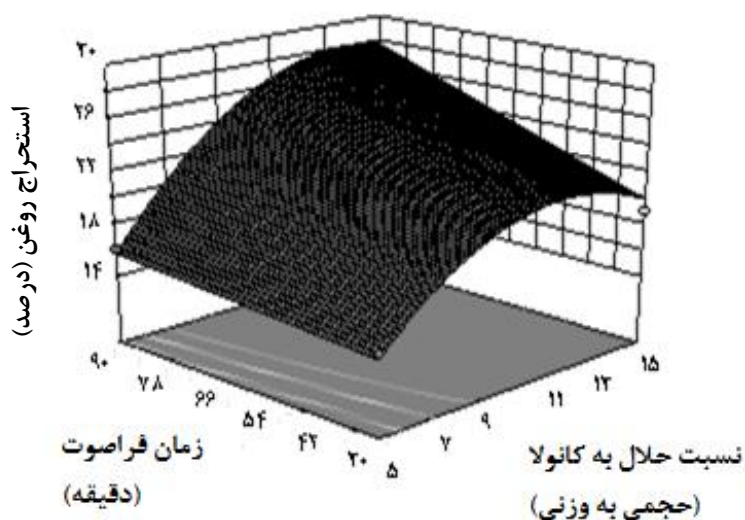
مدل نهایی	R^2	R^2_{adj}	SD	C.V. (%)
برای مقادیر کد شده				
$X_1^2 24/14 X_1 X_3 - 2/08 X_1 X_2 + 1/60 X_3 + 1/57 X_2 + 2/29 X_1 + 4/41 + 23/62 Y =$	۰/۹۳	۰/۸۷	۱/۷۰	۷/۹۲
برای مقادیر واقعی				
$X_1^2 0/16 X_3 - 0/04 X_1 X_2 + 0/01 X_3 + 0/57 X_2 + 0/03 X_1 - 5/43 + 25/78 Y =$				

جدول ۶- مقادیر ضرایب مدل برای پاسخ درصد استخراج روغن کانولا با حلال ترکیبی هگزان - ایزوپروپانول

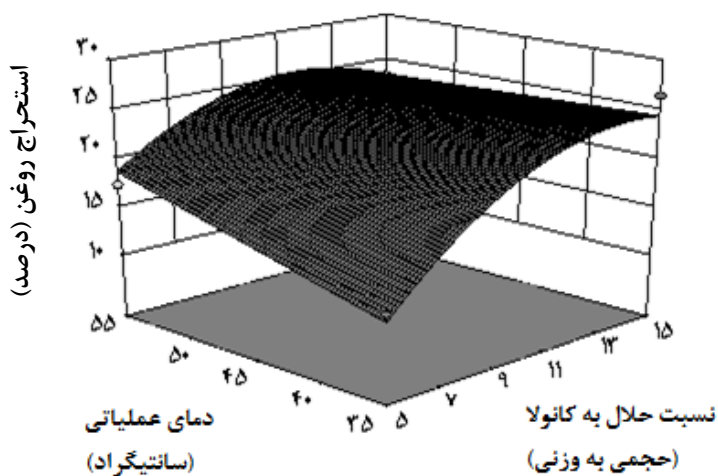
مدل نهایی	R^2	R^2_{adj}	SD	C.V. (%)
برای مقادیر کد شده				
$X_1^2 3/07 X_2 X_3 - 1/83 X_1 X_2 + 1/59 X_3 + 4/58 X_2 + 2/91 X_1 + 5/9 + 25/81 Y =$	۰/۹۷	۰/۹۵	۱/۳۶	۵/۶۵
برای مقادیر واقعی				
$X_1^2 0/12 X_2 X_3 - 0/006 X_1 X_2 + 0/01 X_3 + 0/09 X_2 + 0/28 X_1 + 3 + 1/84 Y =$				

نتیجه بازده استخراج روغن بالا می‌رود (Zhang *et al.*, 2008). نسبت حلال به جامد ۸/۵ به ۱ در استخراج روغن به کمک امواج فراصوت از دانه نخود (Lou *et al.*, 2010) و نسبت حلال به جامد ۶ به ۱ از دانه چای در محدوده ۴ تا ۸ (Shalmashi, 2009) نیز این موضوع را تأیید می‌نماید. شکل ۲ تأثیر هم‌زمان دمای عملیاتی فرآیند و نسبت حلال به کانولا بر درصد استخراج روغن دانه کانولا با حلال هگزان را نشان می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد که افزایش نسبت حلال به کانولا سبب افزایش درصد استخراج می‌گردد. به طوری که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد، افزایش نسبت حلال به کانولا از ۷ به ۱ تا ۱۳ به ۱ سبب افزایش درصد استخراج از ۱۸٪ به ۳۱٪ گردید. همچنین در رابطه با تأثیر زمان تیمار فراصوت در روند استخراج روغن کانولا نیز، روند صعودی مشاهده گردید. در نسبت‌های بالای حلال به کانولا به علت افزایش نیروی محرکه^۱ و بالا بودن گرادیانت غلظت و فشار اسمزی روند انتقال جرم تسهیل و تشدید می‌شود و در



شکل ۱- نمودار سه بعدی اثر متقابل زمان تیمار فراصوت و نسبت حلال هگزان به کانولا بر درصد استخراج روغن دانه کانولا



شکل ۲- نمودار سه بعدی تأثیر هم‌زمان دمای عملیاتی فرآیند و نسبت حلال هگزان به کانولا بر درصد استخراج روغن دانه کانولا

¹ Driving Force

همانطور که در شکل ۲ مشخص است، افزایش نسبت حلال به کانولا، روندی مشابه قبل را در استخراج روغن دانه کانولا، به همراه داشت. به طوری که افزایش نسبت حلال به کانولا از ۵ به ۱ تا ۱۲ به ۱ سبب افزایش درصد استخراج از ۱۶٪ به ۲۵/۴٪ گردید. همچنین در رابطه با اثر دمای فرآیند بر روند استخراج روغن دانه کانولا مشاهده گردید که در یک نسبت حلال ثابت مثلاً برابر ۷ به ۱، افزایش دما از ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ۵۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش درصد استخراج از ۱۸٪ به ۲۰٪ گردید. اثر اصلی امواج فراصوت فروپاشی و انفجار حباب‌های کایتاسیون است. با افزایش درجه حرارت حباب‌های کایتاسیونی ایجاد می‌شود که قدرت فروپاشی و انفجار بالایی دارند و نیروی حاصله از انفجار حباب‌ها، باعث افزایش تخریب دیواره سلولی و در نتیجه انتقال جرم (روغن) بیشتر از کانولا به حلال می‌شود (Lou et al., 2010). Palma & Barroso (۲۰۰۲) دریافتند اثر مفید دمای بالا در استخراج به کمک امواج فراصوت به علت حباب‌های کایتاسیون بیشتر و نهایتاً سطح برخورد بیشتر می‌باشد. همچنین نتایج مشابه توسط Li و همکاران (۲۰۱۲) به دست آمده است.

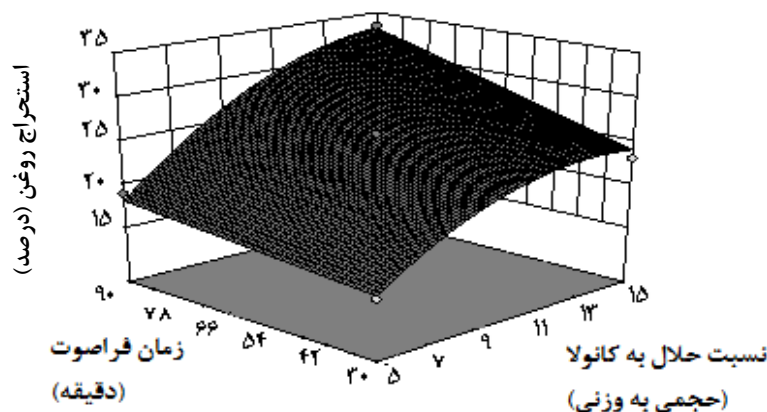
اثر متغیرهای مستقل بر درصد استخراج روغن با حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول

شکل ۳ نمودار سه بعدی اثر هم‌زمان دو متغیر (نسبت حلال هگزان-ایزوپروپانول به کانولا و زمان تیمار

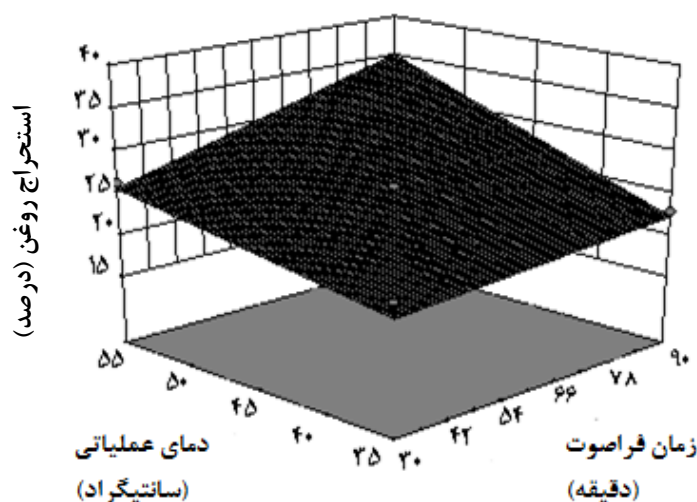
فراصوت) را بر میزان استخراج روغن حاصل از دانه کانولا نشان می‌دهد.

نتایج نشان داد که افزایش نسبت حلال به کانولا و زمان تیمار فراصوت، سبب افزایش میزان استخراج روغن دانه کانولا گردید. همان‌طور که به وضوح در نمودار سه بعدی شکل ۳ نشان داده شده است، افزایش نسبت حلال به کانولا از ۵ به ۱ تا ۱۵ به ۱ سبب افزایش میزان استخراج از ۱۷/۰۶٪ به ۳۱/۹۵٪ گردید. به طور مشابه در مورد زمان تیمار فراصوت، افزایش زمان فراصوت از ۴۰ دقیقه به ۷۲ دقیقه در نسبت ثابت حلال به کانولا (نسبت ۱۰ به ۱)، سبب افزایش ۳٪ (تغییرات از ۲۳/۴۶٪ به ۲۶/۷۱٪) در میزان استخراج روغن دانه کانولا با حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول گردید. با طولانی‌تر شدن تیمار فراصوت، زمان فرآیند کایتاسیون نیز افزایش می‌یابد. متعاقباً دیواره‌های سلولی بیشتری تخریب شده و سطح تماس بین دانه روغنی و حلال توسعه می‌یابد که خروج بیشتر روغن از ساختمان جامد و بالا رفتن میزان استخراج را به همراه دارد (Luque-Garcia & Luque de Castro, 2004). Albu و همکاران (۲۰۰۴) در استخراج آنتی‌اکسیدان کارنوسیک اسید و همچنین، Karki و همکاران (۲۰۱۰) در استخراج قند و پروتئین از فلیک‌های سویا به نتایج مشابهی دست یافتند.

شکل ۴ نمودار سه بعدی تأثیر هم‌زمان دمای عملیاتی فرآیند و زمان تیمار فراصوت را بر درصد استخراج روغن دانه کانولا با حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول را نشان می‌دهد.



شکل ۳- نمودار سه بعدی اثر هم‌زمان زمان تیمار فراصوت و نسبت حلال هگزان-ایزوپروپانول به کانولا بر درصد استخراج روغن دانه کانولا



شکل ۴- نمودار سه بعدی تأثیر هم‌زمان دمای عملیاتی فرآیند و زمان تیمار فراصوت بر درصد استخراج روغن دانه با حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول

فسفولپیدها و لیپوپروتئین‌ها و در نتیجه چربی کل می‌شود (Metherel *et al.*, 2009).

مقایسه درصد استخراج روغن با روش‌های مختلف

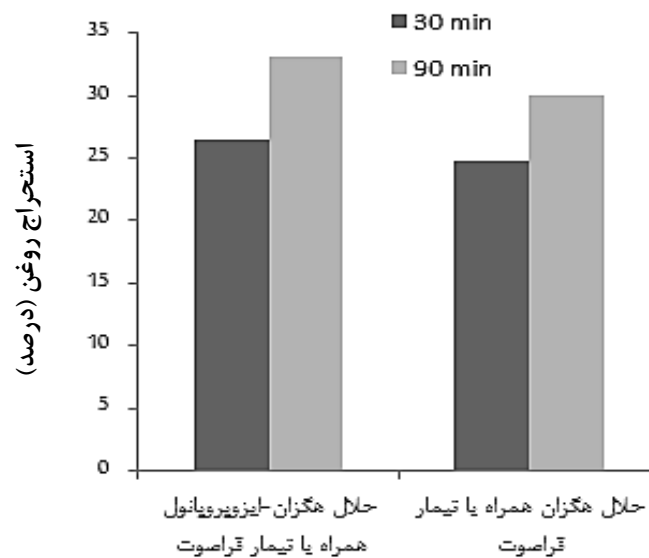
درصد استخراج روغن کانولا به روش استخراج با سوکسله و با کمک امواج فراصوت با حلال‌های هگزان و حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول مورد بررسی قرار گرفت. مقدار استخراج روغن به روش سوکسله با حلال‌های هگزان و حلال هگزان-ایزوپروپانول در طی ۸ ساعت زمان استخراج به ترتیب ۳۹/۲ و ۴۰ درصد به دست آمد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌گردد، نتایج حاکی از آن است که استخراج با کمک امواج فراصوت سبب افزایش چشم‌گیری در افزایش درصد استخراج روغن دانه کانولا در زمان بسار کمتر گردید. به طوری که استفاده از امواج فراصوت در شرایط بهینه و بکارگیری حلال‌های هگزان و حلال ترکیبی هگزان-ایزوپروپانول به ترتیب سبب افزایش درصد استخراج به میزان ۱۰٪ و ۱۵٪ بیشتر، نسبت به روش سوکسله گردید.

با توجه به درصد بالای استخراج روغن با حلال ترکیبی نسبت به حلال هگزان، در این پژوهش سعی گردید کلیه آزمایشات مورد نظر و بهینه‌سازی فرآیند استخراج بر روی حلال مذکور انجام گیرد.

همانطور که در شکل ۴ مشخص است، افزایش زمان تیمار فراصوت، روندی مشابه قبل را در استخراج روغن دانه کانولا، به همراه داشت. به طوری که افزایش زمان تیمار فراصوت از ۳۶ به ۸۴ دقیقه در دمای ثابت ۴۵ درجه سانتی‌گراد، سبب افزایش درصد استخراج روغن دانه کانولا از ۲۳/۴۶٪ به ۲۸/۱۰٪ گردید. همچنین در رابطه با دمای فرآیند بر روند استخراج روغن دانه کانولا مشاهده گردید که در یک زمان تیمار ثابت مثلاً برابر ۶۰ دقیقه، افزایش دما از ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ۵۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش درصد استخراج از ۲۳/۴۶٪ به ۲۸/۱۰٪ گردید. با توجه به تأثیر زمان و دما در تشدید پدیده کاویتاسیون و در نتیجه استخراج بیشتر روغن به نظر می‌رسد نوع حلال نیز موثر باشد. کاویتاسیون در فاز پیوسته مایع به شدت تحت تأثیر خواص فیزیکی مانند فشار بخار و کشش سطحی می‌باشد. وقتی فشار بخار و کشش سطحی زیاد شود شدت کاویتاسیون کاهش می‌یابد (Leighton, 1994). در حالی که کشش سطحی دو حلال تفاوت معنی‌داری ندارد ولی فشار بخار هگزان در حدود پنج بار بیشتر از ایزوپروپانول است. میل ترکیبی^۱ روغن با حلال ترکیبی بیشتر از هگزان یا ایزوپروپانول است (Li *et al.*, 2012). در مطالعه‌ای دیگر مشاهده شد که اضافه کردن حلال‌های قطبی (ایزوپروپانول) به حلال‌های غیرقطبی (هگزان) موجب بالا رفتن درصد بازیابی چربی‌های قطبی مانند

^۱ Affinity

ترکیب اسید چرب - ترکیب اسیدهای چرب نمونه‌های روغن بدست آمده با روش گاز کروماتوگرافی در حالت‌های مختلف و مقایسه این روش‌ها، در جدول ۷ نشان داده شده است.



شکل ۵- مقایسه راندمان استخراج روغن کانولا با حلال‌های مختلف و به کمک امواج فراصوت

جدول ۷- نتایج بدست آمده از دستگاه گاز کروماتوگرافی در تعیین درصد اسیدهای چرب نمونه روغن کانولا

درصد اسیدچرب‌های مختلف در تیمارهای روغن						اسید چرب
F	E	D	C	B	A	
۰	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۵	اسید میریستیک (C14:0)
۳/۸۷	۳/۷۷	۳/۸۰	۳/۶۲	۳/۷۰	۳/۹۰	اسید پالمیتیک (C16:0)
۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۱۰	اسید پالمیتولئیک (C16:1)
۱/۶۷	۲/۲۸	۲/۲۰	۲/۰۰	۲/۱۸	۲/۳۰	اسید استئاریک (C18:0)
۶۸/۰۰	۶۷/۶۲	۶۷/۹۹	۶۸/۰۰	۶۸/۰۰	۶۸/۲۸	اسید اولئیک (C18:1)
۱۶/۱۲	۱۶/۱	۱۶/۱۰	۱۶/۱۰	۱۶/۱۰	۱۶/۳۰	اسید لینولئیک (C18:2)
۸/۷۸	۸/۷۱	۸/۵۱	۸/۳۹	۸/۳۸	۸/۲۷	اسید لینونیک (C18:3)
۰/۶۵	۰/۵۹	۰/۴۴	۰/۵۸	۰/۵۱	۰/۴۲	اسید آراشیدونیک (C20:0)
۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۸	گادولئیک (C20:1)
۰/۲۲	۰/۶۶	۰/۸۲	۱/۲	۰/۹۷	۰/۱۹	سایر اسیدهای چرب
۶/۱۹	۶/۷۱	۶/۴۸	۶/۲۱	۶/۴۴	۶/۶۷	اسیدهای چرب اشباع
۶۸/۷۵	۶۷/۸۲	۶۸/۰۹	۶۸/۱	۶۸/۱۱	۶۸/۵۶	اسیدهای چرب تک غیر شباعی
۲۴/۹	۲۴/۸۱	۲۴/۶۱	۲۴/۴۹	۲۴/۴۸	۲۴/۵۸	اسیدهای چرب چندغیراشباعی
۲/۷۶	۲/۷۳	۲/۷۶	۲/۷۸	۲/۷۸	۲/۷۹	نسبت C18:2/ C18:3
۱۵/۲۷	۱۳/۸۰	۱۴/۳۰	۱۴/۹۱	۱۴/۳۷	۱۳/۹۵	USFA/SFA ^۱

A: روغن استخراج شده به روش سوکسله و با حلال هگزان در مدت ۸ ساعت

B: روغن استخراج شده با امواج فراصوت و حلال هگزان (دمای ۳۵ درجه سانتی گراد، زمان پیش تیمار ۳۰ دقیقه و نسبت حلال به ماده جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم)

C: روغن استخراج شده با امواج فراصوت و حلال هگزان (دمای ۵۵ درجه سانتی گراد، زمان پیش تیمار ۳۰ دقیقه و نسبت حلال به ماده جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم)

D: روغن استخراج شده به روش سوکسله و با حلال هگزان-ایزوپروپانول در مدت ۸ ساعت

E: روغن استخراج شده با امواج فراصوت و حلال هگزان-ایزوپروپانول (دمای ۳۵ درجه سانتیگراد، زمان پیش تیمار ۳۰ دقیقه و نسبت حلال به ماده جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم)

F: روغن استخراج شده با امواج فراصوت و حلال هگزان-ایزوپروپانول (دمای ۵۵ درجه سانتیگراد، زمان پیش تیمار ۹۰ دقیقه و نسبت حلال به ماده جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم)

^۱ - نسبت اسیدهای چرب غیر اشباع (USFA) به اسیدهای چرب اشباع (SFA).

دستیابی به حداکثر عملکرد روغن لازم است. نتایج آزمایشات حاکی از این بود که بهره‌گیری از امواج فراصوت به عنوان روش استخراج ساده و کوتاه مدت، بدون این که ترکیب اسیدهای چرب و مقدار کمی آنها را تحت تأثیر قرار دهد، می‌تواند در بدست آوردن بازده تجاری قابل قبول مد نظر قرار گیرد و با بررسی امکان ورود آن به صنعت و توجیهات اقتصادی لازم به بهینه سازی و روزآمدی صنعت استخراج روغن کمک نموده و علاوه بر سودآوری، در صرفه جویی در مصرف انرژی هم موثر باشد.

منابع

Abdullah, M. & Koc, A. B. (2012). Kinetics of ultrasound-assisted oil extraction from black seed (*nigella sativa*). Journal of Food Processing and Preservation.

Albu, S., Joyce, E., Paniwnyk, L., Lorimer, J. P. & Mason, T. J. (2004). Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 261–265.

AOAC. (2005). Official methods of the Association of Official Analytical Chemists. (18TH. Ed). Gaithersburg: AOAC International.

AOCS. (1998). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL.

Chemat, F. E., huma, Z. & Khmran Khan, M. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813-835.

FAO, FAOSTAT, available on line at www.fao.org.

Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. & Weiss, J. (2011). *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*. Springer, New York, pp. 511-534.

Karki, B., Lamsal, B. P., Jung, S., Van Leeuwen, J., Pometto, A. L., Grewell, D. & Khanal, S. K. (2010). Enhancing protein and sugar release from defatted soy flakes using ultrasound technology. *Journal of Food Engineering*, 96, 270–278.

Leighton, T. G. (1994). *The acoustic bubble*. Academic Press. London.UK. 640p.

روغن کانولا عمدتاً شامل اسیدهای چرب اولئیک (۱۸:۱) ۶۸ درصد، لینولئیک (۱۸:۳) ۹ درصد، لینولئیک (۱۸:۲) ۱۶ درصد و اسید پالمیتیک (۱۶:۰) ۴ درصد بود. با مشاهده درصد ترکیب اسیدهای چرب در جدول ۷ تفاوت قابل ملاحظه‌ای در پروفایل و ترکیب اسید چرب روغن از تیمارهای متفاوت امواج فراصوت و روش سوکسله با حلال‌های متفاوت مشاهده نگردید. این بدین معنی است که ترکیب اسیدهای چرب روغن به سختی تحت تأثیر امواج فراصوت قرار می‌گیرد. همچنین این عدم تغییر را می‌توان به کمترین میزان اکسایش، تخریب تری‌گلیسریدها یا هر واکنش شیمیایی یا فیزیکی که به ساختار اسیدهای چرب روغن مرتبط می‌باشد ارزیابی کرد. تحقیقات Luque-Garcia & Luque de Castro (۲۰۰۴) بر روی ترکیب اسید چرب سویا و آفتابگردان Zhang و همکاران (۲۰۰۸) بر روی بذر کتان در تطابق با این نتیجه می‌باشد. با توجه به اینکه ساختار شیمیایی و نسبت اسیدهای چرب نقش اساسی در خصوصیات شیمیایی مختلف روغن دارد و حتی حالت فیزیکی روغن نیز تحت تأثیر این امر قرار می‌گیرد، می‌توان این ثبات در ترکیب اسیدهای چرب را دلیلی بر مناسب و مفید بودن فراصوت برای پیش‌تیمار استخراج روغن دانست.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش بهینه‌سازی استخراج روغن کانولا به کمک امواج فراصوت مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد شرایط بهینه برای فرآیند استخراج روغن توسط حلال هگزان به تنهایی زمانی ایجاد می‌شود که دمای فرآیند استخراج ۵۵ درجه سانتیگراد، مدت زمان تیمار فراصوت ۸۷ دقیقه و نسبت حلال به کانولا ۶/۳۹ به ۱ (حجمی به وزنی) باشد. در شرایط بهینه شاخص‌های درصد استخراج روغن ۲۲/۳۹٪ محاسبه گردید. از سوی دیگر، شرایط بهینه برای فرآیند استخراج روغن کانولا توسط حلال ترکیبی هگزان به ایزوپروپانول زمانی ایجاد می‌شود که دمای فرآیند استخراج ۵۵ درجه سانتیگراد، زمان تیمار فراصوت ۶۹/۵ دقیقه و نسبت حلال به کانولا ۹/۱۲ به ۱ (حجمی به وزنی) باشد. در شرایط بهینه شاخص‌ها درصد استخراج روغن ۳۰/۶۶٪ محاسبه گردید. به طور کلی در طی استخراج تجاری با حلال، یک‌سری مراحل آماده‌سازی وقت‌گیر برای

- Li, T., Qua, X. Y., Zhang, Q. A. & Wang, Z. Z. (2012). Ultrasound-assisted extraction and profile characteristics of seed oil from *Isatis indigotica* Fort. *Industrial Crops and Products*, 35: 98–104.
- Lin, J. Y., Zeng, Q. X., An, Q., Zeng, Q. Z., Jian, L. X. & Zhu, Z. W. (2011). Ultrasonic extraction of hemp seed oil. *Journal of Food Process Engineering*, 35, 76–90.
- Lou, Z., Wang, H., Zhang, M. & Wang, Z. (2010). Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. *Journal of Food Engineering*, 98, 13–18.
- Khosravi, M., Mortazavi, A. A., Karimi, M., Sharayie, P. & Armin, M. (2013). Comparison of ultrasound assisted and Kelavenger extraction methods on efficiency and antioxidant properties of Fennel's oil essence and its optimization by response surface methodology. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, 5-21/2521-2528.
- Luque-Garcia, J. L. & Luque de Castro, M. D. (2004). Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: An expedite approach for solid sample treatment—Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography*, 1034, 237–242.
- Metherel, A. H., Taha, A. Y., Izadi, H. & Stark, K. D. (2009). The application of ultrasound energy to increase lipid extraction throughput of solid matrix samples (flaxseed). *Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids*, 81, 417–423.
- Palma, M. & Barroso, G. (2002). Ultrasound-assisted extraction and determination of tartaric and malic acids from grapes and winemaking by-products. *Analytica Chimica Acta*, 458, 119–130.
- Przybylski, R. & Mag, T. (2002). Canola/rapeseed oil. In *Vegetable Oils in Food Technology. Composition, Properties, and Uses*. edited by Gunstone, F.D. Blackwell Publishing, Osney Mead, Oxford (UK). pp: 98–101.
- Shalmashi, A. V. (2009). Ultrasound-assisted extraction of oil from tea seed. *Journal of Food Lipids*, 16, 465–474.
- Stanisavljevic, I. T., Lazic, M. L. & Veljkovic, V. B. (2007). Ultrasonic extraction of oil from tobacco (*Nicotianatabacum* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 646–652.
- Zhang, Z. S., Wang, L. J., Li, D., Jiao, S. S., Chen, X. D. & Mao, Z. H. (2008). Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. *Separation and Purification Technology*, 62, 192–198.