

استخراج روغن از دانه‌های کانولا با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی

احسان جناب^۱ - کرامت الله رضایی^۲ - زهرا امام جمعه^۳

تاریخ دریافت: ۸۵/۲/۱۵

چکیده

روغن دانه‌های کانولا از نوع اکاپی دو صفر خرد و پخته شده به وسیله دی اکسید کربن فوق بحرانی در فشار ۳۴ مگاپاسکال و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و نیز حلال تجاری AW406 استخراج گردید. حلالیت روغن در دی اکسید کربن فوق بحرانی تعیین و مقایسه ای بین راندمان استخراج روغن و میزان کلروفیل، مواد غیر قابل صابونی، ترکیب اسیدهای چرب و عدد یدی روغن‌های استخراجی انجام شد. راندمان روغن استحصالی با دی اکسید کربن فوق بحرانی ۲۰/۲±۰/۴ درصد وزنی/وزنی بر پایه ماده خشک بود که با اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) از راندمان روغن استحصالی در استخراج با حلال AW406 ($34/2 \pm 1/6$) پایین تر بود. میزان کلروفیل روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی با اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) پایین تر از میزان کلروفیل در روغن استخراجی با حلال AW406 بود که به همین دلیل، روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی رنگ روشن تری نیز داشت. آنالیز ترکیب اسیدهای چرب نشان داد که روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی با اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) دارای میزان پایین تری اسیدهای چرب بهینیک و اروسیک می‌باشد. عدد یدی و مواد غیر قابل صابونی شونده در هر دو روغن استخراجی اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) نشان ندادند.

واژه‌های کلیدی: استخراج، حلال آلی، خصوصیات کیفی، دی اکسید کربن فوق بحرانی، روغن کانولا.

مقدمه

همین دلیل در سال ۱۹۸۶ نام تجاری کانولا به خطوطی از *B. rapa* و *B. napus* که روغن آنها دارای کمتر از ۲ درصد اسید اروسیک و هر گرم از کنجاله بدون روغن و با هوا خشک شده آنها دارای کمتر از ۳۰ میکرو مول گلوکوزینولات باشد داده شد (۱۴). دانه‌های کانولا دارای ۴۱-۴۸ درصد وزنی/وزنی روغن بر پایه ماده خشک با میزان پایینی از اسیدهای چرب اشباع (حدود ۶ درصد از کل اسیدهای چرب موجود)، میزان بالایی از اسید اولئیک (در حدود ۶۰ درصد) و میزان‌های متوسطی از اسیدهای چرب لینولئیک و لینولینیک (به ترتیب ۲۰ و ۱۰ درصد) می‌باشند. زراعت این دانه روغنی با توجه به میزان بالای روغن و بسیاری از فواید دیگر مورد توجه کشاورزان قرار گرفته است. به طوریکه طرح توسعه دانه‌های روغنی

گونه‌های دانه روغنی منداب که جهت تولید روغن کانولا و کنجاله به کار برده می‌شوند از جنس براسیکا^۳ در خانواده چلیپائیان^۴ می‌باشند (۱۴). رقم‌های اولیه منداب دارای مقادیر بالایی از اسید اروسیک^۵ در روغن و گلوکوزینولات‌ها در کنجاله می‌باشند. این ترکیبات می‌توانند برای سلامتی مشکلاتی ایجاد کنند (۱۴،۱). به

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده مهندسی بیوسیستم کشاورزی، دانشگاه تهران.

پست الکترونی: eh.jenab@gmail.com

۲- استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده مهندسی بیوسیستم کشاورزی، دانشگاه تهران.

3- Brassica
4- Cruciferae
5- Erusic Acid

یکی از سیالات فوق بحرانی است که به دلیل دما و فشار بحرانی نسبتاً پایین آن (به ترتیب ۷۳/۸ بار و ۳۱/۱ درجه سانتی گراد) به طور گسترده‌ای مورد استفاده می‌باشد. پایین بودن دمای بحرانی دی اکسید کربن این ماده را برای فرآوری مواد طعم دهنده حساس به حرارت، چربی‌ها و مواد دارویی حساس و ناپایدار مورد توجه قرار داده است. علاوه بر این، دی اکسید کربن غیر سمی، غیر آتش‌زا، ارزان، در دسترس، از نظر شیمیایی بی اثر، بدون خطرات زیست محیطی بوده، از تجزیه اکسیداتیو و تشکیل مواد مصنوعی جلوگیری نموده و در مقایسه با سایر سیالات فوق بحرانی قدرت حلالیت بالاتری دارد (۱۰).

طی دهه‌های اخیر از دی اکسید کربن فوق بحرانی برای استخراج روغنهای خوراکی از دانه‌های روغنی از جمله دانه روغنی کانولا استفاده شده است (۳،۶،۹،۱۴). اما خصوصیات کیفی جهت مقایسه روغن استخراج شده با دی اکسید کربن فوق بحرانی و حلال آلی برای ارزیابی پتانسیل استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در صنایع روغن کشتی مورد نیاز می‌باشد. بنابراین در این مطالعه برخی از خصوصیات کیفی از قبیل ترکیب اسیدهای چرب، اندیس یدی، غلظت کلروفیل و مواد غیرقابل صابونی شونده روغن‌های استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی و حلال آلی تجاری AW406 مقایسه شدند.

مواد و روش‌ها

آماده سازی دانه‌های روغنی کانولا

دانه‌های روغنی کانولا از نوع اکاپی دو صفر^۱ از کارخانه روغن کشتی ورامین تهیه شده و ناخالصی‌های آن تا حد امکان با الک (مش شماره ۱۸) جدا گردید. درصد روغن دانه‌های روغنی ناخالصی گرفته شده به وسیله

کشورمان بر پایه این دانه روغنی استوار شده است. استخراج با حلال به عنوان یک فرایند صنعتی در اروپا از حدود سال ۱۸۷۰ آغاز شد و در حال حاضر نیز تقریباً همه کارخانجات روغنکشی دنیا از حلال هگزان تجاری جهت استخراج استفاده می‌کنند (۱۱). هگزان در صورت تماس با هوا بسیار آتش‌زا بوده و دارای قابلیت انفجار بالا می‌باشد. در دهه‌های اخیر به دلیل افزایش نگرانی‌ها در مورد ایمنی این حلال از نظر زیست محیطی و بقایای این حلال در روغنهای خوراکی تحقیقاتی از سوی دولتها و صنایع برای یافتن حلالی ایمن تر صورت گرفته است (۱۹،۸). همچنین به دلیل افت حلال در حین فرایند (۰/۹ تا ۹ لیتر به ازای هر تن دانه روغنی)، کمیابی موردی هگزان، نگرانی‌های زیست محیطی و انفجارات و آتش‌سوزی‌های واقع شده، صرف حدود ۷۰ درصد از هزینه‌های فرآوری جهت تأمین انرژی در صنایع استخراج روغنهای خوراکی و توجه به اینکه بیشترین انرژی مصرفی در استخراج روغن خام برای تبخیر حلال از روغن خام استحصالی مورد نیاز میباشد، تحقیقات زیادی به منظور یافتن جایگزین‌هایی برای هگزان صورت گرفته است (۱۱). یکی از سیالات مطرح شده به عنوان جایگزین، سیالات فوق بحرانی میباشند که این سیالات دارای خاصیت نفوذکنندگی شبیه گازها بوده و ضریب نفوذ آنها ۱۰ الی ۱۰۰ مرتبه بالاتر از مایعات می‌باشد. بنابراین سینتیک استخراج از بافت جامدات توسط این سیالات می‌تواند خیلی سریع تر از سینتیک استخراج توسط حلال‌های مایع باشد. ضمناً، دانسیته این سیالات بسیار شبیه مایعات می‌باشد که همین عامل قدرت حل‌کنندگی این سیالات را به مایعات نزدیک می‌کند (۱۳). به علاوه، ویسکوزیته سیالات فوق بحرانی همانند گازها پایین می‌باشد (۸) که این امر قدرت جابجایی و نفوذ این سیالات را در مقایسه با مایعات افزایش می‌دهد. دی اکسید کربن

استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی

برای استخراج روغن کانولا با دی اکسید کربن فوق بحرانی از دستگاه استخراج با سیال فوق بحرانی^۲ ساخته شده در دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده گردید (شکل ۱). سه نمونه ۳۵ گرمی با دبی جریان گاز خروجی $1/6 \pm 0/2$ لیتر بر دقیقه گاز دی اکسید کربن تحت فشار ۳۴ مگاپاسکال و دمای $40/0 \pm 1/0$ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت تحت عملیات واحد استخراج قرار گرفتند. برای این منظور ابتدا سلول دستگاه از نمونه پر و سپس در داخل آن دستگاه استخراج با سیال فوق بحرانی جایگذاری و آن روی دمای مورد نظر تنظیم شد. بعد از رسیدن دمای آن به دمای مورد نظر کپسول دی اکسید کربن باز و سپس پمپ کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۳ (مدل PU-980، شرکت JASCO، توکیو، ژاپن) که فشار و دبی خروجی آن به ترتیب روی ۳۴ مگاپاسکال و ۵ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شده بود به کار انداخته شد. گاز دی اکسید کربن پس از عبور از یک مبرد که دمای آن روی صفر درجه سانتی گراد تنظیم شده بود به صورت مایع در آمده و وارد پمپ شده و پس از پر شدن سلول دستگاه از دی اکسید کربن فشار داخل سلول به تدریج بالا رفته و بعد از رسیدن فشار به ۳۴ مگاپاسکال، رگولاتور کنترل فشار^۴ که فشار آن روی ۳۴ مگاپاسکال تنظیم شده بود عمل کرده و باز می‌شود. پس از باز شدن رگولاتور کنترل فشار، دی اکسید کربن به طور پیوسته وارد سلول استخراج و پس از استخراج روغن از نمونه وارد جمع کننده می‌شود و سپس در فشار اتمسفری دی اکسید کربن از روغن جدا شده و وارد گازومتر (شرکت Shinagava، توکیو، ژاپن) می‌شود.

دستگاه رزونانس مغناطیس هسته ای^۱ (مدل MQ 20، شرکت Bruker، آلمان) در سه تکرار مورد آنالیز قرار گرفت. میزان روغن دانه‌های روغنی کانولا $43/6 \pm 0/2$ درصد وزنی/وزنی بر پایه ماده خشک بود. نمونه فاقد ناخالصی با آسیاب خرد و سپس تعیین توزیع اندازه ذرات نمونه با استفاده از الک‌های با مش‌های مختلف انجام گردید (جدول ۱).

با توجه به اثرات مطلوب پخت دانه‌های روغنی روی استخراج روغن، نمونه‌های آزمایش در داخل گرمخانه در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند پخت قرار داده شدند (۴).

جدول ۱- توزیع اندازه ذرات دانه‌های روغنی خرد شده[†]

درصد فراوانی	اندازه ذرات (mm)
$21/02 \pm 1/53$	$< 0/5$
$52/02 \pm 1/18$	$0/5-1$
$22/10 \pm 0/82$	$1-1/4$
$4/25 \pm 0/05$	$> 1/4$

† اعداد گزارش شده به صورت $\mu \pm SD$ بوده که میانگین‌ها حاصل سه تکرار می‌باشند.

استخراج با حلال آلی

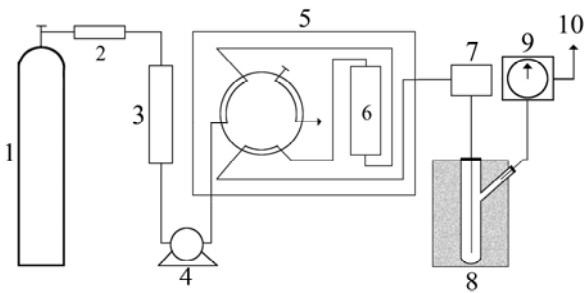
برای استخراج روغن با حلال آلی از پایلوت سوکسله ساخته شده توسط شرکت توسعه کشت دانه‌های روغنی به مدت ۹ ساعت استفاده شد. حلال AW406 مورد استفاده طبق گزارشات شرکت پخش فراورده‌های نفتی دارای حدود ۳۰ درصد هگزان نرمال (با میزان حدود ۷۰ درصد هگزان کل) بود.

2 Supercritical fluid extraction (SFE)

3 HPLC pump

4 Back-pressure regulator

1 NMR



شکل ۱- دیاگرام دستگاه SFE مورد استفاده، (۱) کپسول CO₂ (۲) رطوبت گیر (۳) مبرد (۴) پمپ HPLC (۵) آون (۶) سلول استخراج (۷) رگولاتور کنترل فشار (۸) ظرف جمع کننده ی نمونه مستقر در حمام یخ (۹) گازومتر (۱۰) خروج گاز CO₂.

آنالیز آماری

در این مطالعه دو روش استخراج به عنوان دو تیمار در نظر گرفته شدند که برای هر تیمار سه تکرار در نظر گرفته شد و جهت آنالیز شاخص‌های مورد نظر هر شاخص در سه تکرار در هر تیمار مورد آزمایش قرار گرفت. برای آنالیز آماری نتایج از نرم افزار آماری SAS استفاده شد که جهت تعیین وجود یا عدم وجود اختلاف معنی دار بین میانگین نتایج از آزمون LSD با سطح اطمینان ۹۵٪ استفاده گردید.

نتایج و بحث

حلالیت روغن

منحنی‌های استخراج روغن از دانه‌های کانولا خرد و پخته شده در فشار ۳۴ مگاپاسکال و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد با دبی جریان، $1/6 \pm 0/2$ لیتر بر دقیقه دی اکسید کربن (در شرایط فشار اتمسفری) در شکل ۲ نشان داده شده است. رای تعیین میزان حلالیت روغن در دی اکسید کربن فوق بحرانی در شرایط این مطالعه از شیب منحنی‌های استخراج استفاده شد که میزان حلالیت روغن در دی اکسید کربن فوق بحرانی به میزان $7/1 \text{ mg oil/g CO}_2$ به دست آمد.

برای جلوگیری از ورود ذرات روغن به گازومتر، دور جمع کننده روغن استحصالی کاملاً با یخ پوشیده شده بود. پس از گذشت مدت زمان ۶ ساعت پمپ کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا خاموش و شیر کپسول بسته و به تدریج فشار رگولاتور کنترل فشار کم شد.

روش‌های آزمون

راندمان‌های استخراج روغن از طریق وزن سنجی با بکارگیری تعادل تجزیه ای تعیین گردید. جهت تعیین ترکیب اسیدهای چرب روغن‌های استخراجی، بخشی از روغن‌ها مطابق روش توضیح داده شده توسط رضایی و همکاران (۲۰۰۲) به متیل استرهایشان تبدیل شدند (۱۷) و بعد از استخراج با هگزان نرمال، نمونه‌ها با دستگاه گاز کروماتوگرافی (مدل Star 3400، شرکت Varian، Palo Alto، کالیفرنیا، آمریکا) مجهز به ستون موئین با قدرت تفکیک بالا (J&W Scientific، DB-23، Folsom، کالیفرنیا، آمریکا) و FID^۱ مورد آنالیز قرار گرفتند. دمای اولیه ستون روی ۱۹۰ درجه سانتی گراد، دمای پایانی ستون روی ۲۲۰ درجه سانتی گراد، نرخ افزایش دمای ستون ۱ درجه بر سانتی گراد و مدت زمان اقامت ستون در دمای پایانی روی ۱۰ دقیقه تنظیم شده بود. عدد یدی و مواد غیر قابل صابونی شونده به ترتیب مطابق روش‌های Cd 1e-85 و Ca 6a-40 اندازه گیری شدند (۲). برای تعیین غلظت کلروفیل از روش Cc 13d-55 با بکارگیری اسپکتروفتومتر UV-Visible (مدل Cary 50 Scan، شرکت Varian) بر پایه اندازه گیری جذب در طول موج‌های ۶۳۰، ۶۷۰ و ۷۱۰ نانومتر استفاده شد (۲). از هر روش استخراج سه نمونه برای اندازه گیری پارامترهای ذکر شده بکار برده شد.

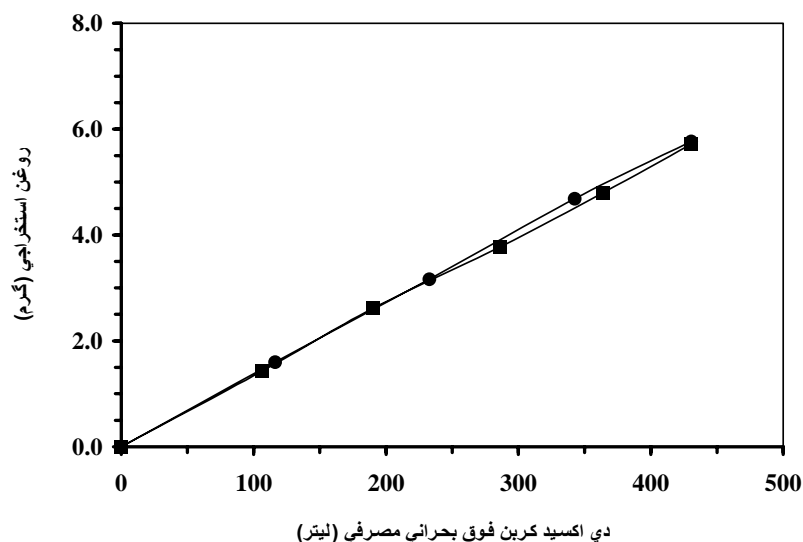
1 Flame ionization detector

جدول ۲- ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن‌های استخراجی با AW406 و SCCO₂

روغن استخراجی با SCCO ₂ [†]	روغن استخراجی با AW406 [†]	اسید چرب [‡]
۳/۸±۰/۱ ^a	۳/۷±۰/۱ ^a	C _{16:0}
۲/۰±۰/۱ ^a	۲/۱±۰/۱ ^a	C _{18:0}
۶۷/۰±۰/۱ ^a	۶۶/۹±۰/۳ ^a	C _{18:1}
۱۷/۳±۰/۲ ^b	۱۶/۹±۰/۱ ^a	C _{18:2}
۸/۰±۰/۱ ^a	۷/۹±۰/۱ ^a	C _{18:3}
۰/۷±۰/۱ ^a	۰/۷±۰/۱ ^a	C _{20:0}
۱/۳±۰/۱ ^a	۱/۳±۰/۱ ^a	C _{20:1}
غیر قابل تشخیص	۰/۲±۰/۱	C _{22:0}
غیر قابل تشخیص	۰/۴±۰/۱	C _{22:1}
۶/۴۸±۰/۱	۶/۷±۰/۳	SFA
۶۸/۳±۰/۱	۶۸/۵±۰/۱	MUFA
۲۵/۳±۰/۱	۲۴/۸±۰/۲	PUFA
۱۰۹/۴±۰/۲ ^a	۱۰۸/۷±۰/۵ ^a	اندیس یدی

† در هر ردیف میانگین‌ها نتایج بدست آمده از سه استخراج می‌باشند و اعداد با توان حرفی غیر مشابه اختلاف معنی دار ($p < 0.05$) دارند.

‡ C_{16:0}, palmitic acid; C_{18:0}, stearic acid; C_{20:0}, eicosanoic acid; C_{22:0}, behenic acid; C_{18:1}, oleic acid; C_{22:1}, erucic acid; C_{18:2}, linoleic acid; C_{18:3}, linolenic acid; SFA, saturated fatty acids; MUFA, monounsaturated fatty acids; PUFA, polyunsaturated fatty acids



شکل ۲- نمودار تغییرات میزان روغن استخراج شده با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در فشار ۳۴ مگاپاسکال و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد (استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی با دو تکرار)

حلال بر روی سینتیک فرایند استخراج هیچگونه اثری ندارد (۱۶).

در تایید نتایج این مطالعه، بالی^۴ و همکاران (۱۹۸۴) مشاهده نمودند که در استخراج دانه‌های خرد شده کانولا با دی اکسید کربن فوق بحرانی در فشار ۳۵ مگاپاسکال و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد میزان حلالیت روغن در دی اکسید کربن فوق بحرانی با دبی جریان دی اکسید کربن ۱/۸۴ گرم بر دقیقه به میزان ۷/۲ mg oil/g CO₂ بوده است (۳). همچنین فتوری^۵ و همکاران (۱۹۸۸) گزارش کردند که در استخراج دانه‌های کانولای پرک و پخته شده با دی اکسید کربن فوق بحرانی در فشار ۳۶ مگاپاسکال و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و با دبی جریان دی اکسید کربن ۰/۷ گرم بر دقیقه میزان حلالیت ۱۱ mg oil/g CO₂ می‌باشد (۶) که این میزان از میزان حلالیت بدست آمده در این مطالعه بیشتر می‌باشد. این اختلاف در حلالیت نمی‌تواند بدلیل اختلاف در فشار بکار برده شده (۳۴ مگاپاسکال در این مطالعه در مقایسه با ۳۶ مگاپاسکال در مطالعه فتوری و همکاران (۱۹۸۸) باشد. همچنین نتایج گزارش شده توسط فتوری و همکاران (۱۹۸۸) با نتایج گزارش شده به توسط بالی و همکاران (۱۹۸۴) مشابهت ندارد (۳،۶). بالی و همکاران (۱۹۸۴) این اختلاف در حلالیت (۸/۷ mg oil/g CO₂) را مربوط به اختلاف در دبی جریان دی اکسید کربن گزارش کردند (۳) اما اساساً این موضوع به دلیل بازیافت بهتر روغن استخراجی در دبی جریان‌های پایین تر می‌باشد. بنا براین، نتایج گزارش شده توسط فتوری و همکاران (۱۹۸۸) نمی‌تواند به دلیل دبی جریان دی اکسید کربن پایین تر در مطالعه آنها باشد (۶). با وجود اینکه، دبی جریان

در طول یک استخراج کامل، سینتیک استخراج با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی^۱ شامل ۳ مرحله می‌باشد. در مرحله اول اگر دبی جریان حلال (دی اکسید کربن) به اندازه کافی پایین باشد بین لپیدهای موجود در دی اکسید کربن فوق بحرانی و لپیدهای موجود در ماتریکس نمونه تعادل ایجاد می‌شود که خطی بودن منحنی استخراج این مطلب را تایید می‌کند. از شیب ناحیه خطی منحنی استخراج می‌توان جهت تعیین حلالیت لپیدها در فشار و دمای بکار برده شده استفاده کرد. در این ناحیه روغن در سطح ذرات جامد قابل دسترس می‌باشد و به راحتی قابل استخراج می‌باشد. انتقال جرم بیرونی^۲ (انتقال لپیدها از سطح ذرات جامد به دی اکسید کربن فوق بحرانی) در یک فرآیند استخراج توسط حلالیت جسم حل شونده در سیال فوق بحرانی محدود می‌شود و در نتیجه فقط دبی جریان بالاتر سیال فوق بحرانی (حلال) می‌تواند نرخ استخراج جسم حل شونده را افزایش دهد. در فاز انتقال^۳، روغنی که به طور آزاد بر روی سطح ذرات جامد در دسترس می‌باشد کاهش می‌یابد و اشباعیت حلال نمی‌تواند ادامه پیدا کند و در نتیجه افزایش جریان سیال نمی‌تواند به میزان کامل میزان استخراج را افزایش دهد. بنابراین پدیده نفوذ روغن از محیط داخلی بافت به محیط سیال فوق بحرانی شروع به کنترل نرخ استخراج می‌کند. در قسمت پایانی منحنی استخراج یک کفه مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد نرخ استخراج منحصرأ بوسیله نرخ نفوذ لپید از میان ماتریکس نمونه کنترل می‌شود. در این مرحله دبی جریان

1- SCCO₂

2- External mass transfer

3- Transition phase

4- Bulley

5- Fattori

خصوصیات شیمیایی روغن‌های استخراجی

ترکیب اسیدهای چرب روغن‌های استخراجی با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی و حلال AW406 در جدول (۲) با همدیگر مقایسه شده‌اند. غلظت اسیدهای اروسیک و بهینیک در روغن‌های استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی در مقایسه با روغن‌های استخراجی با حلال آلی AW406 اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) نشان دادند. با این حال، غلظت اسید لینولئیک روغن‌های استخراجی با دور روش اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) نشان دادند و میزان آن در روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی بالاتر بود. بنابراین می‌توان استنباط نمود که حلالیت اسیدهای چرب در دی اکسید کربن فوق بحرانی وابسته به طول زنجیره و میزان اشباعیت پیوندهای شیمیایی آنها می‌باشد. در نتیجه در آغاز استخراج با سیال فوق بحرانی، تری گلیسریدهایی که دارای میزان بالای اسیدهای چرب غیر اشباع با چند پیوند دوگانه^۱ می‌باشند با سرعت بیشتری نسبت به تری گلیسریدهایی که دارای اسیدهای چرب با زنجیره بلند نظیر اسیدهای اروسیک و بهینیک هستند استخراج شدند. مطابق گزارش فتوری و همکاران (۱۹۸۷) در استخراج با حلال‌های آلی تری گلیسریدهای با وزن مولکولی بالا و پایین دارای حلالیت یکسانی می‌باشند و تری گلیسریدها در استخراج بر یکدیگر ارجحیت ندارند (۵). اسنایدر^۲ و همکاران (۱۹۸۴) نشان دادند که ۱۵-۱۰٪ پایانی روغن سویای استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی دارای ترکیب درصدی اسید چرب متفاوتی می‌باشد. این محققان میزان پایین تری از اسیدهای چرب لینولئیک، لینولئیک و پالمیتیک و میزان

نباید چندان اثری بر روی حلالیت روغن داشته باشد، در عمل اختلافات کوچک می‌تواند به اختلاف در ساختار ماتریکس نمونه و همچنین امکان از دست رفتن روغن در سیستم در دبی جریان‌های بالاتر مربوط باشد.

راندمان استخراج

در شرایط این مطالعه راندمان استخراج با روش دی اکسید کربن فوق بحرانی ($20/2 \pm 0/4$) درصد وزنی/وزنی بر پایه ماده خشک) اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) با راندمان استخراج با حلال آلی AW406 ($34/2 \pm 1/6$) درصد) نشان داد. عدم تکمیل فرایند استخراج بدلیل توقف استخراج قبل از مرحله کفه از فرایند استخراج (به دلیل افزایش بیش از حد زمان و در نتیجه غیر منطقی بودن استخراج کامل روغن از نظر اقتصادی) در فشار، دما و دبی جریان دی اکسید کربن به کار رفته در این مطالعه و عدم توانایی انجام استخراج با مدت زمان بیشتر از ۶ ساعت با سیستم استخراج استفاده شده از عوامل پایین تر بودن میزان روغن استخراجی در مقایسه با استخراج با حلال AW406 بودند. البته باید به این نکته مهم توجه نمود که اکثر ترکیبات نامطلوب از نظر فرآیند تصفیه نظیر فسفولیپیدها و رنگدانه‌ها در مراحل پایانی فرآیند استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی از نمونه خارج می‌گردند و در حقیقت می‌توان فرایند استخراج را به طور انتخابی عملی ساخت و با توقف استخراج تا قبل از مراحل پایانی از ورود این ترکیبات به داخل روغن جلوگیری کرد و افت تصفیه را به حداقل رساند. اما در فرایند استخراج با حلال AW406 توجه به بالاتر بودن راندمان باید به این نکته توجه کرد که ترکیبات نامطلوب نظیر فسفولیپیدها و رنگدانه‌ها باید مجدداً در فرایند تصفیه از روغن خام اولیه جدا شوند و در نتیجه افت تصفیه بالاتر خواهد بود (۱۴، ۵۸).

این حال، این رنگدانه‌ها می‌توانند در حجم‌های مصرفی بالاتری از دی اکسید کربن پس از اینکه ترکیبات دیگر روغنی استخراج شدند از دانه استخراج شوند (۱۴). بنابراین عدم انجام فرآیند استخراج به طور کامل با دی اکسید کربن فوق بحرانی در این مطالعه منجر به استخراج روغنی با میزان پایین ترکیبات قطبی نظیر کلروفیل شده است. زمانیکه دانه‌های روغنی به صورت پرک یا خرد شده در سل‌های استوانه‌ای استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی قرار می‌گیرند شبیه یک فاز ساکن در ستون کروماتوگرافی عمل می‌کنند و در نتیجه ترکیبات با قطبیت کمتر نظیر تری گلیسریدها می‌توانند با سرعت بیشتری از میان فاز دانه‌های خرد یا پرک شده نسبت به ترکیبات با قطبیت بیشتر از قبیل رنگدانه‌ها و فسفولیپیدها حرکت کنند (۱۴، ۹، ۸). مشابه مطالعه^۱ ما، مطالعات فردریخ^۱ و همکاران (۱۹۸۲) و لیست^۲ و همکاران (۱۹۸۴) روی روغن‌های سویا و پنبه دانه (به ترتیب) نشان داد که روغن‌های استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی دارای میزان پایین تری از رنگدانه‌ها در مقایسه با روغن‌های استخراجی با حلال‌های آلی می‌باشند (۱۲، ۸). همچنین فردریخ و پرید^۳ (۱۹۸۴) نشان دادند که روغن‌های پنبه دانه، جوانه گندم و سبوس برنج استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی از نظر رنگ روشن تر بودند که به دلیل غلظت کمتر رنگدانه‌ها در این روغن‌های استخراجی بوده است (۹).

میزان مواد غیر قابل صابونی شونده روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی و روغن استخراجی با حلال AW406 اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) نداشتند. فردریخ و لیست (۱۹۸۲) نیز نشان دادند که روغن سویای استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی از نظر میزان

بالاتری از اسیدهای چرب استئاریک و اولئیک را در روغن حاصل از مراحل پایانی استخراج گزارش کردند (۱۸). همچنین فتوری و همکاران (۱۹۸۷) گزارش کردند که ۲۰٪ پایانی روغن کانولای حاصل از استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی دارای میزان بالاتری اسیدهای چرب بهینیک و لیگنوسریک می‌باشد (۵). به دلیل عدم تکمیل فرایند استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی در این مطالعه، بخش‌های پایانی فرایند استخراج در روغن استخراجی وجود نداشتند که سلکتیویته بالاتر روش SFE را در مقایسه با استخراج با حلال آلی AW406 تایید می‌کند. اندیس‌های یدی روغن‌های استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی و حلال AW406 نیز در جدول (۲) نشان داده شده‌اند. اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) بین اندیس‌های یدی روغن‌های استخراجی با دو روش مشاهده نشد. به دلیل اینکه اعداد یدی گزارش شده در این مطالعه به طور مستقیم از ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن‌های استخراج شده با دو روش بکار گرفته شده در این تحقیق که شباهت زیادی به یکدیگر داشتند محاسبه شده است عدم وجود اختلاف معنی دار بین اندیس یدی روغن‌های استخراجی قابل توجه می‌باشد.

غلظت کلروفیل و مواد غیر قابل صابونی شونده روغن‌های استخراجی با دو روش فوق در جدول (۳) نشان داده شده است. میزان کلروفیل روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی با اختلاف معنی داری ($P < 0/05$) کمتر از میزان کلروفیل روغن استخراجی با حلال AW406 می‌باشد. به همین دلیل، روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی از نظر رنگ ظاهری روشن تر از روغن استخراجی با حلال AW406 بود. علت این اختلاف، حلالیت کمتر ترکیبات قطبی از قبیل رنگدانه‌ها (مانند کلروفیل‌ها) در دی اکسید کربن فوق بحرانی می‌باشد. با

1- Friedrich
2- List
3- Pryde

جدول ۳- مقایسه روغن‌های خام کانولای استخراجی با SCCO_2 و AW406. غلظت‌ها بر پایه کل روغن‌های استخراجی محاسبه شده‌اند.

روغن استخراجی با SCCO_2 [†]	روغن استخراجی با AW406 [†]	پارامتر
$6/0 \pm 0/7$ ^b	$8/2 \pm 0/1$ ^a	کلروفیل [ppm]
$1/1 \pm 0/1$ ^a	$1/1 \pm 0/1$ ^a	مواد غیر قابل صابونی شونده [%]

[†] در هر ردیف میانگین‌ها نتایج بدست آمده از سه استخراج می‌باشند و اعداد با توان حرفی غیر مشابه اختلاف معنی دار ($p < 0.05$) دارند.

مواد غیر قابل صابونی شونده اختلاف معنی داری با روغن استخراجی با حلال هگزان ندارد (۷). اما لیست و همکاران (۱۹۸۴) نشان دادند که میزان مواد غیر قابل صابونی شونده در روغن خام پنبه دانه استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی به مقدار جزئی پایین تر از میزان این مواد در روغن‌های خام استخراجی با اکسپلر^{۲۲} بوده و به همین ترتیب در روغن خام استخراجی با حلال آلی پایین تر از میزان آن از دانه‌های پرس شده می‌باشد (۱۲). همچنین در استخراج روغن جوانه گندم و سبوس، فردریخ و پرید (۱۹۸۴) نشان دادند که میزان مواد غیر قابل صابونی شونده در روغن استخراجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی کمتر از این میزان با حلال آلی می‌باشد (۹).

منابع

- Ackman, R.G. 2003. A history of fats and oils in Canada. *Lipids*, 38: 299-302.
- AOCS, 1997. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL.
- Bulley, N.R., M. Fattori, and A. Meisen, 1984. Supercritical fluid extraction of vegetable oil Seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1362-1365.
- Dunford, N.T., and F. Temelli, 1997. Extraction conditions and moisture contents of canola flakes as related to lipid composition of supercritical CO_2 extracts. *J. Food Sci.*, 62, 155-159.
- Fattori, M., N.R. Bulley, and A. Meisen, 1987. Fatty acid and phosphorous contents of canola seed extracts obtained with supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 739-743.
- Fattori, M., N.R. Bulley, and A. Meisen, 1988. Carbon dioxide extraction of canola seed: oil solubility and effect of seed treatment. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, 968-974.
- Friedrich, J.P. and G.R. List, 1982. Characterization of soybean oil extracted by SCCO_2 and hexane. *J. Agric. Food Chem.*, 30, 192-193.
- Friedrich, J.P., G.R. List, and A.J. Heakin, 1982. Petroleum-free extraction of oil from soybeans with supercritical CO_2 . *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 288-292.
- Friedrich, J.P., and E.H. Pryde, 1984. Supercritical CO_2 extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 223-228.

10. Ghaderi, R. 2000. A supercritical fluids extraction process for the production of drug loaded biodegradable microparticles. Ph.D. Dissertation, Uppsala University, Sweden.
11. Johnson, L.A., and E.W. Lusas, 1983. Comparison of alternative solvents for oils extraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 181-193.
12. List, G.R., J.P. Friedrich, and J. Pominski, 1984. Characterization and processing of cotton seed oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1847-1849.
13. Mukhopadhyay, M. 2000. Natural extracts using supercritical carbon dioxide. CRC Press, Florida, USA.
14. Przybylski, R., Y.C. Lee, and I.H. Kim, 1998. Oxidative stability of canola oils extracted with supercritical carbon dioxide. *Lebensm-Wiss-Technol.*, 31, 687-693.
15. Przybylski, R. and T. Mag, 2002. Canola/Rapeseed Oil. In: *Vegetable Oils in Food Technology (Composition, Properties, and Uses)*. Ed. F.D. Gunstone, Blackwell Publishing, Canada, pp. 98-101.
16. Rezaei, K., and F. Temelli, 2001. On-line extraction-reaction of canola oil using immobilized lipase in supercritical CO₂. *J. Supercritical Fluids*, 19, 263-274.
17. Rezaei, K., T. Wang, and L.A. Johnson, 2002. Hydrogenated vegetable oils as candle wax. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79, 1241-1247.
18. Snyder, J., J.P. Friedrich, and D.D. Christianson, 1984. Effect of moisture and particle size on the extractability of oils from seeds with supercritical CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1851-1856.
19. Temelli, F., and N.T. Dunford, 1998. The effect of processing parameters on extraction of canola oil and phospholipids using supercritical carbon dioxide. In: *Advances in Oils and Fats, Antioxidants, and Oilseed By-Products*. Eds. S.S. Koseoglu, K.C. Rhee, R.F. Wilson, AOCS Press, Illinois (USA), pp. 25-31.

Petroleum-free extraction of oil from canola seeds using supercritical CO₂

E. Jenab²³, K. A. Rezaei^{24*}; Z. Emamjomeh²

Abstract

Samples of crushed and cooked canola seeds (Okapy Double Zero) were extracted using supercritical carbon dioxide (SCCO₂) at 34 MPa and 40°C and a commercial organic solvent (AW406). The oil solubility in SCCO₂ was determined and extracted oils were examined with respect to their chlorophyll contents, nonsaponifiable matters, fatty acid composition and iodine value. The yield of SCCO₂ extraction was significantly ($P < 0.05$) lower than solvent extraction. Chlorophyll content of SCCO₂-extracted oil was significantly ($P < 0.05$) lower than that of the oil extracted with the organic solvent and therefore, the color of SCCO₂-extracted oil was lighter. Fatty acid composition analysis showed that the SCCO₂-extracted oil was significantly ($P < 0.05$) lower in erusic and behenic acids concentrations. However, iodine value and nonsaponifiable matters did not indicate significant differences ($p > 0.05$) in both extracted oils.

Key words: Canola oil, extraction, organic solvent, quality characteristics, supercritical carbon dioxide

23- M.Sc. Graduate from the Department of Food Science and Engineering, Faculty of Biosystem Engineering, the University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: eh.jenab@gmail.com

24- Department of Food Science and Engineering, Faculty of Biosystem Engineering, the University of Tehran, Karaj, Iran.