

بررسی اثر فرایند تصفیه غشایی بر پارامترهای اکسایشی روغن کانولا

راضیه نیازمند^{۱*}، رضا فرهوش^۲، سید محمد علی رضوی^۲، سید محمود موسوی^۳

۱- گروه شیمی مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد

۲- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(تاریخ دریافت: ۹۰/۶/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۳)

چکیده

در سالهای اخیر تمایل به جایگزینی فرایند غشایی با روش متداول تصفیه روغنها و چربیهای خوراکی رو به گسترش است. در تحقیق حاضر اثر فرایند اولترافیلتراسیون بر پایداری اکسایشی روغن کانولا مورد بررسی قرار گرفت. اولترافیلتراسیون با استفاده از غشاء صفحه‌ای PVDF با پیکربندی انتها بسته با دو MWCO متفاوت (M116) ۵۰ و (M183) ۱۰۰ کیلودالتون در دماها و فشارهای متفاوت (۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد و ۲ تا ۵ بار) انجام گرفت. پایش متغیرهای اولیه و ثانویه اکسایشی بیانگر دفع بیشتر ترکیبات پراکسیدی از غشاء M183 و دفع کارآمدتر ترکیبات مزدوج و کربونیلی از غشاء M116 بود. افزایش دمای عملیاتی باعث کاهش عدد پراکسید تراوه و افزایش عدد کربونیل آن شد. نتایج همچنین بیانگر دفع کارآمد ترکیبات قطبی کل در طی فرایند اولترافیلتراسیون در مقایسه با روش متداول تصفیه بود.

کلید واژگان: اولترافیلتراسیون؛ پراکسید؛ ترکیبات قطبی؛ دی‌ان کونزگه؛ عدد کربونیل

*مسئول مکاتبات: r.niazmand@rifst.ac.ir

۱- مقدمه

روغنهای خام نباتی حاوی ناخالصیهایی از جمله آب، اسیدهای چرب آزاد، مونو و دی‌آسیل‌گلیسرولها، فسفاتیدها، محصولات اکسایشی روغن و رنگدانه‌ها هستند که کیفیت محصول را مخدوش می‌نمایند. ناخالصیهای مزبور طی فرآیند مرسوم تصفیه تا حد امکان حذف شده، روغن خوراکی با کیفیت مطلوب تولید می‌شود. روغن خام در شرایط مرسوم تصفیه در مجاورت دماهای بالا و مواد شیمیایی مانند سود و خاک رنگبر قرار می‌گیرد که این به تغییرات کمی و کیفی قابل ملاحظه‌ای منجر می‌شود. بررسیها نشان داده است کاربرد دماهای بالا مهمترین عامل ایجاد هیدرولیز، اکسایش، پلیمری شدن و تغییرات ساختاری روغن طی مراحل مختلف تصفیه است. دمای بالا به بسیاری از اسیدهای چرب ضروری حساس به حرارت آسیب وارد می‌کند و پیوندهای دوگانه اسیدهای چرب غیراشباع را به حالت ترانس تبدیل می‌کند که این بالطبع سلامت مصرف کننده را به خطر می‌اندازد.

اکسایش لیپیدها نیز از جمله واکنشهای تخریبی است که در مراحل مختلف تصفیه به دلیل اعمال دمای بالا و حضور آب در روغن تسریع می‌گردد [۱]. اکسایش لیپیدی دارای آثار منفی بر ارزش تغذیه‌ای مواد غذایی بوده، همچنین ممکن است به ایجاد ترکیبات سمی منجر گردد. علاوه بر این، بخش قابل توجهی از فرآورده‌های اکسایشی را ترکیبات فرار با بوی ناخوشایند تشکیل می‌دهند. طی مراحل اولیه واکنش، هیدروپراکسیدها به عنوان فرآورده‌های اولیه اکسایش لیپیدی تجمع می‌یابند و سپس به اجزائی با وزن مولکولی پایین همانند الکلها، آلدئیدها، اسیدهای آلی و کتونها شکسته می‌شوند که این سرانجام به تند شدن و فساد روغن منتهی می‌شود.

عدد پراکسید از جمله قدیمیترین و رایجترین شاخصهایی است که برای اندازه‌گیری میزان اکسایش روغنها و چربیهای خوراکی به کار می‌رود. عدد پراکسید، نماد کمی فرآورده‌های اولیه اکسایش لیپیدی یعنی هیدروپراکسیدهاست [۲]. اندازه‌گیری ترکیبات دی‌ان مزدوج ناشی از لیپیدهای چند غیراشباع نیز روش حساسی است که مراحل اولیه اکسایش لیپیدها را تحت شرایطی پایش می‌کند که هیدروپراکسیدها دستخوش تغییرات اندکی شده‌اند یا در کل تغییر نکرده‌اند [۳]. توسعه اکسایش لیپیدهای غیراشباع با تجزیه هیدروپراکسیدها و به تبع آن تولید محصولات ثانویه‌ای چون ترکیبات کربونیل همراه

است. عدد کربونیل، نمادی از ترکیبات مولد طعم و بوی نامطلوب است و بنابراین از همبستگی خوبی با داده‌های ارزیابیهای حسی برخوردار است [۳]. ترکیبات قطبی، مخلوط پیچیده‌ای از ترکیباتی هستند که در حضور اکسیژن، آب و دمای بالا تشکیل می‌شوند و شامل تری‌آسیل‌گلیسرولهای پلیمری، تری‌آسیل‌گلیسرولهای دیمری، تری‌آسیل‌گلیسرولهای اکسید شده، دی‌آسیل‌گلیسرولها، مونوآسیل‌گلیسرولها و اسیدهای چرب آزاد با وزنه‌های مولکولی متفاوت هستند. این ترکیبات خود به عنوان پرواکسیدان عمل کرده، اکسایش روغنها را تسریع می‌کنند [۴].

امروزه، تصفیه غشایی به عنوان راه حلی برای حذف یا کاهش مضرات روش متداول تصفیه روغنهای گیاهی مطرح است. ناخالصیهای مختلف روغن خام طی این فرایند بر حسب عواملی نظیر وزن مولکولی، اندازه و فشار عملیاتی جدا می‌شوند. مهمترین مزیت فرایند تصفیه غشایی روغن، اجرای عملیات در شرایط ملایم حرارتی است [۵]. از این رو، انتظار می‌رود این فرایند بتواند از بروز اکسایش روغن و تغییرات نامطلوب آن تا حد ممکن بکاهد. بنابراین، هدف از اجرای تحقیق حاضر، مقایسه پایداری اکسایشی روغن کانولای تصفیه شده به روش غشایی با روش متداول بر اساس اندازه‌گیری مهمترین شاخصهای اولیه و ثانویه اکسایش لیپیدی (عدد پراکسید، عدد کربونیل، عدد دی‌ان مزدوج و ترکیبات قطبی کل) است.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد اولیه

روغن خام کانولا و روغن کانولای تصفیه شده به روش متداول از کارخانه روغن سه گل نیشابور خریداری و در سردخانه ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد. میسلا با اختلاط به ترتیب ۲۵ و ۷۵ درصد حجمی هگزان و روغن خام کانولا تهیه شد. غشاء اولترافیلتراسیون صفحه‌ای از جنس پلی‌وینیلیدن فلورید با MWC0 (کمیتی معادل با وزن مولکولی پلیمری است که بیش از ۹۰ درصد آن را غشاء دفع کند) ۵۰ (M116) و ۱۰۰ کیلودالتون (M183) از شرکت KOCH آمریکا خریداری گردید.

۲-۲- آزمونهای اکسایشی

عدد پراکسید با روش اسپکتروفوتومتری و بر طبق روش شاننا و دکر (۱۹۹۴) انجام شد [۶]. به منظور اندازه‌گیری عدد دی‌ان مزدوج، نمونه‌ها به نسبت ۱ به ۶۰۰ با هگزان با درجه آنالیتیکی رقیق شدند و جذب آنها در طول موج ۲۳۴ نانومتر با استفاده از اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-160A، ساخت ژاپن) اندازه‌گیری شد. هگزان به عنوان شاهد مورد استفاده قرار گرفت. ضریب خاموشی ۲۹۰۰۰ مول بر لیتر برای این منظور مورد استفاده قرار رفت [۷]. عدد کربونیل بر طبق روش اندو و همکاران (۲۰۰۱) با استفاده از ۲-پروپانول (حلال آزمون) و ۴،۲-دکادی‌انال (استاندارد) اندازه‌گیری شد [۸]. ترکیبات قطبی کل بر طبق روش شولت (۲۰۰۴) با استفاده از ستون کروکاتوگرافی و حلالهای ایزوهگزان (۸۵ درصد) و دی-ایزوپروپیل اتر (۱۵ درصد) انجام گرفت [۹].

۲-۳- سامانه غشایی

به منظور کاهش قطبیت غشاء و جلوگیری از فروریختن حفره‌های آن در مجاورت هگزان، غشاءها قبل از عمل فیلتراسیون در سری معینی از حلالهای مختلف (به ترتیب مخلوطهای ۵۰ درصد حجمی آب/ایزوپروپانول، ۵۰ درصد حجمی ایزوپروپانول/هگزان و هگزان هر یک به مدت ۲۴ ساعت) خیسانده شدند [۱۰]. قطعاتی دایره‌ای شکل با سطح مؤثر ۴۰ سانتیمتر مربع از غشاء مشروط شده، بریده و در کف سل غشایی قرار داده شد.

فرآیند فیلتراسیون در محفظه غشایی با پیکربندی انتها بسته (ساخت شرکت Amicon آمریکا) انجام شد. فیلتراسیون تحت اتمسفر گاز نیتروژن صورت گرفت. با تنظیم رگلاتور کپسول نیتروژن، عملیات در فشار مورد نظر به اجرا درآمد. سل غشایی روی گرمکن حامل همزن مغناطیسی (ساخت شرکت Highdolph) قرار گرفت و محتویات آن هم زده شد. به منظور انجام عملیات در دمای معین و همچنین جلوگیری از تغییرات دما طی عملیات، دمای سیال درون سل با دماسنج کنترل و در حد مورد نظر نگاه داشته شد.

۲-۴- فرایند اولترافیلتراسیون

سل غشایی با ۳۰۰ میلی لیتر خوراک (میسلا با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد حجمی هگزان به روغن خام کانولا) پر شد و عمل فیلتراسیون نمونه‌ها تا رسیدن حجم تراوه جمع‌آوری شده به

۱۵۰ میلی‌لیتر ادامه یافت. سرعت همزدن سیال ۵۰۰ دور در دقیقه بود. تراوه پس از خروج از غشاء به درون بشری هدایت شد که روی ترازو قرار گرفته بود و بدین ترتیب وزن تراوه در فواصل زمانی معین ثبت می‌شد. بعد از جمع‌آوری تراوه، هگزان آن تحت خلأ در دمای محیط تبخیر و تا هنگام انجام آزمایشهای مربوطه در فریزر نگهداری شد.

اثر دما و فشار بر کارایی اولترافیلتراسیون میسلا با دو غشاء M116 و M183 و نیز ویژگیهای تراوه حاصل مورد بررسی قرار گرفت. فشار در ۴ سطح (۲، ۳، ۴ و ۵ بار) و دما در ۴ سطح (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتیگراد) مورد ارزیابی قرار گرفت.

شستشوی غشاء با هگزان خالص به مدت یک ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد، فشار ۰/۵ بار و سرعت ۹۰۰ دور در دقیقه انجام گرفت. عمل شستشو هنگامی قابل قبول تلقی می‌شد که اختلاف فشار آب مقطر در ابتدا و انتهای هر بار عملیات اولترافیلتراسیون از ۳ تا ۵ درصد بیشتر نباشد.

۲-۵- درصد دفع

درصد دفع مشاهده شده در خصوص هر یک از کمیتهای اکسایشی (بخش ۲-۲) از فرمول زیر محاسبه گردید:

$$R\% = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100$$

که R درصد دفع جزء اندازه‌گیری شده، C_f غلظت جزء در خوراک و C_p غلظت جزء در تراوه است.

۲-۶- تجزیه و تحلیل آماری

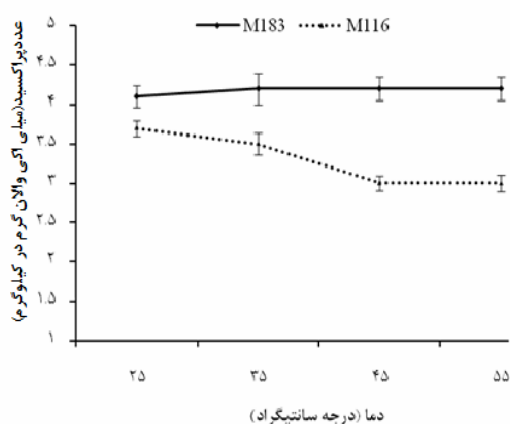
آزمایشها در سه تکرار انجام شد. میانگینها با نرم‌افزار Minitab و بر اساس آزمون دانکن در سطح پنج درصد مقایسه شدند. نمودارها با نرم افزار Microsoft Excel ترسیم گردیدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- عدد پراکسید

بررسیها نشان داد عدد پراکسید تراوه غشاءهای M183 و M116 از دیدگاه آماری با هم تفاوت معنی‌داری داشتند. همان طور که انتظار می‌رفت با توجه به بزرگتر بودن MWCO غشاء M183، محتوی ترکیبات پراکسیدی در تراوه آن بیش از

غشاء M183 بود (نتایج اندازه‌گیری پلی‌فنلها آورده نشده‌اند). سابرامانیان و همکاران (۱۹۹۸) اظهار داشتند فیلتراسیون غشایی روغنهای خام آفتابگردان و بادام زمینی با غشاءهای مترامم NTGSAX و NTGS2200 میزان پراکسیدهای خوراک را ۲۷/۵ تا ۴۱/۲ درصد کاهش داد [۱۵]. با وجود این، عدد توتوکس (بیانگر ارزش کمی اکسایشی کل یا به عبارت دیگر فرآورده‌های اولیه و ثانویه اکسایش است و معادل است با مجموع عدد آنیزیدین و دو برابر عدد پراکسید) تراوه‌های حاصل بیش از حد قابل قبول بود که علت آن را به محتوی بالای پراکسیدی روغن خام نسبت دادند.



شکل ۱ اثر اندازه حفره‌های غشاء و دما بر عدد پراکسید تراوه طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا با غشاء PVDF. تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده است.

به طور کلی، عدد پراکسید نمونه‌های روغن فیلتر شده در فشارهای عملیاتی بالا (مساوی یا بیش از ۴ بار) به طور معنی‌داری کاهش یافت. بررسی آماری اثر متقابل اندازه حفره‌های غشاء و فشار نشان داد عدد پراکسید با افزایش فشار عملیاتی از ۲ به ۵ بار در تراوه غشاء M183 و از ۲ به ۴ بار در تراوه غشاء M116 کاهش پیدا کرد (شکل ۲). افزایش فشار عملیاتی با تسریع در تشکیل لایه کیکی (لایه متشکل از ترکیبات دفع شده در سطح غشاء) و گرفتگی غشاء به کاهش عبور ترکیبات اکسیده و عدد پراکسید تراوه منتهی شد. اثر متقابل فشار با دما بر عدد پراکسید تراوه‌های اولترافیلتراسیون روغن خام کانولا با غشاء PVDF معنی‌دار نبود.

تراوه غشاء M116 بود (جدول ۱). یافته‌های لوزانو-سانچیز (۲۰۱۰) نیز حاکی از افزایش پراکسیدها طی فیلتراسیون غشایی روغن زیتون بود [۱۱].

مراحل مختلف تصفیه رایج به دلیل شرایط نامناسب، حضور آب و دماهای بالا موجب ترغیب واکنشهای اکسایشی می‌شوند اما همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌گردد میزان محصولات اولیه اکسایشی در روغنهای رنگبری و بوگیری شده بسیار اندک است. مقایسه عدد پراکسید تراوه دو غشاء مورد مطالعه با روغن تصفیه شده به روش متداول (جدول ۲) نشان می‌دهد عدد پراکسید روغن ناشی از تصفیه غشایی ۷۸ تا ۸۳ درصد بیش از عدد پراکسید روغن تصفیه شده به روش متداول است. به عبارت دیگر، عدد پراکسید روغن کانولای تصفیه شده به روش متداول ۰/۷۲ میلی‌اکی‌والان گرم در کیلوگرم و در تراوه غشاءهای M183 و M116 به ترتیب ۴/۲ و ۳/۳ میلی‌اکی‌والان گرم در کیلوگرم بود. اعداد پراکسید به دست آمده از فرایند غشایی کمتر از حد قابل قبول (۱۰ میلی‌اکی‌والان گرم در کیلوگرم) [۱۲]، اما نشانگر دفع منفی ترکیبات پراکسیدی بود. حذف آنتی‌اکسیدانهای طبیعی مانند ترکیبات فنلی، و مجاورت با هوا طی اولترافیلتراسیون ممکن است از جمله عوامل افزایش عدد پراکسید در فیلتراسیون غشایی محسوب شوند. هافیدی و همکاران (۲۰۰۵a) و بوتینو و همکاران (۲۰۰۴) نیز نشان دادند میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون روغن زیتون سبب بهبود عدد پراکسید آن نشد [۱۳ و ۱۴]. در مقابل، به گزارش سابرامانیان و همکاران (۱۹۹۸) تصفیه غشایی روغن کلزا با غشاءهای مترامم NTGS1100 و NTDS2100، عدد پراکسید را از ۵/۸۰ به ترتیب به ۲/۱۷ و ۱/۷۲ میلی‌اکی‌والان-گرم در کیلوگرم رساند [۱۵].

بررسی نتایج اندازه‌گیری عدد پراکسید در تراوه‌های غشاءهای به کار رفته به تفکیک نشان داد افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد، تغییر ناچیزی در عدد پراکسید تراوه غشاء M183 (۰/۱ میلی‌اکی‌والان گرم در کیلوگرم) ایجاد کرد (شکل ۱). اما عدد پراکسید تراوه غشاء M116 با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتیگراد حدود ۰/۷ میلی‌اکی‌والان گرم در کیلوگرم کاهش یافت. با توجه به عدم مشاهده چنین نتیجه‌ای در تراوه غشاء M183، کاهش پراکسید با افزایش دما در تراوه غشاء M116 ممکن است به علت محتوی پلی‌فنلی بیشتر آن باشد که نتایج اندازه‌گیری پلی‌فنل نیز مؤید دفع بیشتر این ترکیبات از

جدول ۱ اثر اندازه حفره‌های غشاء بر عدد پراکسید و درصد دفع ترکیبات دی‌ان مزدوج، کربونیل و قطبی کل طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا*.

غشاء	عدد پراکسید (میلی اکی والان گرم در کیلوگرم)	درصد دفع ترکیبات		
		دی‌ان مزدوج	کربونیل	قطبی کل
M116	۳/۳±۰/۰۶	۱۴/۳۹±۱/۰۲	۳۰/۵۸±۲/۷۱	۲۱/۸۰±۲/۳۷
M183	۴/۲±۰/۰۸	۲/۵۹±۰/۷۷	-۲۵/۶۳±۴/۰۸	۸/۷۵±۳/۵۳

* میانگین ± خطای استاندارد

جدول ۲ ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی روغن‌های خام و فرآیند شده کانولا در مراحل مختلف روش متداول تصفیه*.

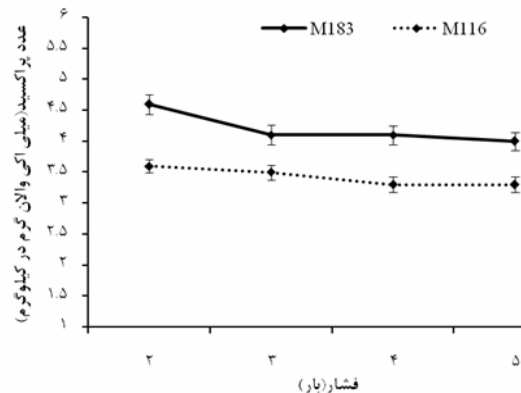
نمونه	PV (meqO ₂ /kg)	CDV (mmol/L)	CV (μmol/g)	TPC (درصد)
روغن خام	۲/۲۰±۰/۰۳۱	۵/۱۱±۰/۱۰	۱۱/۴۱±۱/۰۴	۱۰/۷۴±۱/۰۹
روغن صمغ‌گیری و خنثی شده	۷/۸۵±۰/۵۵	۵/۱۱±۰/۰۹	۵/۳۲±۰/۳۵	۹/۷۰±۱/۲۴
روغن رنگبری و بوگیری شده	۵/۰۹±۰/۱۵	۵/۰۹±۰/۱۵	۱/۷۰±۱/۶۰	۸/۱۶±۰/۴۸

PV: عدد پراکسید، CDV: عدد دی‌ان مزدوج، CV: عدد کربونیل، TPC: میزان کل ترکیبات قطبی.

* میانگین ± خطای استاندارد

همکاران (۱۹۹۸) نیز مؤید آن است. براساس یافته‌های آنها، دی‌ان‌های مزدوج در روغن بادام زمینی به میزان ۴۵/۲ و ۲۹/۷ درصد و در روغن آفتابگردان تا ۴۶/۲ و ۴۵/۶ درصد به ترتیب از غشاءهای NTGS2200 و NTGSAX دفع گردیدند. نتایج مطالعه حاضر با یافته‌های سابرامانیا و همکاران (۱۹۹۸) همخوانی داشت. آنها نیز ادعا کردند فیلتراسیون غشایی سبب دفع بخشی از دی‌ان‌های مزدوج موجود در روغن خام می‌گردد. براساس نتایج ایشان، اولترافیلتراسیون روغن کلزا با غشاءهای NTGS1100 و NTGS2100 به ترتیب با ۲۲ و ۲۶/۱ درصد کاهش در عدد دی‌ان مزدوج روغن خام همراه بود [۱۵]. به رغم نتایج بررسی حاضر، گزارشهایی مبنی بر افزایش عدد دی‌ان مزدوج روغن زیتون فیلتر شده با غشاءهای تجاری Carbosep M14، Carbosep K15، Carbosep M1 و Carbosep M1 وجود دارد [۱۱].

تجزیه واریانس نتایج نشانگر عدم وجود تأثیر معنی‌دار دما بر عدد دی‌ان مزدوج تراوه‌های غشاء PVDF بود. شکل ۳ نشان می‌دهد غشاء M116 در دامنه دمایی مورد مطالعه از کارایی بیشتری نسبت به غشاء M183 در دفع ترکیبات دی‌ان مزدوج برخوردار بود. افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد، تأثیر معنی‌داری در درصد دفع ترکیبات دی‌ان مزدوج در تراوه غشاء M116 ایجاد نکرد و در روند تغییرات عدد دی‌ان مزدوج در



شکل ۲ اثر اندازه حفره‌های غشاء و فشار بر عدد پراکسید تراوه طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا با غشاء PVDF. تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- عدد دی‌ان مزدوج

اندازه حفره‌های غشاء بر محتوی ترکیبات دی‌ان مزدوج تراوه و همچنین دفع آنها از خوراک تأثیر معنی‌داری داشت (جدول ۱). غشاء M116 با MWCO کمتر در دفع این ترکیبات کارآمدتر از غشاء M183 عمل کرد. میزان دفع این ترکیبات در غشاءهای M116 و M183 به ترتیب ۲/۶ و ۱۴/۴ درصد بود. به نظر می‌رسد درصد دفع این ترکیبات با کوچکتر شدن MWCO غشاء افزایش پیدا می‌کند که نتایج سابرامانیا و

۳-۳- عدد کربونیل

روغنهای تصفیه شده با غشاهای M183 و M116 از لحاظ محتوی ترکیبات کربونیل و درصد دفع آنها از خوراک حائز تفاوت کاملاً معنی داری با یکدیگر بودند. چنان که در جدول ۱ مشخص است غشاء M116 به طور کارآمدتری ترکیبات کربونیل را از خوراک دفع کرد. به عبارت دیگر، درصد دفع این ترکیبات از غشاء M183 منفی بود در حالی که غشاء M116 تقریباً ۳۰ درصد ترکیبات کربونیل خوراک را دفع کرد. ترکیبات کربونیل از تجزیه هیدروپراکسیدها به دست می آیند و از این رو وزن ملکولی کوچکتری دارند. بنابراین، MWC0 غشاء در حذف این ترکیبات نقش مؤثری ایفا می کند. در تأیید نتایج مطالعه حاضر گزارش شده است فیلتراسیون غشایی روغن زیتون موجب کاهش ترکیبات کربونیل با زنجیره متوسط (C_5 - C_{13}) شد، به طوری که مقدار ترکیبات کربونیل از ۶۱۸ میلی-گرم در کیلوگرم روغن خام زیتون با غشاهای Carbosep M14، M1، Tami T50، Kerasep K15 و Carbosep M1 به ترتیب به ۲۵۴، ۲۱۳، ۱۹۹ و ۱۷۱ میلیگرم در کیلوگرم رسید [۱۱].

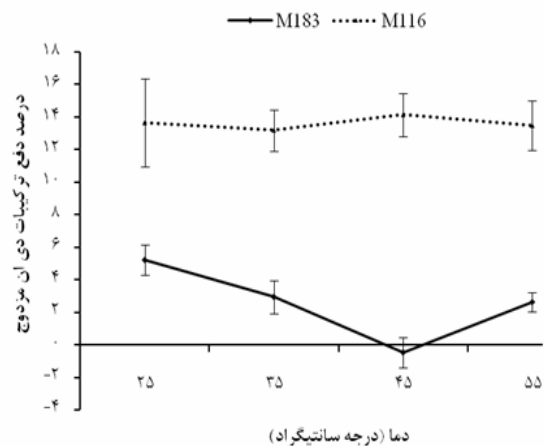
روش متداول تصفیه به دلیل استفاده از دماهای بالا در مراحل مختلف سبب تسریع تجزیه هیدروپراکسیدها و متعاقباً تشکیل ترکیبات کربونیل می شود. بررسی جدول ۲ نشان می دهد عدد کربونیل در مرحله صمغ گیری- خنثی سازی از طریق میسلهای فسفولیپیدی و انتقال به فاز آبی ۵۳ درصد کاهش می یابد در حالی که هیدروپراکسیدها در مرحله رنگبری- بوگیری مجدداً به دلیل فرآیند حرارتی بالا می شکنند و ترکیبات کربونیل تقریباً ۵۰ درصد افزایش می یابند (تحقق تقریباً همان میزان اولیه). امکان تشکیل ترکیبات کربونیل طی فرآیند حرارتی ملایم در تصفیه غشایی روغن به مقدار زیادی کاهش می یابد. مقایسه عدد کربونیل روغن تصفیه شده به روش غشایی با روش متداول مؤید پایین بودن محتوی ترکیبات کربونیل در اکثر تراوه های تصفیه غشایی است.

اثر دما بر محتوی کربونیلی تراوه های فرآیند روغن کانولا با غشاء PVDF معنی دار بود (شکل ۴). افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد با افزایش عدد کربونیل تراوه از ۵/۵۹ به ۶/۷۸ همراه بود. افزایش دما بالطبع سبب کاهش گرانیوی خوراک و افزایش انرژی جنبشی و ضریب نفوذ مواد حل شونده می شود. بنابراین، افزایش دما موجب افزایش شار تراوه، نفوذ بیشتر

تراوه غشاء M183 با افزایش دما روند مشخصی مشاهده نگردید.

هیدروپراکسیدها در معرض حرارت ممکن است آب از دست داده، پیوندهای دوگانه کربن- کربن اضافی تشکیل دهند. بنابراین، برخی دی انهای مزدوج به تری انها تبدیل می شوند که با کاهش عدد دی ان مزدوج و افزایش جذب تری ان مزدوج همراه است [۱۵]. شایان ذکر است تصفیه غشایی در مطالعه حاضر در دامنه حرارتی ملایم انجام گرفت که احتمال پدیده فوق بسیار کم است. ردی و همکاران (۲۰۰۱) اظهار داشته اند دی انهای مزدوج نه تنها در فرآیندهای غشایی تشکیل نمی - گردند بلکه بخش اندکی از دی انها و تری انهای موجود نیز دفع می شوند [۱۶].

در روش متداول تصفیه به دلیل انجام فرآیند در دماهای بالا ممکن است تبدیل دی انها به تری انها رخ دهد. بررسی جدول ۲ نشان می دهد عدد دی ان مزدوج در روغن خام کانولا طی مراحل مختلف تصفیه رایج دستخوش تغییر نمی شود. مقایسه عدد دی ان مزدوج روغن تصفیه شده به روش متداول با روغن اولترافیلتر شده حاکی از کمتر بودن این شاخص در روغن تصفیه شده به روش غشایی است.



شکل ۳ اثر اندازه حفره های غشاء و دما بر درصد دفع ترکیبات دی-ان مزدوج طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا با غشاء PVDF. تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده های اندازه گیری شده است. ذکر آن ضروری است که اثر فشار بر عدد دی ان مزدوج تراوه های غشاء PVDF از لحاظ آماری معنی دار نبود.

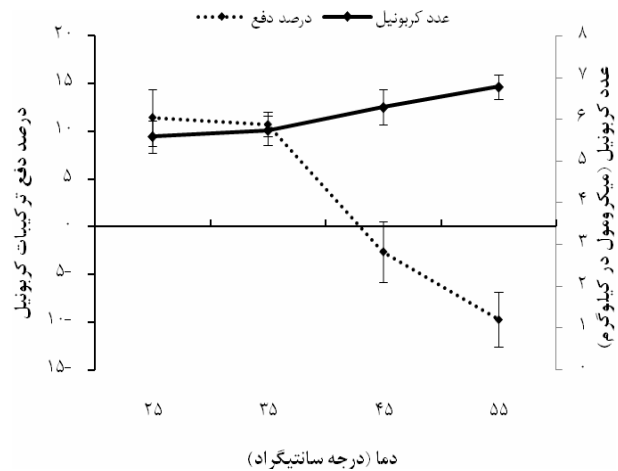
ترکیبات قطبی کل با کوچکتر شدن اندازه حفره‌های غشاء از ۱۰۰ به ۵۰ کیلودالتون حدود ۲۳ درصد افزایش یافت. همان طور که گفته شد ترکیبات قطبی مرکب از اجزاء متفاوتی شامل تری‌آسیل‌گلیسرول‌های پلیمری، دیمری و اکسیده، دی‌آسیل-گلیسرولها، مونوآسیل‌گلیسرولها و اسیدهای چرب آزاد با اوزان مولکولی متفاوت هستند. اسیدهای چرب آزاد و مونوآسیل-گلیسرولها اندازه‌های مولکولی کوچکتری دارند و براحتی از غشاء M183 عبور می‌کنند.

به طور کلی، تصفیه روغن کانولا به روش متداول موجب کاهش میزان کل ترکیبات قطبی از ۱۰/۷۴ درصد به ۹/۷۰ و ۸/۱۶ درصد به ترتیب طی مراحل صمغ‌گیری-ختی‌سازی و رنگبری-بوگیری می‌شود (جدول ۲). به هر حال، میزان کل ترکیبات قطبی بسته به ساختار اسید چرب، کیفیت اولیه روغن خام و فناوری مورد استفاده ممکن است دستخوش تغییرات افزایشی یا کاهش‌ی طی مراحل مختلف تصفیه شود. در مجموع، میزان کل ترکیبات قطبی روغن خام طی مراحل تصفیه، روندی کاهش‌ی داشته و بیشترین میزان کاهش در مرحله رنگبری به وقوع پیوسته است (۱۵/۹ درصد). کاهش میزان کل ترکیبات قطبی در روغنهای سویا و کانولا را فرحوش و همکاران (۲۰۰۹) به ترتیب از ۸/۱۰ و ۷/۳ درصد به ۶/۰۶ و ۵/۳۳ درصد گزارش کردند و بیشترین میزان تغییر را در مرحله ختی‌سازی مشاهده نمودند [۴].

نتایج مطالعه حاضر نشانگر قابلیت مقایسه فناوری غشایی با روش متداول تصفیه در دفع میزان کل ترکیبات قطبی با توجه به MWCO غشاء است. به بیان روشنتر، میزان کل ترکیبات قطبی با غشاء M116 تقریباً ۲۲/۷ درصد کاهش یافت که این به طور معنی‌داری بیش از حد مربوطه در روش متداول تصفیه است.

شکل ۵ اثر دما را بر میزان دفع ترکیبات قطبی کل از غشاء PVDF و نیز مقدار آنها را در تراوه نشان می‌دهد. افزایش دما از ۲۵ به ۳۵ درجه سانتیگراد باعث افزایش میزان دفع ترکیبات قطبی کل و کاهش آنها در تراوه عبوری از غشاء شد اما افزایش بیشتر دما کاهش میزان دفع ترکیبات قطبی کل را به همراه داشت. به نظر می‌رسد شدت برهمکنش ترکیبات قطبی کل با میسل‌های فسفولیپیدی با افزایش دما از ۲۵ به ۳۵ درجه سانتیگراد افزایش یافته و این سبب دفع بیشتر آنها از غشاء شده است. به هر حال در دماهای بالاتر، گرانشی، کاهش و ضریب

ترکیبات کربونیل و افزایش بعدی عدد کربونیل تراوه شد. به عبارت دیگر، افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سانتیگراد باعث کاهش حدود ۲۱ درصدی دفع ترکیبات کربونیل شد. علاوه بر این، تجزیه هیدروپراکسیدها در دماهای بالاتر و تبدیل آنها به ترکیبات کربونیل نیز ممکن است در افزایش عدد کربونیل نقش داشته باشد.



شکل ۴ اثر تغییرات دما بر درصد دفع ترکیبات کربونیل و عدد کربونیل تراوه طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا با غشاء PVDF. تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده است.

نتایج بررسی اثر فشار بیانگر این مطلب بود که تغییرات عدد کربونیل در فشارهای عملیاتی کمتر از ۵ بار در تراوه‌های دو غشاء مورد مطالعه معنی‌دار نبود. به هر حال، محتوی کربونیلی تراوه‌ها در فشار ۵ بار به طور قابل توجهی افزایش یافت. افزایش فشار تا حد ۵ بار به عبور بیشتر این ترکیبات از غشاء منتهی گردید. فشار بالا با توجه به قطبیت ترکیبات کربونیل و احتمال شرکت آنها در میسل‌های فسفولیپیدی ممکن است اثر تخریبی بر آنها داشته و با کوچکتر کردن اندازه ملکولی عبور آنها را از غشاء تسهیل کرده باشد.

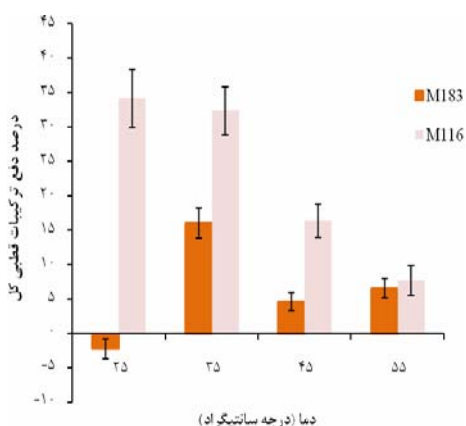
۳-۴- ترکیبات قطبی کل

جداسازی ترکیبات قطبی به طور معنی‌داری تحت تأثیر اندازه حفره‌های غشاء طی اولترافیلتراسیون نمونه‌های روغن کانولا قرار گرفت. همان طور که در جدول ۱ مشخص است غشاء M116 با اندازه حفره‌ای ۵۰ کیلودالتون در دفع ترکیبات قطبی کل نسبت به غشاء M183 کارآمدتر بود. این نتیجه با توجه به MWCO کمتر غشاء M116 قابل انتظار بود. میزان دفع

داشته که این خود به افزایش دفع این ترکیبات از غشاء مذکور منجر گردیده است. این در حالی بود که در دماهای بالاتر از ۳۵ درجه سانتیگراد در هر دو غشاء، کاهش شدید میزان دفع ترکیبات قطبی کل مشاهده شد.

به طور کلی، تجزیه آماری داده‌ها بیانگر عدم وجود اثر معنی-دار فشار بر میزان ترکیبات قطبی کل در تراوه و همچنین درصد دفع آنها بود. به هر حال، بررسی روند تأثیر فشار در درصد دفع ترکیبات قطبی کل نشان داد افزایش فشار از ۲ به ۳ بار به افزایش درصد دفع این ترکیبات منجر می‌شود در حالی که درصد دفع ترکیبات قطبی کل در فشارهای بالاتر از ۳ بار کاهش یافت (شکل ۶).

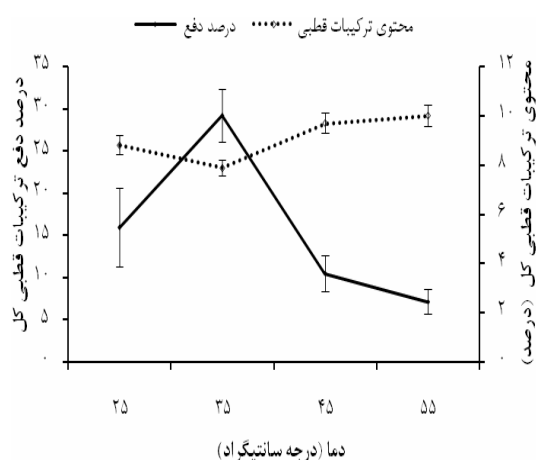
همان طور که در شکل مشخص است هر دو غشاء مورد مطالعه، رفتار یکسانی را در این مورد به نمایش گذاشتند. بررسی نتایج همچنین نشان داد اثر فشار در دماهای مختلف عملیاتی متفاوت بوده است؛ به گونه‌ای که اثر فشار در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نامشخص بود اما با افزایش فشار از ۲ به ۳ بار در دمای ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد، میزان دفع ترکیبات قطبی کل افزایش و در فشارهای بالاتر کاهش نشان داد.



شکل ۶ اثر اندازه حفره‌های غشاء و دما بر درصد دفع ترکیبات قطبی کل تراوه طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا با غشاء PVDF. تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده است.

دفع ترکیبات قطبی کل در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد و فشار ۵ بار کاهش یافت (جدول ۳).

نفوذ مولکولی و انرژی جنبشی، افزایش یافت و این به عبور بیشتر ترکیبات قطبی کل بویژه انواع مونومری و دیمری یا مجموعه‌های کوچک فسفولیپیدی از غشاء منجر شد. افزایش دما از ۲۵ به ۳۵ درجه سانتیگراد، میزان دفع ترکیبات قطبی کل را ۱۳/۳ درصد افزایش داد. این در حالی بود که با افزایش دما از ۳۵ به ۴۵ درجه سانتیگراد، بیشترین میزان کاهش دفع ترکیبات قطبی کل (تقریباً ۱۹ درصد) و افزایش مقدار آنها در تراوه (۱۸/۷ درصد) مشاهده گردید. در دمای بالاتر از ۴۵ درجه سانتیگراد، کاهش چشمگیری در میزان دفع این ترکیبات مشاهده نشد. شایان ذکر است فرآیند روغن در دمای بالا خود عاملی برای تشکیل ترکیبات قطبی بویژه بر اثر تسریع واکنشهای هیدرولیزی و اکسایشی است که این ممکن است موجب افزایش این ترکیبات در تراوه شود.



شکل ۵ اثر دما بر درصد دفع و میزان کل ترکیبات قطبی تراوه طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا با غشاء PVDF. تیرکهای ترسیم شده نشان دهنده خطای استاندارد میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده است.

بررسی دقیقتر اثر دما بر دفع ترکیبات قطبی کل در غشاءهای مورد مطالعه صرف نظر از سایر عوامل فرآیند نیز حاکی از کارایی قابل توجه تر غشاء M116 نسبت به غشاء M183 بود (شکل ۶). نکته جالب توجه این است که روند تغییرات ترکیبات قطبی کل همگام با افزایش دما در دو غشاء با یکدیگر متفاوت بود. افزایش دما از ۲۵ به ۳۵ درجه سانتیگراد در غشاء M183، میزان دفع ترکیبات قطبی را حدود ۲۸ درصد افزایش داد در حالی که میزان آن در تراوه غشاء M116 دچار کاهش جزئی شد. به نظر می‌رسد افزایش برهمکنش ترکیبات قطبی با میسل‌های فسفولیپیدی بر اثر افزایش دما در غشاء M183، گرفتگی ناشی از جذب یا انسداد حفره‌های غشاء را به دنبال

جدول ۳ اثر دما و فشار بر درصد دفع کل ترکیبات قطبی طی اولترافیلتراسیون روغن کانولا*.

دما (درجه سانتیگراد)				
فشار (بار)	۲۵	۳۵	۴۵	۵۵
۲	۳۴/۲۵±۵/۹۴	۷/۸۵±۲/۰۴	۲۶/۹۲±۵/۶۸	-۱۳/۱۸±۳/۹۲
۳	۳۷/۷۹±۵/۳۴	۲۳/۱۹±۴/۱۶	۲۴/۷۹±۵/۱۱	-۵/۲۰±۲/۰۹
۴	۲۶/۶۰±۴/۲۱	۹/۳۵±۲/۲۴	۳/۲۵±۲/۲۱	۲۱/۲۶±۵/۳۰
۵	۱۲/۱۰±۳/۱۱	۲۷/۳۲±۵/۱۸	-۲/۵۳±۱/۱۲	۱۰/۷۰±۱/۵۵

میانگین ± خطای استاندارد

۴- نتیجه گیری کلی

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که فرآیند تصفیه غشایی به طریق فیزیکی قادر به حذف فرآورده‌های حاصل از اکسایش روغن بود. علاوه بر این اندازه حفره‌های غشاء نقش بسزایی در دفع این ترکیبات ایفا می‌کند. تاثیر شرایط عملیاتی بر دفع فرآورده‌های حاصل از اکسایش چشمگیر نبود که بالطبع در کاهش هزینه‌های فرایند بسیار مورد توجه است. با توجه به نتایج بدست آمده از تحقیق حاضر می‌توان گفت که امکان انجام فرایند تصفیه غشایی در شرایط حرارتی ملایمتر و عدم استفاده از مواد شیمیایی در طی فرایند به تغییرات اکسایشی و هیدرولیتیکی کمتر و تولید روغن سالمتری نسبت به روش متداول منتهی می‌شود. در هر صورت صنعتی کردن این فرایند مستلزم تحقیقات گسترده‌تری در زمینه اثر این فرایند بر سایر اجزاء ساختاری روغن است.

۵- منابع

- [4] Farhoosh, R., Einafshar, s., & Sharayei, p. 2009. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Journal of Food Chemistry*, 115(3): 933-938.
- [5] Ghosh, M. 2007. Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. *Journal of American Oil Chemist Society*, 84: 315-324.
- [6] Shantha, N. C., & Decker, E. A. 1994. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International*, 77: 21-424.
- [7] Saguy, I. S., Shani, A., Weinberg, P., & Garti, N. 1996. Utilization of jojoba oil for deep-fat frying of foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 29: 573-577.
- [8] Endo, Y., Li, C., Tagiri-Endo, M. & Fugimoto, K. 2001. A Modified Method for the Estimation of Total Carbonyl Compounds in Heated and Frying Oils Using 2-Propanol as a Solvent, *Journal of American Oil Chemist Society*, 10: 1021-1024.
- [9] Schulte, E. 2004. Economical micromethod for determination of polar components in frying fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 772-776.
- [10] Garcia, A., Alvarez, S., Riera, F., Alvarez, R., & Coca, J. 2006. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. *Journal of Food Engineering*, 74: 516-522.
- [11] Lozano-Sánchez, J., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. 2010. Filtration process of extra virgin olive oil: effect on
- [1] Shahidi, F. 2005. *Bailey's industrial oil and fat products, Edible oil and fat products*, (sixth ed.). Wiley- Interscience Publication. New Jersey:
- [2] Akoh, C. C., & Min, D. B. 2002. *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology* (Second ed.). New York, Basel: Marcel Dekker, Inc.
- [3] Frankel, E. N. 1998. *Lipid Oxidation*. The Oily Press, Ltd., Dundee. California.

- [14] Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., Ferrari, F., Marotta, F., Mattei, A., & Turchini, A. 2004. Application of membrane processes for the filtration of extra virgin olive oil. *Journal of Food Engineering*, 65: 303-309.
- [15] Subramanian, R., Nakajima, M., & Kawakatsu, T. 1998. Processing of Vegetable Oils Using Membranes Polymeric Composite. *Journal of Food Engineering*, 38: 41-56.
- [16] Reddy, K. K., Subramanian, R., Kawakatsu, T., & Nakajima, M. 2001. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. *European Food Research and Technology*, 213: 212-218
- minor components, oxidative stability and sensorial and physicochemical characteristics. *Trends in Food Science & Technology*, 21(4): 201-211
- [12] FAO. 1999. Codex Standard for Edible Fats and Oils, CODEX STAN 19-1981, Rev. 2.
- [13] Hafidi, A., Pioch, D., & Ajana, H. 2005 (a). Soft purification of lampante olive oil by microfiltration. *Journal of Food Chemistry*, 92: 17-22.

Investigation of effect membrane refining process on oxidative indexes of canola oil

Niazmand, R. ^{1*}, Farhoosh, R. ², Razavi, S. M. A. ², Mousavi, S. M. ³

1. Department of Food Chemistry, Research Institute of Food Science and Technology, Mashhad

2. Department of Food Science and Technology, Agriculture College, Ferdowsi University of Mashhad

3. Department of Chemical Engineering, Engineering College, Ferdowsi University of Mashhad

(Received: 90/6/24 Accepted: 91/5/3)

Recently, tend to replacing membrane processing to conventional refining of vegetable oil has been developed. Ultrafiltration was conducted by a flat sheet PVDF membrane with two different MWCOs (50 KDa, M116, and 100 KDa, M183) at various temperatures and pressures (25 - 55 °C and 2 - 5 bar). Monitoring of the primary and secondary oxidation products showed that the rejection of peroxides was more through the M183 membrane. In contrast, the M116 membrane was more effective in removing the conjugated dienes and carbonyl compounds. Also, results described that membrane processing was efficient at rejection of total polar compounds comparing in conventional refining.

Key words: Carbonyl value, Conjugated diene, Peroxide, Polar compounds, Ultrafiltration

* Corresponding Author E-mail Address: r.niazmand@rifst.ac.ir