

بررسی ویژگی های فیزیکوشیمیایی روغن دانه نارنج استخراج شده به روش های مختلف

نرجس گرجی^۱، محمد تقی گلماکانی^{۲*}، غلامرضا مصباحی^۳، مهرداد نیاکوثری^۴،
محمد هادی اسکندری^۵، سارا مزیدی^۶

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، بخش علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

۲- استادیار، بخش علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

۳- استادیار، بخش علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

۴- دانشیار، بخش علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

(تاریخ دریافت: ۹۳/۹/۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۴)

چکیده

در این پژوهش، روغن دانه نارنج (*Citrus aurantium*) با روش های استخراج به کمک امواج فراصوت، الکتروموتل و سوکسله استخراج شد و خصوصیات فیزیکی (وزن مخصوص، ضریب شکست، نقطه ذوب، ویسکوزیته و رنگ) و شیمیایی (عدد صابونی، عدد استری، عدد اسیدی، اسیدیته، عدد پراکسید و عدد یدی) روغن های استخراج شده مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن دانه نارنج مانند عدد اسیدی، اسیدیته، عدد پراکسید، عدد یدی، نقطه ذوب، ویسکوزیته و رنگ تحت تأثیر روش استخراج بوده و برخی ویژگی های دیگر مانند عدد صابونی، عدد استری، وزن مخصوص و ضریب شکست آن تحت تأثیر روش استخراج نمی باشند. علاوه بر این، نتایج این پژوهش مشخص کرد که روغن دانه نارنج دارای مزایایی نظیر اسیدهای چرب آزاد، عدد اسیدی، عدد پراکسید و نقطه ذوب پایین و همچنین عدد صابونی و عدد استری بالا می باشد. از این رو، می توان روغن دانه نارنج را به عنوان یک روغن خوراکی مناسب معرفی کرد.

کلید واژه گان: دانه نارنج، استخراج، روغن، امواج فراصوت

* مسئول مکاتبات: golmakani@shirazu.ac.ir

۱- مقدمه

که هم از طریق پرس و هم از طریق حلال قابل استخراج می باشد [۷].

امروزه روش های مختلفی برای استخراج روغن از دانه ها مطرح هستند که از جمله می توان به استخراج به کمک امواج میکروویو، سیال فوق بحرانی، امواج فراصوت، فراپالایش^۱ و استخراج به کمک آب زیر بحرانی^۲ اشاره کرد [۸].

هدف از این پژوهش، استفاده از دانه نارنج به عنوان بخشی از ضایعات صنایع تولید آب نارنج به منظور استخراج روغن از آن با روش های مختلف استخراج و بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن استخراج شده می باشد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- آماده سازی دانه های نارنج

دانه نارنج از کارخانه تولید آب نارنج لیموندیس در استان فارس تهیه شد. دانه ها بعد از جداسازی از قسمت پالپ، شسته شدند. سپس در آن با هوای داغ (دمای ۶۰ درجه سلسیوس) به مدت ۴۸ ساعت خشک و سپس بسته بندی شده و تا زمان استفاده درون یخچال نگهداری شدند. برای استخراج بهتر روغن، دانه های خشک شده بلافاصله قبل از استخراج با استفاده از آسیاب ریز (کمتر از یک میلی متر) شدند.

۲-۲- تعیین ترکیبات شیمیایی دانه نارنج

برای اندازه گیری رطوبت، خاکستر، چربی و پروتئین در دانه نارنج به ترتیب از روش های ۱۵-۱۴، ۰۸-۰۱، ۲۵-۳۰ و ۱۰-۴۶ استاندارد AACC استفاده گردید [۹].

۲-۳- استخراج روغن از دانه های نارنج

۲-۳-۱- استخراج روغن با روش سوکسله

به منظور استخراج روغن از دانه نارنج به روش سوکسله، مقدار ۱۰ گرم نمونه خرد شده با ۲۵۰ میلی لیتر حلال هگزان مخلوط گردیده و به مدت ۸ ساعت استخراج صورت گرفت. عمل استخراج چهار بار دیگر نیز تکرار شد تا در مجموع روغن از ۵۰ گرم دانه نارنج استخراج شده باشد. جهت حذف کامل حلال از

بخش اعظمی از روغن ها و چربی های خوراکی از منابع گیاهی مختلف که توانایی تولید روغن خوراکی دارند، تهیه می گردند [۱]. با توجه به افزایش تقاضای مصرف کنندگان جهت تولید روغن های با کیفیت مناسب برای مصرف خوراکی و همچنین برای استفاده های صنعتی، مطالعات متعددی انجام شده است. در سال های اخیر به منابع جدید روغن های خوراکی توجه زیادی شده است، زیرا روغن های حاصل از آنها مغذی بوده و دارای ویژگی های مناسب می باشند. در سال ۲۰۱۱، Nehdi خصوصیات فیزیکوشیمیایی، ترکیب اسیدهای چرب و تری گلیسریدها و کاربرد های روغن دانه *Albizia julibrissin* را مورد بررسی قرار داد [۱]. Lutterodt و همکاران نیز در سال ۲۰۱۱، ترکیبات اسیدهای چرب، پایداری در برابر اکسیداسیون، مقدار ترکیبات فنولی و ویژگی های آنتی اکسیدانی پودر و روغن دانه انگور که با روش پرس و با حلال متانول استخراج شده بود را مورد بررسی قرار دادند [۲]. در سال ۲۰۱۲، Rezig و همکاران خصوصیات فیزیکوشیمیایی و ترکیبات روغن تخم کدو تنبل (*Cucurbita maxima*) را بررسی کردند [۳]. در سال ۲۰۱۳، Nehdi ویژگی های فیزیکوشیمیایی، ترکیبات شیمیایی و کاربردهای روغن دانه *Cupressus sempervirens* را بررسی کرد [۴].

نارنج (*Citrus aurantium*) از خانواده مرکبات بوده و از قرن دهم میلادی از زادگاه خود، کشور چین وارد خاورمیانه و ایران شده است. طی فرایند استخراج آب مرکبات هزاران تن محصول جانبی تولید می شود که به دلیل انجام نشدن فرایندهای پایین دستی، حجم انبوهی از ضایعاتی مانند پوست و دانه حاصل می شود که قرار گرفتن آنها در فضای باز و یا در انبارهای شهری باعث آلودگی محیط زیست می شود [۵]. با بازیافت صحیح ضایعات، می توان استفاده از منابع موجود را به حداکثر رسانده، در هزینه ها صرفه جویی کرد، کارایی فرایند را بالاتر برد و اثرات مضر این ضایعات در محیط زیست را نیز کاهش داد [۶].

روغن دانه مرکبات به عنوان منابع جدید روغن های خوراکی شناخته می شوند. دانه مرکبات تقریباً دارای ۳۶ درصد روغن بوده

1. Ultrafiltration
2. Subcritical Water Extraction

۲-۴- تعیین کارایی روش های مختلف در مرحله

استخراج

برای ارزیابی کارایی روش های ذکر شده در استخراج روغن، معادله زیر به کار برده شد [۱۰].

معادله ۱:

$$100 \times (\text{گرم روغن نمونه خشک}) / (\text{گرم روغن حاصل}) = \text{کلری استخراج روغن (درصد)}$$

۲-۵- بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن

دانه نارنج

۲-۵-۱- اندازه گیری اسیدیته و عدد اسیدی

به منظور بررسی عدد اسیدی روغن از استاندارد AOCS به شماره Cd 3d-63 استفاده شد [۱۱]. پنج گرم نمونه روغن در یک ارلن مایر ۲۰۰ میلی لیتری وزن شده و حدود ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط اتانول-بنزن خنثی شده و ۲ میلی لیتر معرف فنل فتالین به نمونه اضافه گردید. مخلوط به خوبی همزده شد تا روغن کاملاً حل گردد. محلول حاصل با هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استاندارد، تیترا شد. نقطه ی پایان آزمایش با ظاهر شدن و ثابت ماندن رنگ ارغوانی مشخص شد.

میلی گرم هیدروکسید پتاسیم مورد نیاز برای خنثی کردن اسیدهای چرب آزاد در هر گرم چربی را عدد اسیدی می گویند. در این مطالعه، عدد اسیدی بر حسب درصد اسیدهای چرب آزاد و بر مبنای اسید اولئیک (اسیدیته) بیان شده است [۱۱].

۲-۵-۲- اندازه گیری عدد یدی

برای تعیین عدد یدی از روش استاندارد AOCS به شماره Cd 1c-85 استفاده شد [۱۱].

۲-۵-۳- اندازه گیری عدد صابونی، اکی والان عدد

صابونی (وزن مولکولی نسبی) و عدد استری

عدد صابونی روغن با استفاده از استاندارد AOCS به شماره Cd 3a-94 تعیین گردید [۱۱]. میلی گرم هیدروکسید پتاسیم مورد نیاز برای صابونی کردن یک گرم چربی را عدد صابونی گویند. عدد صابونی شاخصی از وزن مولکولی نسبی تری گلیسریدهای تشکیل دهنده روغن است. اگرچه عدد صابونی فقط

میسلا (مخلوط حلال هگزان و روغن) از دستگاه تبخیر کننده چرخشی تحت خلأ^۳ به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و با سرعت ۳۰ دور در دقیقه استفاده گردید. بعد از حذف حلال، درصد وزنی- وزنی روغن استخراج شده با توزین آن اندازه گیری شد.

۲-۳-۲- استخراج روغن با روش الکتروموتل

به منظور استخراج روغن با استفاده از دستگاه الکتروموتل (مدل EM2000/C، ۳۳۵ وات، ساخت انگلستان) از سه توان ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ وات به ترتیب به مدت ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت استفاده شد. در این روش به ۵۰ گرم نمونه پودر شده، ۲۵۰ میلی لیتر حلال هگزان اضافه شد. پس از خاتمه استخراج، میسلا به وسیله فیلتراسیون تحت خلأ جداسازی شد. سپس با استفاده از دستگاه تبخیر کننده چرخشی تحت خلأ به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰ دور در دقیقه و در دمای ۳۰ درجه سلسیوس حلال از میسلا جداسازی گردید. در نهایت درصد وزنی- وزنی روغن استخراج شده با توزین آن اندازه گیری شد.

۲-۳-۳- استخراج روغن به کمک امواج فراصوت

در این روش، از دستگاه حمام فراصوت مدل Bandelin DT255H (با ابعاد ۱۵۰×۱۵۰×۳۰۰ میلی متر مکعب، توان ۱۶۰ وات، فرکانس ۵۰ کیلو هرتز و حجم ۳/۸ لیتر) ساخت کشور آلمان استفاده گردید. بعد از آماده سازی دانه های نارنج، مقدار ۵۰ گرم از نمونه آسیاب شده وزن گردید و درون فلاسک یک لیتری ریخته شد. در ادامه ۲۵۰ میلی لیتر حلال هگزان به نمونه اضافه گردید و درون حمام امواج فراصوت قرار گرفت. دمای حمام امواج فراصوت در 60 ± 5 درجه سلسیوس تنظیم گردید و استخراج در توان ثابت ۱۶۰ وات و در سه زمان ۲، ۴ و ۶ ساعت انجام پذیرفت. بعد از سرد شدن فلاسک حاوی میسلا، تفاله با استفاده از فیلتراسیون تحت خلأ جداسازی شد. به وسیله دستگاه تبخیر کننده چرخشی تحت خلأ به مدت ۱۵ دقیقه و در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و با سرعت ۳۰ دور در دقیقه، حلال از میسلا جداسازی گردید. سپس، وزن روغن استخراجی اندازه گیری و درصد وزنی- وزنی روغن استخراج شده محاسبه شد.

3. Vacuum rotary evaporator

[۱۱]. برای این کار، با استفاده از اسپکتروفتومتر مدل UV 2100PC ساخت کشور چین، دانسیته نوری روغن در طول موج های ۴۶۰، ۵۵۰، ۶۲۰ و ۶۷۰ نانومتر تعیین و سپس با استفاده از معادله زیر رنگ روغن بر حسب رنگ قرمز لایویند محاسبه گردید.

$$\text{معادله ۲: } A_{550} + \frac{1}{2}A_{620} - \frac{5}{6}A_{670}$$

$$= \frac{1}{29} A_{460} + \frac{69}{7}$$

A_x : میزان جذب روغن در طول موج x می باشد.

۲-۵-۹-۲- ارزیابی رنگ روغن با روش Lab

جهت اندازه گیری رنگ نمونه ها با روش Lab بر اساس سیستم هانتربل، نمونه های روغن به مقدار مساوی در ظروف مسطح کوچک شیشه ای کاملاً مشابه از لحاظ جنس، قطر و ارتفاع ریخته و عکس برداری شد. سپس با استفاده از نرم افزار دستگاه، پارامترهای رنگی نمونه مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، ۳ دایره از نقاط مختلف نمونه انتخاب و از طریق گزینه Filter Blur Average، میانگین رنگ تمامی پیکسل ها محاسبه و پارامترهای L ، a و b که به ترتیب بیانگر میزان روشنایی، قرمزی-سبزی و آبی-زردی نمونه هستند، محاسبه شد. همچنین، اختلاف رنگ نمونه ها نسبت به روغن استخراج شده با سوکسله (به عنوان مرجع) با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید [۱۳].

معادله ۳:

$$\Delta E: [(L_s^* - L_r^*)^2 + (a_s^* - a_r^*)^2 + (b_s^* - b_r^*)^2]^{1/2}$$

S : مربوط به روغن های استخراج شده با الکترومیتل یا امواج فراصوت و T : مربوط به روغن استخراج شده با سوکسله می باشد.

۲-۶- تجزیه و تحلیل آماری

برای آنالیز آماری داده های به دست آمده از روش های مختلف استخراج، از طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. آزمون ها در حداقل سه تکرار انجام شده و سپس میانگین و انحراف معیار آن ها بدست آمد. به منظور تعیین اختلاف بین میانگین اعداد (سه تکرار هر آزمایش)، پس از آنالیز واریانس از آزمون چند دامنه ای دانکن استفاده گردید. تجزیه و تحلیل آماری داده ها با استفاده از نرم افزار SAS نسخه ۹/۱ انجام شد.

شاخصی از وزن مولکولی چربی یا روغن است ولی با محاسبه اکی والان عدد صابونی می توان مستقیماً میانگین وزن مولکولی چربی (تری گلیسرید) را مشخص کرد. البته در محاسبه اکی والان عدد صابونی فرض بر این است که در تری گلیسریدهای تشکیل دهنده چربی، مواد صابونی نشدنی و سایر ناخالصی ها وجود نداشته باشد. عدد استری در واقع نشان دهنده اسیدهای چرب استری شده با گلیسرول می باشد [۱۱].

۲-۵-۴- اندازه گیری عدد پراکسید

جهت بررسی عدد پراکسید روغن از روش استاندارد AOCS به شماره Ja 8-87 استفاده شد [۱۱].

۲-۵-۵- تعیین نقطه ذوب

نقطه ذوب روغن به روش لوله ی مویین بر اساس استاندارد AOCS به شماره Cc 1-25 اندازه گیری شد [۱۱].

۲-۵-۶- اندازه گیری وزن مخصوص

برای تعیین وزن مخصوص روغن از استاندارد AOCS به شماره 1a-64 و دستگاه چگالی سنج استفاده شد [۱۱].

۲-۵-۷- اندازه گیری ضریب شکست

برای اندازه گیری ضریب شکست از استاندارد AOCS به شماره Cc 7-25 و دستگاه رفراکتومتر نوع Abbé استفاده گردید [۱۱].

۲-۵-۸- تعیین ویسکوزیته ظاهری

جهت اندازه گیری ویسکوزیته ظاهری نمونه های روغن از ویسکومتر Brookfield مدل DV-II+Pro ساخت کشور آمریکا مجهز به سیستم کنترل دمایی دیجیتال با دقت ۰/۱ درجه سلسیوس و ژئومتر مخروط و صفحه^۱ شماره CP-51 استفاده شد. برای این منظور در هر بار آزمایش، ۲ میلی لیتر روغن با استفاده از سرنگ حجمی مخصوص به دستگاه تزریق و ویسکوزیته ظاهری در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت برشی ثابت $50 s^{-1}$ اندازه گیری شد [۱۲].

۲-۵-۹- اندازه گیری رنگ روغن

۲-۵-۹-۱- اندازه گیری رنگ روغن با روش اسپکتروفتومتری

جهت تعیین رنگ روغن با استفاده از روش اسپکتروفتومتری از روش استاندارد AOCS به شماره Cc 13c-50 استفاده شد

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ترکیبات شیمیایی دانه نارنج

در جدول ۱ ترکیبات شیمیایی دانه نارنج نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود دانه نارنج حاوی مقادیر فراوانی روغن می باشد.

جدول ۱ ترکیبات شیمیایی دانه نارنج

ترکیبات	مقدار (%)
رطوبت	۸/۵۰±۰/۶۱*
پروتئین	۱/۷۰±۰/۱۱
خاکستر	۲/۶۷±۰/۱۷
چربی	۱۸/۰۵±۰/۳۵
کربوهیدرات	۶۹/۰۸**

* اعداد میانگین سه تکرار و به صورت میانگین ± انحراف معیار گزارش شده است.

** مقدار کربوهیدرات از طریق کم کردن مقدار سایر ترکیبات از ۱۰۰ بدست آمد.

۳-۲- کارایی روش های مختلف در استخراج

روغن دانه نارنج

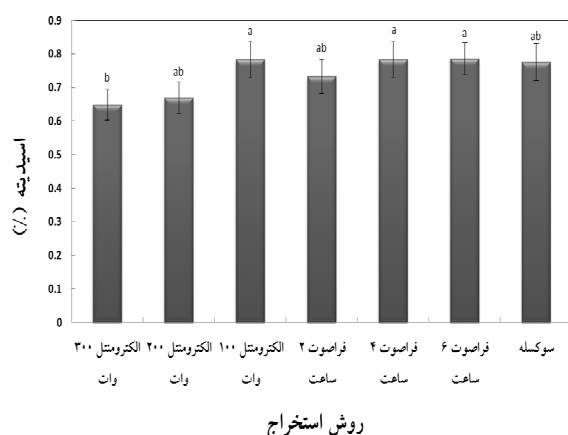
در این پژوهش از دو روش سوکسله (۴۲ ساعت) به عنوان روش مرجع و از روش های الکتروموتل (۸ ساعت، ۳۰۰ وات؛ ۱۲ ساعت، ۲۰۰ وات و ۲۴ ساعت، ۱۰۰ وات) و روش امواج فراصوت (۲، ۴ و ۶ ساعت، توان ۱۶۰ وات، فرکانس ۵۰ kHz و دمای ۶۰±۵ درجه سلسیوس) به عنوان روش های نوین استخراج روغن از دانه نارنج استفاده شده است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، روش های مختلف استخراج، کارایی متفاوتی در استخراج روغن دانه نارنج داشتند. بالاترین کارایی استخراج روغن دانه نارنج مربوط به روش الکتروموتل در توان ۱۰۰ وات به مدت ۲۴ ساعت بود. با افزایش زمان استخراج توسط دستگاه الکتروموتل مقدار روغن بدست آمده افزایش یافت به طوری که مقدار روغن استخراج شده توسط دستگاه الکتروموتل در زمان های مختلف، دارای اختلاف معنی دار بودند. همچنین، با افزایش زمان اعمال امواج فراصوت نیز، مقدار روغن استخراج شده از دانه نارنج افزایش یافت. اگر چه کارایی استخراج روغن پس از ۴ و ۶

ساعت اعمال امواج فراصوت اختلاف معنی داری باهم نداشتند اما به شکل معنی داری بیشتر از روغن بدست آمده پس از ۲ ساعت بودند. در مقایسه کارایی استخراج روغن به کمک روش های الکتروموتل و امواج فراصوت با سوکسله مشخص گردید که تنها روش استخراج با اعمال امواج فراصوت در زمان ۲ ساعت کارایی کمتری نسبت به روش سوکسله داشته است. البته روش الکتروموتل با زمان ۸ ساعت و توان ۳۰۰ وات نیز اختلاف معنی داری با روش سوکسله نشان نداد. به شکل کلی می توان این گونه بیان کرد که با افزایش زمان در معرض قرار گرفتن ذرات دانه نارنج با حلال هگزان، میزان نفوذ حلال به ذرات دانه بیشتر شده و در نتیجه حلال قادر به استخراج مقدار روغن بیشتری خواهد بود. در رابطه با اعمال امواج فراصوت نیز به دلیل تخریب ساختار پودر دانه توسط این امواج، روغن سریع تر از بافت دانه خارج می گردد.

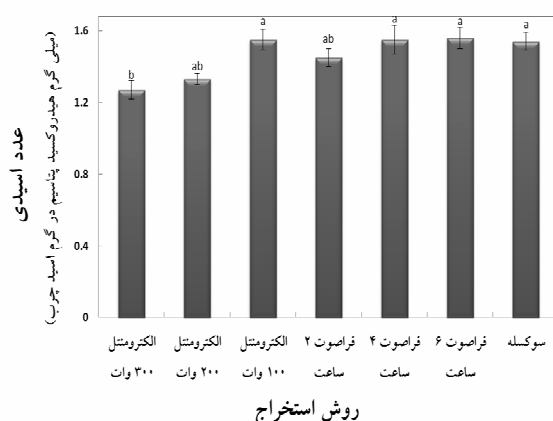
در تحقیقی Zhang و همکاران در سال ۲۰۰۸ روش غوطه وری و امواج فراصوت را در استخراج روغن دانه بذرک مورد بررسی و مقایسه قرار دادند. آنها گزارش کردند که امواج فراصوت به دلیل شکستن دیواره سلولی بذر منجر به افزایش تماس بین حلال و بذرها گردیده و در نتیجه روغن سریعتر از سلول های بذرک خارج شده و وارد فاز حلال گردد [۱۴].

در تحقیق مشابهی، Porto و همکاران در سال ۲۰۱۳ کارایی روش های استخراج سوکسله (۶ ساعت) و فراصوت (۳۰ دقیقه، ۲۰ kHz، توان های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ وات) جهت استخراج روغن دانه انگور را بررسی کردند. آن ها گزارش کردند که با افزایش توان امواج فراصوت، بافت سلولی سریعتر تخریب شده و در نتیجه کارایی استخراج افزایش می یابد. کارایی استخراج روغن به کمک امواج فراصوت در توان ۱۵۰ وات مشابه روش سوکسله پس از ۶ ساعت می باشد [۱۵].

Tian و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان دادند که فرایند استخراج با استفاده از امواج فراصوت باعث تقویت استخراج روغن دانه انار می گردد. امواج فراصوت منجر به بروز پدیده حفرگی در نزدیکی سطح مشترک مایع-جامد می شود. در نتیجه، جریانی پر سرعت از مایع به حفره در سطح فرستاده شده و حفرگی در سطح محصول باعث کنده شدن پوسته، سایش و شکستن ذره می شود. این اثر،



شکل ۲ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر درصد اسیدهای چرب آزاد (اسیدیته) روغن دانه نارنج.

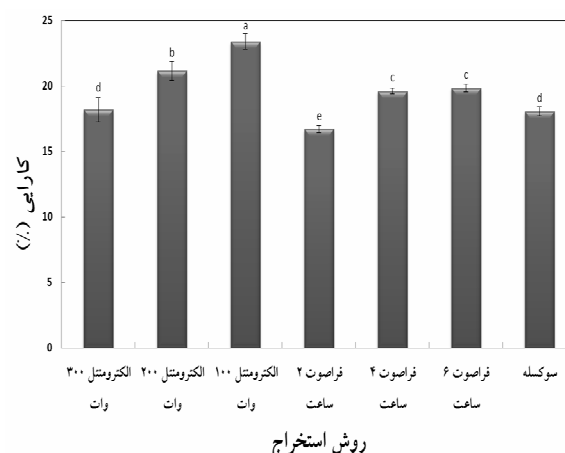


شکل ۳ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر عدد اسیدی روغن دانه نارنج.

همانطور که در شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شود، عدد اسیدی و اسیدیته روغن های استخراج شده به کمک روش های مختلف استخراج، متفاوت می باشند. با افزایش زمان استخراج در هر دو روش الکتروممتل و امواج فراصوت، عدد اسیدی و اسیدیته افزایش یافته که ممکن است به دلیل هیدرولیز جزئی روغن در اثر افزایش زمان استخراج باشد.

طبق مشاهدات Li و همکاران در سال ۲۰۱۲ روش های استخراج تأثیر چندانی بر عدد اسیدی و اسیدیته روغن دانه *indigotica Fortisatis* نداشتند. همچنین، مشابه نتایج تحقیق حاضر آن ها نشان دادند که زمان استخراج تنها به شکل جزئی عدد اسیدی و اسیدیته را تحت تأثیر قرار می دهد [۱۶].

سطح جدید بیشتری را جهت انتقال جرم فراهم می کند و در نتیجه روغن در زمان کمتری وارد فاز حلال می گردد [۱۰].



شکل ۱ مقایسه کارایی روش های مختلف استخراج روغن دانه نارنج.

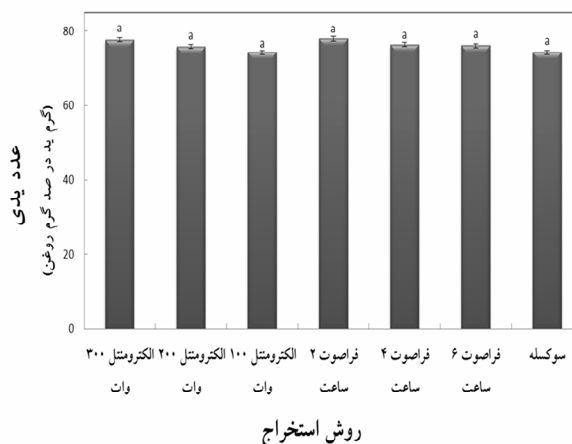
۳-۳-۳ خصوصیات فیزیکوشیمیایی روغن دانه نارنج

۳-۳-۳-۱ اسیدیته و عدد اسیدی

درصد اسیدهای چرب آزاد بر حسب اسید اولئیک (اسیدیته) و عدد اسیدی روغن های استخراج شده به کمک روش های مختلف به ترتیب در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده اند. همانطور که ملاحظه می شود درصد اسیدهای چرب آزاد موجود در روغن دانه نارنج پایین بوده که این امر بیانگر کیفیت بالای روغن دانه نارنج می باشد. بالا بودن اسید چرب آزاد در روغن نشان دهنده هیدرولیز روغن بوده که می تواند فساد اکسیداسیونی را در روغن تسریع کند. در روغن های با کیفیت، اسیدهای چرب به صورت استری وجود داشته و در نتیجه درصد اسیدهای چرب آزاد پایین می باشد [۱۱]. علاوه بر این، عدد اسیدی و اسیدیته روغن دانه نارنج مشابه دیگر روغن های خوراکی متداول مانند روغن سویا می باشد. عدد اسیدی و اسیدیته روغن سویا به ترتیب $1.72 \text{ mg KOH/g oil}$ و 0.86% درصد می باشد که مشابه عدد اسیدی و اسیدیته روغن دانه نارنج می باشد [۱].

۳-۳-۲- عدد یدی

میلی گرم ید جذب شده توسط یک گرم چربی، عدد یدی گفته می شود. در شرایط مساعد، هالوژن ها جذب اسیدهای چرب غیر اشباع موجود در روغن می شوند. بنابراین می توان گفت که عدد یدی شاخصی از پیوند های دوگانه می باشد [۱۱]. عدد یدی روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود روغن دانه نارنج حاصل از روش های مختلف استخراج دارای عدد یدی حدود ۷۵ بوده که مشابه عدد یدی روغن دانه پالم (۱۰۰ gr oil / gr ۷۶/۶۶) می باشد [۱]. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که اختلاف معنی داری ($p < 0.05$) میان عدد یدی روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج وجود نداشت. این امر نشان می دهد که شرایط مختلف استخراج تأثیر معنی داری بر عدد یدی روغن نداشته اند. مشاهدات Li و همکاران در سال ۲۰۱۲ نیز نشان دادند که در مقایسه با روش متداول سوکسله، استخراج با امواج فراصوت به عنوان یک روش نوین، تأثیر معنی داری بر عدد یدی روغن دانه *Fortisatis indigotica* نداشته است [۱۶].



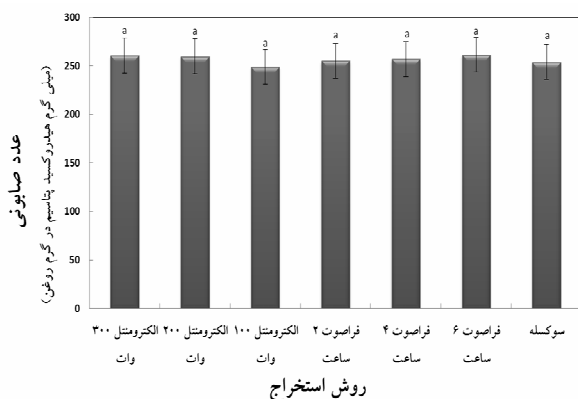
شکل ۴ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر عدد یدی روغن دانه نارنج.

۳-۳-۳- عدد صابونی، اکی والان صابونی و عدد استری

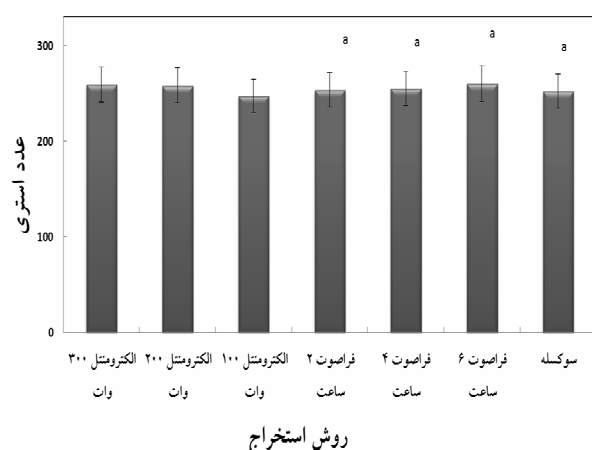
نتایج مربوط به عدد صابونی روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج در شکل ۵ نشان داده شده است. عدد صابونی شاخصی از درصد ترکیبات گلیسریدی و همچنین وزن مولکولی نسبی آن ها می باشد. همانطور که ملاحظه می شود روغن دانه

نارنج دارای عدد صابونی بالایی می باشد. از آن جایی که ترکیبات گلیسریدی به سرعت با هیدروکسید پتاسیم واکنش داده و صابونی می شوند. این امر می تواند نشان دهنده پایین بودن ترکیبات غیرگلیسریدی در روغن و در نتیجه کیفیت بالای آن باشد. با توجه به مطالعاتی که قبلاً انجام شده است، عدد صابونی روغن دانه مرکباتی همچون ماندارین، پرتقال و لیمو به ترتیب ۱۸۹/۵، ۱۹۰/۲ و ۱۸۷/۲ meq O₂/kg oil بوده که کمتر از عدد صابونی روغن دانه نارنج می باشد. در واقع می توان گفت که روغن دانه نارنج نسبت به روغن دانه های ماندارین، لیمو و پرتقال دارای ترکیبات غیرگلیسریدی کمتری می باشد [۷].

میان عدد صابونی روغن های استخراج شده با روش های مختلف تفاوت معنی داری مشاهده نشد و می توان نتیجه گرفت که روش استخراج تأثیر چندانی بر عدد صابونی روغن ندارد. مشاهدات Li و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان داد که روش های استخراج به کمک امواج فراصوت و سوکسله نمی تواند عدد صابونی روغن دانه *Fortisatis indigotica* را تغییر دهند [۱۶]. علاوه بر این، یافته های Stanisavljević و همکاران در سال ۲۰۰۷ نشان دادند که روش های نوین استخراج شامل امواج فراصوت، در مقایسه با روش های متداول نمی توانند برخی ویژگی های فیزیکوشیمیایی روغن از جمله عدد صابونی را تغییر دهند ولی بازده استخراج روغن از طریق افزایش انتقال جرم توسط امواج فراصوت افزایش می یابد [۱۷].



شکل ۵ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر عدد صابونی روغن دانه نارنج.



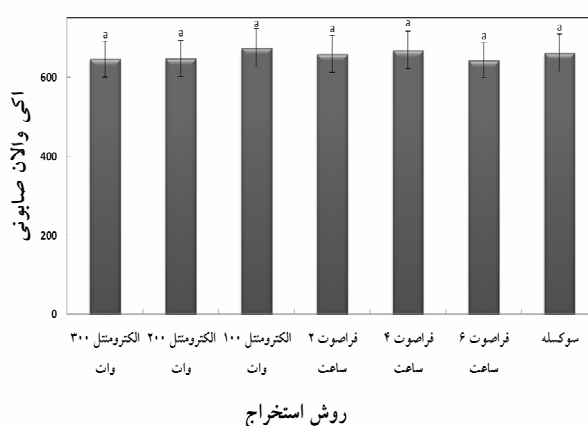
شکل ۷ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر عدد استری روغن دانه نارنج.

۳-۳-۴- عدد پراکسید

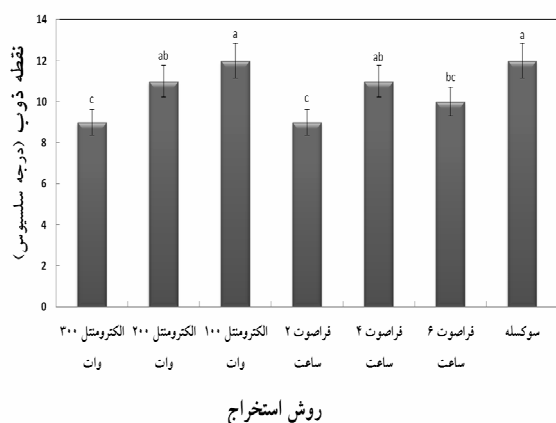
پیوند های دوگانه اسیدهای چرب غیر اشباع می توانند اکسیژن را جذب کرده و پراکسید تولید کنند. این پراکسید به شدت فعال بوده و قادر است یه موجود در دید پتاسیم را آزاد کند [۱۱]. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، عدد پراکسید روغن استخراج شده با روش سوکسله نسبت به سایر روش های استخراج بالاتر می باشد. علت این مسئله را می توان به بالاتر بودن زمان استخراج در روش سوکسله نسبت داد. همچنین، مشاهده می شود که در هر دو روش الکترومنتل و امواج فراصوت با افزایش زمان استخراج، عدد پراکسید افزایش یافته است. کمترین عدد پراکسید مربوط به روغن استخراج شده به کمک امواج فراصوت پس از ۲ ساعت است. با افزایش زمان استخراج، اسیدهای چرب غیر اشباع موجود در روغن فرصت یافته تا اکسیژن بیشتری جذب کرده و در نتیجه پراکسید بیشتری تولید کنند. به شکل کلی، روغن دانه نارنج دارای عدد پراکسید پایینی بوده و قابل مقایسه با عدد پراکسید سایر روغن های خوراکی مانند روغن سویا و در محدوده استاندارد (کمتر از ۲) می باشد [۱].

بر اساس نتایج اکی والان صابونی روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج در شکل ۶، می توان بیان کرد که روغن دانه نارنج دارای اسیدهای چرب بلند زنجیر می باشد. همچنین، میان نتایج حاصل از اکی والان صابونی نمونه های مختلف اختلاف معنی داری مشاهده نگردید که این امر نشان عدم تأثیر روش های مختلف استخراج بر وزن مولکولی نسبی روغن دانه نارنج می باشد.

عدد استری نمونه های مختلف روغن دانه نارنج در شکل ۷ نشان داده شده است. روغن دانه نارنج دارای عدد استری بالایی بوده که بیانگر کیفیت بالای این روغن (بالا بودن اسیدهای چرب استری و پایین بودن اسیدهای چرب آزاد) می باشد. همچنین، نتایج حاصل از آنالیز آماری عدد استری روغن های استخراج شده به کمک روش های مختلف، بیانگر عدم وجود اختلاف معنی دار میان نمونه ها می باشد. بنابراین می توان این گونه بیان کرد که عدد استری روغن دانه نارنج تحت تأثیر روش های مختلف استخراج قرار نمی گیرد.



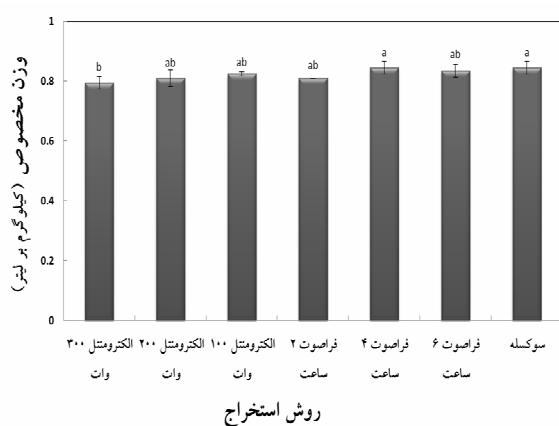
شکل ۶ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر اکی والان صابونی روغن دانه نارنج.



شکل ۹ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر نقطه ذوب روغن دانه نارنج.

۳-۳-۶- وزن مخصوص

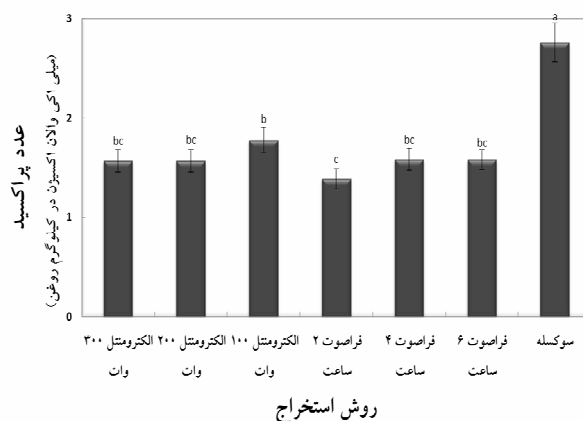
نتایج مربوط به وزن مخصوص روغن های استخراج شده از دانه نارنج با روش های مختلف در شکل ۱۰ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود وزن مخصوص روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج مشابه هم بوده و به شکل معنی داری تحت تأثیر روش استخراج قرار نمی گیرد.



شکل ۱۰ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر وزن مخصوص روغن دانه نارنج.

۳-۳-۷- ضریب شکست

همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می شود میان ضریب شکست روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج با یکدیگر اختلاف معنی داری وجود نداشته و روش های مختلف استخراج



شکل ۸ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر عدد پراکسید روغن دانه نارنج.

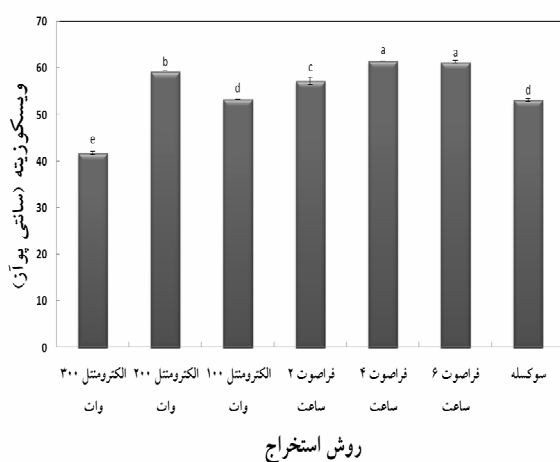
۳-۳-۵- نقطه ذوب

نقطه ذوب روغن های استخراج شده از دانه نارنج توسط روش های مختلف در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نقطه ذوب روغن دانه نارنج پایین می باشد. درواقع حضور مقادیر بالای اسیدهای چرب غیر اشباع در روغن دانه نارنج را می توان دلیل پایین بودن نقطه ذوب آن دانست.

به شکل کلی نقطه ذوب روغن دانه مرکبات، به دلیل وجود مقادیر فراوان اسید های چرب غیر اشباع، پایین است. به طور مثال نقطه ذوب روغن دانه های پرتقال، لیمو و ماندارین حدود ۷ درجه سلسیوس می باشد [۷].

همانطور که در شکل ۹ ملاحظه می شود، بالاترین نقطه ذوب مربوط به نمونه های استخراج شده با سوکسله بعد از ۴۲ ساعت و الکترومیتل در زمان ۲۴ ساعت و توان ۱۰۰ وات بود. نقطه ذوب با عدد یدی روغن ارتباط برعکسی دارد؛ با افزایش عدد یدی و یا به عبارت دیگر با افزایش تعداد باند های دوگانه، نقطه ذوب روغن کاهش می یابد.

ها گردند. صمغ ها در افزایش ویسکوزیته روغن نقش مؤثری ایفا می کنند. همچنین، دلیل پایین بودن ویسکوزیته روغن حاصل از روش الکتروممتل در زمان ۸ ساعت و توان ۳۰۰ وات نسبت به سایر روغن ها را می توان به شکستن مولکول های مؤثر بر ویسکوزیته روغن در اثر اعمال توان بالا نسبت داد.



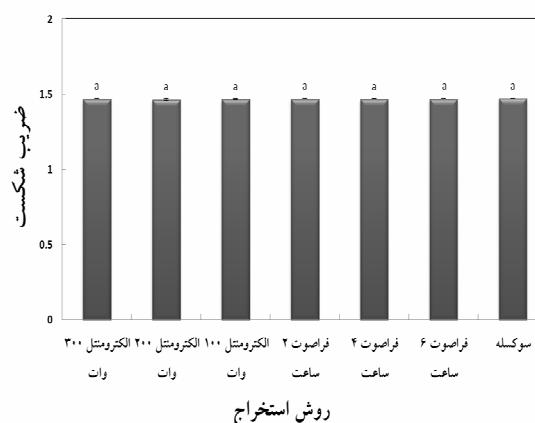
شکل ۱۲ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر ویسکوزیته روغن دانه نارنج.

۳-۳-۹- رنگ روغن

۳-۳-۹-۱- ارزیابی رنگ روغن با روش اسپکتروفتومتری

نتایج مربوط به رنگ روغن بر اساس آزمون رنگ قرمز لاویباند در جدول ۲ نشان داده شده است. در بررسی اختلاف رنگ روغن حاصل از روش های الکتروممتل و امواج فراصوت با روغن بدست آمده با روش سوکسله مشخص گردید که روغن استخراج شده با امواج فراصوت در زمان ۶ ساعت کمترین اختلاف رنگ را با روغن استخراج شده با سوکسله داشته است، در صورتی که روغن استخراج شده با روش الکتروممتل در زمان ۸ ساعت و توان ۳۰۰ وات بالاترین اختلاف رنگ را نسبت به روغن حاصله از سوکسله نشان داد. همچنین، رنگ روغن های استخراج شده به کمک امواج فراصوت نزدیک به رنگ روغن حاصل از روش سوکسله به عنوان روش مرجع بود.

ضریب شکست روغن را تحت تأثیر قرار نمی دهند. یافته های این پژوهش بر یافته های Stanisavljević و همکاران در سال ۲۰۰۷ که نشان دادند روش های نوین استخراج شامل امواج فراصوت، در مقایسه با روش های متداول نمی توانند برخی ویژگی های فیزیکی روغن از جمله وزن مخصوص و ضریب شکست را تغییر دهند، منطبق می باشند [۱۷].



شکل ۱۱ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر ضریب شکست روغن دانه نارنج.

۳-۳-۸- ویسکوزیته روغن

نتایج مربوط به ویسکوزیته روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج در شکل ۱۲ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود ویسکوزیته روغن های استخراج شده بسیار بالا بوده که ممکن است به دلیل خام بودن روغن های مورد بررسی و انجام نشدن فرایند تصفیه و صمغ گیری باشد.

روش های مختلف استخراج به شکل معنی داری ویسکوزیته روغن دانه نارنج را تحت تأثیر قرار می دهند. روغن های استخراج شده با روش امواج فراصوت نسبت به روغن استخراج شده با روش سوکسله دارای ویسکوزیته بالاتری بودند. دلیل این مسئله را می توان به خروج مقادیر زیاد صمغ به همراه روغن در اثر اعمال امواج فراصوت مرتبط دانست. امواج فراصوت در مدت زمان کوتاهی قادرند دیواره سلول های دانه نارنج را به شدت تخریب کرده و علاوه بر روغن، باعث خروج ترکیبات دیگری مانند صمغ

۳-۹-۲- ارزیابی رنگ روغن با روش Lab

نتایج مربوط به رنگ روغن بر اساس آزمون Lab در جدول ۲ نشان داده شده است. روش های مختلف استخراج، دارای رنگ زرد روشن بودند اما میان آن ها از نظر رنگ اختلاف آماری معنی داری وجود داشت. روش های مختلف استخراج می توانند رنگ روغن را تا حدودی تحت تأثیر قرار دهند. بالاترین ارزش L (میزان روشنایی) مربوط به روغن استخراج شده با روش امواج فراصوت در زمان ۲ ساعت می باشد که رنگ این روغن نسبت به سایر روغن های استخراجی کمی روشن تر می باشد. این مسئله ممکن است به دلیل کمتر بودن زمان فرایند استخراج و در نتیجه خارج نشدن ترکیبات رنگی باشد. پایین ترین ارزش L در میان روغن های حاصل از روش های مختلف استخراج مربوط به روغن های حاصل از روش الکتروموتل در زمان ۸ ساعت توان ۳۰۰ وات و زمان ۱۲ ساعت توان ۲۰۰ وات می باشد که باعث

شده این روغن ها نسبت به روغن حاصل از روش سوکسله دارای رنگ تیره تری باشند. این امر ممکن است به دلیل اعمال توان بالاتر و در نتیجه خروج ترکیبات رنگی همچون کلروفیل و کاروتنوئیدها باشد. ارزش L در روغن بدست آمده با روش الکتروموتل ۲۴ ساعت توان ۱۰۰ وات و روغن های حاصل از روش امواج فراصوت (۴ ساعت توان ۱۶۰ وات و ۶ ساعت توان ۱۶۰ وات) مشابه روغن استخراج شده با سوکسله بودند. بیشترین و کمترین ارزش a به ترتیب مربوط به روغن های حاصل از روش الکتروموتل ۸ ساعت ۳۰۰ وات ($6/00 \pm 1/41$) و امواج فراصوت ۶ ساعت ۱۶۰ وات ($1/00 \pm 0/00$) بودند. پایین بودن ارزش a در روش امواج فراصوت ۶ ساعت توان ۱۶۰ وات را می توان به تخریب رنگدانه های کاروتنوئیدی نسبت داد. روغن بدست آمده با روش الکتروموتل ۲۴ ساعت توان ۱۰۰ وات (پایین ترین توان) بالاترین ارزش b را داشت.

جدول ۲ مقایسه اثر روش های مختلف استخراج بر رنگ روغن دانه نارنج

سوکسله	روش استخراج			لکروموتل			فاکتور رنگ
	امواج فراصوت	۲ ساعت	۴ ساعت	۱۲ ساعت	۲۰۰ وات	۲۴ ساعت	
۴۲ ساعت	۱۶۰ وات	۱۶۰ وات	۱۶۰ وات	۱۰۰ وات	۱۲ ساعت	۳۰۰ وات	
$59/00^b \pm 0/70$	$57/00^b \pm 0/00$	$57/00^b \pm 0/70$	$65/00^a \pm 0/70$	$57/00^b \pm 0/70$	$55/00^c \pm 0/70$	$53/00^{de} \pm 1/41$	L
$3/00^b \pm 0/00$	$1/00^c \pm 0/00$	$1/00^{bc} \pm 0/70$	$2/00^{dc} \pm 0/70$	$1/00^{bc} \pm 0/70$	$1/00^{bc} \pm 0/70$	$6/00^a \pm 1/41$	a
$50/00^d \pm 0/70$	$52/00^{dc} \pm 0/70$	$51/00^d \pm 0/70$	$54/00^{bc} \pm 1/41$	$57/00^a \pm 0/70$	$54/00^b \pm 0/70$	$52/00^d \pm 1/41$	b
-	$3/28^c \pm 1/18$	$5/07^b \pm 1/18$	$6/99^b \pm 0/41$	$7/46^b \pm 1/18$	$7/36^b \pm 1/21$	$11/20^a \pm 1/74$	ΔE
$9/54^a \pm 0/77$	$3/43^d \pm 0/24$	$7/63^b \pm 0/53$	$9/28^a \pm 0/75$	$5/05^c \pm 0/35$	$6/13^c \pm 0/43$	$7/62^b \pm 0/53$	RL

* اعداد میانگین سه تکرار و به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار گزارش شده اند. حروف کوچک متفاوت در هر سطر نشان دهنده اختلاف آماری معنی دار می باشد ($p < 0/05$).

L: سفیدی-سیاهی، a: قرمزی-سبزی، b: زردی-آبی، ΔE : اختلاف رنگ نسبت به سوکسله، RL: رنگ روغن بر اساس رنگ قرمز لاویاند.

داد که امواج فراصوت و روش الکتروموتل نسبت به روش سوکسله توانایی بالاتری در استخراج روغن دانه نارنج دارند. علاوه بر این روش استخراج به کمک امواج فراصوت علاوه بر کاهش زمان استخراج اثر معنی دار نامطلوبی بر ویژگی های فیزیکوشیمیایی روغن دانه نارنج به عنوان روغنی با ارزش تغذیه ای بالا، نداشته است.

۴- نتیجه گیری نهایی

در این تحقیق استخراج روغن از دانه نارنج به روش های سوکسله، الکتروموتل و امواج فراصوت انجام و کارایی روش های مختلف و همچنین ویژگی های فیزیکوشیمیایی روغن های حاصل مورد بررسی قرار گرفتند. یافته های تحقیق حاضر نشان

processing, preserving and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 813-835.

- [9] AACC. 2000. Approved Methods of the AACC (10th edition). America Association of Cereal Chemists, st Paul, (Methods 46-10, 30-25, 08-01, 44-15).
- [10] Tian, Y., Xu, Z., Zheng, B., and Lo, Y.M. 2012. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 202-208.
- [11] AOCS. 2009. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (5th edition). Champaign, IL, USA: AOCS Press.
- [12] Yong, O.Y., and Salimon, J. 2006. Characteristics of *Elateriospermum tapos* seed oil as a new source of oilseed. *Industrial Crops and Products*, 24, 146-151.
- [13] Afshari-Jouybari, H., and Farahnaky, A. 2011. Evaluation of photoshop software potential for food colorimetry. *Journal of Food Engineering*, 106, 170-175.
- [14] Zhang, Z.S., Wang, L.J., Li, D., Jiao, S.S., Chen, X.D., and Mao, Z.H. 2008. Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. *Separation and Purification Technology*, 62, 192-198.
- [15] Porto, C.D., Porretto, E., and Decorti, D. 2013. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1076-1080.
- [16] Li, T., Qu, X.Y., and Wang, Z. 2012. Ultrasound-assisted extraction and profile characteristics of seed oil from *Isatisindigotica* Fort. *Industrial Crops and Products*, 35, 98-104.
- [17] Stanisavljević, I.T., Lazić, M.L., and Veljković, V.B. 2007. Ultrasonic extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 646-652.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از همکاری و مساعدت های بخش علوم و صنایع غذایی و معاونت پژوهشی دانشگاه شیراز، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۶- منابع

- [1] Nehdi, I.A. 2011. Characteristics, chemical composition and utilisation of *Albizia julibrissin* seed oil. *Industrial Crops and Products*, 33, 30-34.
- [2] Lutterodt, H., Slavin, M., Whent, M., Turner, E., and Yu, L. 2011. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chemistry*, 128, 391-399.
- [3] Rezig, L., Chouaibi, M., Msaada, K., and Hamdi, S. 2012. Chemical composition and profile characterisation of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil. *Industrial Crops and Products*, 37, 82-87.
- [4] Nehdi, I.A. 2013. *Cupressus sempervirens* var. *horizontalis* seed oil: Chemical composition, physicochemical characteristics, and utilizations. *Industrial Crops and Products*, 41, 381-385.
- [5] Makris, D.P., Boskou, G., and Andrikopoulos, N.K. 2007. Recovery of antioxidant phenolics from white vinification solid by-products employing water/ethanol mixtures. *Bioresource Technology*, 98, 2963-2967.
- [6] Kang, H.J., Chawla, S.P., Jo, C., Kwon, J.H., and Byun, M.W. 2006. Studies on the development of functional powder from citrus peel. *Bioresource Technology*, 97, 614-620.
- [7] Shahidi, F., and Zhong, Y. 2005. Citrus oil and essences. In: F. Shahidi (Ed.) *Baileys Industrial Oil and Fat Products*. Canada, Memorial University of Newfoundland. (6th ed., pp. 50-51, 53-61.)
- [8] Chemat, F., Huma, Z., and Khan, M.K. 2011. Application of ultrasound in food technology:

Evaluation of physicochemical properties of sour-orange seed oil extracted by different methods

Gorji, N. ¹, Golmakani, M. T. ^{2*}, Mesbahi, Gh. R. ³, Niakosari, M. ⁴,
Eskandari, M. H. ⁵, Mazidi, S. ⁶

1, 6- Graduated MSc student of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Shiraz University

2- PhD, Assistant Professor of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Shiraz University

3-M.Sc, Assistant Professor of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Shiraz University

4, 5- PhD, Associate Professor of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Shiraz University

(Received: 93/9/9 Accepted: 93/10/24)

Sour-orange (*Citrus aurantium*) seed oil was extracted by ultrasound-assisted, heat reflux, and Soxhlet extraction methods and their physical (melting point, viscosity, specific gravity, refractive index, and color) and chemical (acid value, acidity, peroxide value, iodine value, saponification value, and ester value) properties were investigated. Results showed although that some properties of the sour-orange seed oil such as acid value, acidity, peroxide value, iodine value, melting point, viscosity, and color were affected by the extraction method but its other properties such as saponification value, ester value, specific gravity, and refractive index were not affected by extraction method. In addition, the results of this study indicated that the sour- orange seed oil has some advantages such as low free fatty acid, low acid value, low peroxide value, low melting point, high saponification value, and high ester value. Therefore, the sour-orange seed oil can be introduced as suitable edible oil.

Keywords: Sour-orange seed, Extraction, Oil, Ultrasound

* Corresponding Author E-Mail Address: golmakani@shirazu.ac.ir