

بررسی توانایی روش اولترافیلتراسیون در صمغ گیری، رنگبری و تصفیه روغن خام کلزا

Potential application of UF in degumming, bleaching and refining of canola oil

علی رافع^۱، سید محمد علی رضوی^۲ و محمد حسین حدادخداپرست^۳

گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد، صندوق پستی ۹۱۷۷۵-۱۱۶۳

Email: S.Razavi@um.ac.ir

چکیده

فرآوری روغن های خوراکی با استفاده از فرآیندهای غشایی در دو دهه اخیر مورد توجه محققان و متخصصان صنعت روغن در کشورهای پیشرفته قرار گرفته است. علیرغم پیشرفت های قابل توجه در زمینه های مهندسی و طراحی فرآیند، روشهای فرآوری و کنترل کیفیت؛ متناسفانه اصول روغن کشی و فرآوری روغن در داخل کشور در طول چند دهه گذشته ثابت مانده و کماکان مشکلات مرسوم استخراج و فرآوری روغن ها از جمله مصرف بالای انرژی، بازیابی حلال، مصرف زیاد آب و مواد شیمیایی،... وجود دارند. بنابراین استفاده از تکنیک های مدرن به منظور جایگزینی جزئی یا کلی و یا تلفیق با روشهای موجود کاملاً ضروری به نظر می رسد. در این تحقیق، کارایی سیستم پیلوتی اولترافیلتراسیون از جنس پلی سولفون آمید و اندازه حفرات ۲۰ کیلوالتون در صمغ گیری، رنگبری و تصفیه روغن خام کلزا مورد ارزیابی قرار گرفت. متغیرهای این تحقیق شامل اختلاف فشار در دو سطح ۱/۵ و ۲ بار، دما در سه سطح ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C و زمان در دو سطح ۱۵ و ۳۰ دقیقه بود. میسلای روغن خام کلزا با استفاده از حلال هگزان به نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد وزنی تهیه و تحت شرایط مختلف عملیاتی از درون غشاء عبور داده شد. سپس پارامترهای کارایی غشاء شامل شار جریان تراوه، مقاومت های غشایی و درصد گرفتگی و همچنین شاخص های تصفیه و رنگبری روغن خام شامل: درصد دفع فسفولیپیدها، اسیدهای چرب آزاد و رنگ اندازه گیری شد. به طور خلاصه نتایج این تحقیق نشان داد که با استفاده از فرآیند غشایی حذف ناخالصی ها از روغن کلزا مانند فسفولیپیدها و FFA به خوبی انجام می گیرد و بدین ترتیب افت روغن به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. در ضمن رنگ روغن به طور محسوسی بهبود یافته، به طوری که نیاز به خاک رنگبر را تا حد زیادی کاهش می دهد. مشخص شد درصد دفع فسفولیپیدها در حد ۹۶٪ و FFA تقریباً ۴۰٪ است، اما شار تراوه به دلیل گرفتگی سریع غشاء کم بوده و نیازمند تحقیقات بیشتر برای کاربرد صنعتی می باشد.

کلمات کلیدی: روغن کلزا؛ فرآیند های غشایی؛ رنگبری؛ صمغ گیری؛ پلی سولفون آمید؛ درصد دفع؛ مقاومت غشاء؛ فسفولیپید .

۱- مقدمه

تولید جهانی کل روغنهای خوراکی در سال ۱۹۹۰، ۸۰ میلیون تن محاسبه شده، که تقریباً ۶۰ میلیون تن آن روغنهای نباتی، ۱۸/۶ میلیون تن روغنهای حیوانی و ۱/۴ میلیون تن روغن ماهی بودند و براساس این الگو، تولید روغنهای خوراکی تا سال ۲۰۰۰ به بیش از ۱۰۵ میلیون تن افزایش یافت، لازم به ذکر است که کل تولید جهانی دانه های روغنی اصلی در سال ۲۰۰۲، ۳۲۶/۳ میلیون تن بود (www.soyatats.com). بنابراین، فرآوری روغن های خوراکی به عنوان یکی از مهمترین تکنولوژی های فرآوری مواد غذایی محسوب می شود.

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

^۳ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد

از نظر حجم تولید، روغنهای سویا، پالم، کلزا و آفتابگردان، مهمترین روغنهای خوراکی می باشند. تقریباً ۸۰٪ کل روغنهای غذایی برای پخت و پز، سالاد، مایونز، مارگارین و شکلات مصرف می شوند. ۲۰٪ باقیمانده در مصارف صنعتی مانند؛ شوینده ها، صابونها، مواد آرایشی، روان کننده ها، حامل افشرد، های کشاورزی، رنگ ها، روغن جلا و پلاستیک ها بکار می روند (Kaufman & Reubush, 1990; Pryde & Rothfus, 1989).

در میان روغن های خوراکی، روغن کلزا از اهمیت خاصی برخوردار است. دانه کلزا با ۸٪ رطوبت، حاوی ۳۸ تا ۴۰٪ روغن می باشد. لذا موثرترین روش استخراج روغن کلزا، مشابه سایر دانه های روغنی با مقدار روغن بالا نظیر آفتابگردان، پرس به طور مکانیکی و به دنبال آن استخراج با حلال می باشد که پرس در حدود ۶۰٪ و استخراج با حلال مابقی روغن آن را خارج می کند. روغن کلزا از دانه های *Brasica.napus* و *B.rapa* به دست می آید. این واریته ها دارای مقدار اسید چرب اروسیک و گلکوزینولات پایین بوده و از لحاظ خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و تغذیه ای کاملاً با روغن شلغم روغنی با اسید چرب اروسیک بالا (HEAR)^۴ متفاوت می باشند. روغن کلزا به عنوان ماده GRAS^۵ پذیرفته شده و لذا به عنوان یک روغن خوراکی مجاز به فروش می رسد و به دلایل متعدد از جمله ارزش تغذیه ای بالا، کاربرد آن در محصولات غذایی افزایش یافته است. روغن کلزا به عنوان یک روغن با مقدار اسید چرب اشباع پایین (کمتر از ۴٪ اسید پالمیتیک) و مقدار نسبتاً بالای اسید اولئیک (۶۰٪) و اسید آلفا لینولئیک (۱۰٪) شناخته می شود. در میان روغن ها و چربی های معمول، روغن کلزا بعد از روغن زیتون قرار دارد و به استثنای روغن سویا تنها روغن رژیمی متداول است که حاوی مقدار قابل توجهی اسید آلفا لینولئیک می باشد. به علاوه تعادل مطلوبی در نسبت مقدار اسید لینولئیک به لینولئیک دارد (یعنی نسبت ۱۸:۲:۱۸/۳:۱؛ ۲:۱). همچنین گزارش شده که روغن کلزا مانند روغن ذرت، سویا، گلرنگ و آفتابگردان در کاهش مقدار کلسترول کل پلاسماي خون و LDL کلسترول موثر می باشد. مقدار بالای اسید اولئیک و تعادل بین اسید چرب لینولئیک و لینولئیک باعث شده است که تمایل به استفاده احتمالی روغن کلزا در فرمول غذای نوزادان ایجاد گردد (Bailey's industrial oil and fat products, 1985).

فناوری های غشایی تدریجاً پذیرش قابل قبولی را در صنعت فرآوری غذایی بدست آورده (Cuperus & Nijhuis, 1993) و پتانسیل کاربردهای زیادی را در صنعت فرآوری روغن فراهم کرده اند (Koseoglu & Engelgau, 1990, Cherryan et al., 1994). یکی از مهمترین مزیت های فن آوری غشایی نسبت به عملیات فرآوری مرسوم این است که دماهای پائین تری به کارگرفته می شود. به علاوه صرفه جویی زیادی در هزینه های انرژی، صورت می گیرد. از آنجا که روغن های خوراکی مستعد صدمه حرارتی اند، فواید بسیاری در حفظ دمای فرآوری روغن ها به حداقل وجود خواهد داشت. در حال حاضر، تمایل به فن آوری غشایی در صنعت غذا به خصوص به سمت ایجاد غشاهایی برای یک کاربرد خاص، یک محصول معین یا بهبود کیفیت یک محصول ویژه در حال تغییر است.

مطالعات نشان داده است که اساساً پتانسیل بسیار بالایی برای کاربرد فن آوری های غشایی در صنعت روغن های خوراکی وجود دارد. فرآوری روغن ها شامل چندین مرحله نسبتاً پر مصرف انرژی، به خصوص در بازیابی حلال از میسلا است که در حدود ۵۰٪ کل انرژی مورد نیاز فرآیند را مصرف می کند. مصرف مقادیر زیاد آب و مواد شیمیایی، عامل دیگری است که به طور مهمی در هزینه ها از طریق دور ریزی پساب های^۶ با آلودگی بسیار بالا شرکت می کند. افزون بر این، افت روغن خنثی در مراحل مختلف فرآیند (از تجمع آن در مرحله صابونی شدن تا جذب سطحی به خاک رنگبر) نیز حائز اهمیت است (Snape & Nakjima, 1996).

به طور کلی، غشاء ها در بسیاری از بخش های فرآیند تولید روغن های نباتی قابل استفاده اند. دلایل اصلی به کارگیری فن آوری های غشاء، احتمالاً جداسازی انتخابی مولکولها، حداقل صدمه حرارتی، بازیابی حلال ها، نشر کمتر آلودگی، مصرف انرژی کمتر، کاهش افت روغن و کاهش خاک رنگبر مصرفی می باشد.

قابلیت های مهم به کارگیری فناوری های غشایی در صنعت روغن در منابع آورده شده است (سید محمد علی رضوی، علی رافع و محمد حسین حداد خداپرست)، بررسی کاربرد تکنیک های نوین غشایی در فرآوری و پالایش روغن های خوراکی؛ نخستین سمینار علمی- کاربردی صنعت روغن نباتی ایران، ۱۳۸۴). کاربردهای بسیاری در مقیاس آزمایشگاهی یا نیمه صنعتی ارزیابی شده اند، برخی از این کاربردها از جمله استخراج، تولید N₂، موم گیری و صمغ گیری روغن های نباتی حتی در مقیاس صنعتی موفقیت آمیز بوده اند، اما در سایر زمینه ها تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی یا نیمه صنعتی در حال انجام است و کاربرد صنعتی گزارش نشده است. بکار

⁴ High erocic acid rapeseed

⁵ Generally recognized as safe

⁶ Effluent

گیری غشاء به ما اجازه می دهد که دو مرحله صمغ گیری و رنگبری را به یک مرحله مجزا تلفیق کنیم، بنابراین نیاز به انرژی کاهش می یابد و باعث حذف مصرف مواد شیمیایی غیر ضروری می شود. به علاوه، غشاها می توانند نقش مهمی را در تصفیه مکانیکی روغن استخراج شده ایفا نمایند (Snape & Nakjima, 1996).

۲- مواد و روشها

در این تحقیق یک سیستم پیلوت غشایی، ساخت شرکت بیوکن روسیه مورد استفاده قرار گرفت. این سیستم شامل یک تانک تغذیه، پمپ سانتریفوژی، دبی سنج، مدول غشاء UF، دو فشار سنج، مبدل حرارتی لوله ای، دماسنج دیجیتالی و دو شیر کنترل جریان است. مشخصات فنی این سیستم غشایی و غشاء UF به کار رفته در جدول (۳) به اختصار آورده شده است (Biocon catalogue Co.).

۱-۲- روش عملیات غشایی :

برای انجام هر بار عملیات اولترافیلتراسیون، ابتدا میسلای روغن کلزای خام به نسبت ۲۵٪ (w/w) تهیه می شد. سپس برای تنظیم شرایط فرآیند، سیستم غشایی با آب مقطر تحت شرایط عملیاتی مورد آزمایش به مدت ۱۰ دقیقه به گردش در آمده تا ضمن گرم کردن سیستم، شار جریان آب مقطر نیز مورد ارزیابی قرار گیرد. آنگاه سیستم با مقداری حلال هگزان مورد شستشو قرار می گرفت تا برای انجام آزمایشات آماده گردد. شار حلال هگزان در مدت زمان ۱۰ دقیقه تحت شرایط عملیاتی مورد آزمایش ارزیابی می شد. سپس تانک خوراک از نمونه میسلا تغذیه شده و عملیات اولترافیلتراسیون در شرایط عملیاتی مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه ادامه می یافت. در انتها مجدداً شار آب و هگزان غشاء اندازه گیری شده تا میزان گرفتگی غشاء مشخص شود. در پایان هر بار عملیات، سیکل شستشوی غشاء انجام می گرفت تا شار اولیه بدست آید.

۲-۲- تیمارها و صفات مورد بررسی

از آنجاکه هدف تحقیق، ارزیابی پتانسیل فرآیند UF برای بهبود فرآیند تصفیه روغن و یا امکان جایگزینی آن در صنعت با روش های متداول بوده است، لذا برای بررسی دقیق تر کارایی این روش، پارامترهای زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمونه های حاصل از مراحل مختلف تصفیه مرسوم در کارخانجات روغن نباتی (صمغ گیری، خنثی سازی و رنگبری و نیز نمونه ای که تمامی مراحل ذکر شده را طی کرده باشد) مقایسه شد (Subramanian & Nakajima, 1997):

الف- شاخص های کارایی فرآیند غشایی اولترافیلتراسیون:

۱) شار جریان تراوه

۲) مقاومت های اصلی شار و گرفتگی غشاء

۳) درصد دفع فسفاتیدها، مواد رنگی و سایر ناخالصی ها

۴) ویسکوزیته و دانسیته تراوه

ب- شاخص های تصفیه و رنگبری روغن خام

۱) مقدار فسفولیپید (مواد صمغی)

۲) رنگ

۳) درصد اسیدهای چرب آزاد (FFA)

الف) شاخص های کارایی فرآیند غشایی اولترافیلتراسیون

۱- شار جریان تراوه: شار تراوه تابعی از پارامترهای عملیاتی سیستم غشایی و خصوصیات فیزیکی خوراک است. که مهمترین آنها عبارتند از: شار جریان تراوه را می توان از معادله زیر نیز به دست آورد (Pioch et al., 1998):

$$(۲)$$

در معادله (۲) μT ویسکوزیته تراوه و R_t مقاومت کلی غشاء به انتقال جرم می باشد که طبق مدل مقاومت متوالی برابر است با:

$$(۳)$$

معادله فوق R_m, R_p, R_f به ترتیب مقاومت ذاتی غشاء، مقاومت لایه پلاریزاسیون غلظت و مقاومت گرفتگی می باشند. این مقاومت ها ، مقاومت های اصلی شار می باشند.

۲- مقاومت های اصلی شار:

مقاومت غشاء: مقاومت ذاتی غشاء (R_m) به آسانی بوسیله مقاومت به جریان مشاهده شده با حلال خالص تعیین می گردد. این مقاومت شیب منحنی شار هگزان خالص در مقابل متوسط اختلاف فشار در عرض غشاء است. معمولاً غشاهای باضریب وزن مولکولی بالا، مقاومت پایینی دارند (Lin et al., 1997).

$$J_h = \frac{\Delta p}{\mu_h R_m} \quad (۴)$$

R_m مقاومت غشاء تمیز است که می توان مقدار آن را از روی شار هگزان خالص (J_h) بدست آورد. مقاومت گرفتگی: عامل اصلی محدود کننده به کارگیری فرآیند های غشایی تحت فشار، گرفتگی است که به دلیل تجمع، رسوب و جذب ذرات کوچک روی سطح غشاء و کریستالیزاسیون و رسوب مواد محلول ریزتر در میان منافذ غشاء است. این مقدار مقاومت را می توان با اندازه گیری شار غشاء پس از فرآیند UF میسلای روغن کلزا بدست آورد:

$$J_h' = \frac{\Delta p}{\mu_h (R_m + R_f)} \quad (۵)$$

درصد گرفتگی غشاء از طریق جاگذاری مقدار شار هگزان خالص قبل و بعد از عملیات با میسلا از فرمول (۶) به دست می آید:

$$Fouling = \left(\frac{J_h - J_{fh}}{J_h} \right) \times 100 \quad (۶)$$

در رابطه بالا J_h شار هگزان خالص قبل از انجام عملیات و J_{fh} شار هگزان بعد از انجام عملیات است.

مقاومت پلاریزاسیون: معمولاً هنگامی که مواد دفع شده تمایل به تشکیل لایه نسبتاً لزج و ژلی روی غشاء دارند پلاریزاسیون غلظت رخ می دهد. بنابراین مقاومت بیشتری در برابر جریان حاصل می گردد. پلاریزاسیون غلظت متغیری است که با ادامه عملیات غشایی، سرعت فیلتراسیون در فشار ثابت را کاهش می دهد. و از رابطه کلی زیر بدست می آید. در این رابطه، ΔP اختلاف فشار غشاء، R_m مقاومت غشاء، R_f مقاومت ناشی از گرفتگی و R_p مقاومت پلاریزاسیون غلظت است. با در اختیار داشتن مقادیر $R_f, R_m, \Delta P$ و J_p میسلای روغن کلزا، مقدار R_p برای ما مشخص می شود (Lin et al., 1997).

$$J_p = \frac{\Delta p}{\mu_p (R_m + R_f + R_p)} \quad (۷)$$

پلاریزاسیون غلظت نقش مهمی در مقاومت کلی (R_t) دارد.

۳- درصد دفع: دفع غشایی اساساً به نوع غشاء، خواص فیزیکی-شیمیایی خوراک و شرایط عملیاتی فرآیند مانند: دما، TMP و غلظت مواد محلول بستگی دارد. کارایی یک فرآیند غشایی به صورت عبارات درصد دفع مشاهده شده برای اجزاء محلول و یا درصد

کاهش یا افزایش هر جزء قابل ارزیابی است. درصد کاهش یا افزایش هر جزء محلول (R%) با استفاده از معادله زیر بدست می آید (Cherryan, 1986):

$$\%R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \times 100 \quad (9)$$

در این رابطه C_p ، C_f به ترتیب مقدار جزء در فاز خوراک و تراوه است.

ب) شاخص های تصفیه روغن خام

۱- اندازه گیری اسیدهای چرب آزاد: جهت اندازه گیری FFA روغن خام، تراوه و ناتراوه از روش AOCs Ca5a-40 استفاده شد. (Official methods of AOCs, 1997).

۲- اندازه گیری رنگ: رنگ نمونه های روغن خام، تراوه و ناتراوه با استفاده از رنگ سنج تینتومتر لایو باند، روش AOCs Cc13e-92، با بکارگیری یک سل با طول عبور نوری ۱ cm اندازه گیری شد (Official methods of AOCs, 1997).

۳- اندازه گیری فسفولیپیدها: مقدار فسفر نمونه های روغن با استفاده از روش استاندارد آبی مولیبدونیم AOCs Ca 12-55 اندازه گیری شد. در این روش کمپلکس آبی رنگ اسید فسفومولیدیک تشکیل می گردد. مقدار فسفولیپید با ضرب کردن مقدار فسفر در فاکتور ۳۰ به دست می آید (Official methods of AOCs, 1997).

۳-۲- آنالیز آماری

با توجه به اینکه حجم بالای مخزن خوراک، مقدار زیادی آب مقطر، حلال هگزان و روغن نیاز می باشد، بنابراین کلیه عملیات های غشایی شامل: اندازه گیری شار اولیه آب مقطر و هگزان، شار میسلای طی عملیات و شارهای پس از گرفتگی، در دو تکرار انجام شدند. اما آزمایشات مربوط به اندازه گیری پارامترهای تصفیه روغن شامل اندازه گیری فسفولیپیدها، اسیدهای چرب آزاد و رنگ تراوه و ناتراوه و نیز دانسیته و ویسکوزیته تراوه، در سه تکرار آزمون شدند.

جهت یافتن مدل مناسب و همبستگی بین پارامترهای مختلف عملیاتی از آنالیز رگرسیونی خطی استفاده شد و در صورت بالا نبودن R^2 ، رگرسیون پله ای پیشرو استفاده گردید. میزان اعتبار مدل های بدست آمده بر اساس پارامترهای ضریب همبستگی (R)^۷، ضریب تبیین (R^2)^۸ یا ضریب تبیین تصحیح شده ($Adj. R^2$)^۹، آنالیز واریانس رگرسیون توسط آزمون F، شاخص VIF^{۱۰}، قابل قبول بودن آزمون نرمالیت و Homoscedasticity مورد ارزیابی قرار گرفت.

آنالیزهای رگرسیونی با استفاده از نرم افزارهای Sigma stat و Slidewrite انجام گرفت. نمودارها و شکلها با استفاده از Exell، Curve-expert، و Slidewrite ترسیم شدند. آزمون فاکتوریل در غالب طرح کاملاً تصادفی برای یافتن شرایط بهینه عملیات با استفاده از نرم افزار MStat انجام گرفت.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- شار جریان تراوه میسلای روغن کلزا

نتایج نشان داد که با افزایش زمان فرآیند شار تراوه کاهش می یابد و پس از مدتی شار به حالت پایا رسیده و دیگر با افزایش زمان عملیات تغییر نمی کند یا تغییرات آن بسیار جزئی می باشد. زمان لازم برای رسیدن به این حالت پایا به خصوصیات محلول خوراک و

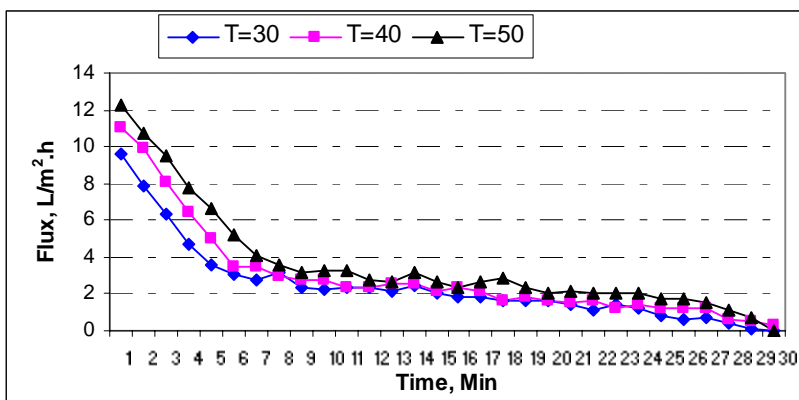
⁷ Correlation coefficient

2. Coefficient of determination or R square

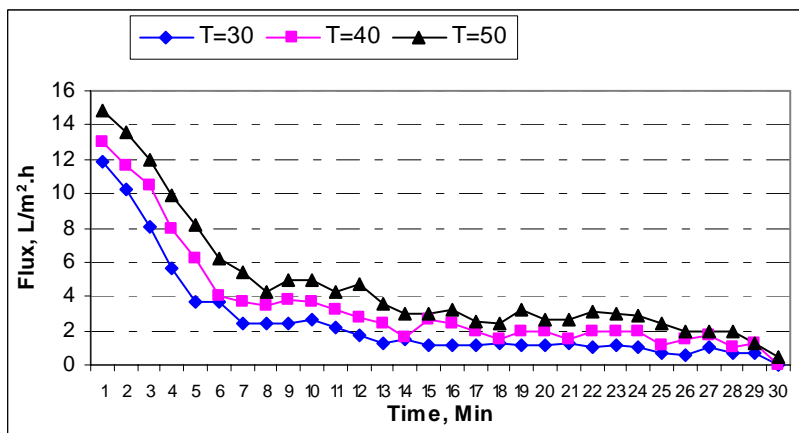
3. Adjusted R square

4. Variance inflation factor

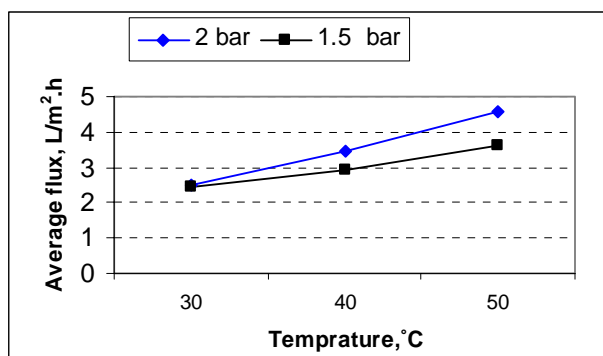
نوع غشاء (جنس، اندازه منافذ و...) و شرایط حاکم بر عملیات (دما، فشار و...) بستگی دارد. شار تراوه در مدت زمان ۳۰ دقیقه اندازه گیری شده و نتایج آن در فشارهای ۱/۵ و ۲ بار به ترتیب در شکل های (۵) و (۶) آورده شده است. دلیل انجام آزمایشات در مدت زمان ۳۰ دقیقه کاهش شار تا رسیدن به حد شار صفر بوده است به طوری که می بایست فرآیند متوقف شده و شستشوی غشاء انجام شود. همان طور که مشاهده می شود شار در فاصله زمانی ۵ دقیقه اول فرآیند بالا بوده و سپس به حالت نسبتاً پایا می رسد. علت رسیدن به حالت پایا احتمالاً به تعادل رسیدن ضریب نفوذ برگشتی و سرعت انتقال همرفتی مواد به سطح غشاء با یکدیگر است. با مقایسه شکل های (۵) و (۶) معلوم می شود که شار تراوه با افزایش دما از ۳۰ به ۵۰°C نیز افزایش می یابد، اما شار تراوه میسلا کمتر از شار هگزان تجاری است و چنین به نظر می آید که این کاهش شار به علت ویسکوزیته بالاتر خوراک و حضور ذرات ریزی از دانه تحت عنوان لرد باشد که در طی فرآیند استخراج به روغن راه یافته اند و نیز وجود ناخالصی های روغن به خصوص فسفولیپیدها که باعث افزایش مقاومت لایه پلاریزاسیون غلظت و گرفتگی می شوند. با افزایش فشار از ۱/۵ بار به ۲ بار نیز شار افزایش یافته است (شکل ۷) که علت آن احتمالاً افزایش نیروی محرکه جریان همرفتی به سطح غشاء است.



شکل (۵) شار تراوه میسلائی روغن کلزا در فشار ۱/۵ بار



شکل (۶) شار تراوه میسلائی روغن کلزا در فشار ۲ بار



شکل (۷) شار تراوه میسلای روغن کلزا در حالت پایا به عنوان تابعی از دما و فشار عملیاتی

۲-۴- مقاومت های هیدرودینامیکی

۱-۲-۴- مقاومت غشاء:

برای اندازه گیری مقاومت های فرآیند اولترافیلتراسیون میسلای روغن خام کلزا، شار تراوه آب مقطر و هگزان، قبل و بعد از فرآیند اندازه گیری شد. با استفاده از معادله (۴) مقاومت ذاتی غشاء در شرایط مختلف عملیاتی به دست آمد و نتایج آن در جدول (۷) آورده شده است. مقدار مقاومت ذاتی غشاء (R_m) در دما ی ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C به ترتیب ۱، ۱/۱۲ و ۱/۱۱ بود و متوسط مقدار آن در این تحقیق برابر با ۱/۰۷۹ بود.

۲-۲-۴- مقاومت گرفتگی

درصد گرفتگی غشاء از طریق جاگذاری مقدار شار هگزان خالص قبل و بعد از عملیات با میسلا از فرمول (۶) به دست می آید. در جدول (۷) نتایج درصد گرفتگی در دماها و فشار های مختلف آورده شده است. همان طور که نتایج نشان می دهد با افزایش دما میزان گرفتگی، احتمالاً به دلیل کاهش ویسکوزیته روغن کاهش یافته، اما به طور کلی میزان گرفتگی غشاء بسیار بالا است. با افزایش فشار از ۱/۵ به ۲ بار نیز گرفتگی کاهش یافته است که ممکن است به دلیل اعمال نیروی محرکه بیشتر و دور شدن سایر ناخصیها از غشاء باشد که گرفتگی کاهش داشته است. بنابراین برای این که عمر مفید کاری غشاء بیشتر باشد، بهتر است که در حداکثر دما و فشار عملیات غشایی انجام شود. گرفتگی بالای غشاء را می توان به حضور لرد بالای روغن کلزا، شکل هندسی غشاء که به صورت مارپیچ حلزونی بوده است و اندازه منفذ کوچک نسبت داد. لازم به ذکر است که گرفتگی های حاصله با استفاده از روش شستشوی مناسب بر طرف می گردد و مجدداً به همان شار اولیه آب مقطر در ابتدای عملیات می توان دست یافت.

جدول (۷) درصد گرفتگی غشاء در طی اولترافیلتراسیون میسلای روغن کلزا تحت شرایط عملیاتی مختلف

درصد گرفتگی	اختلاف فشار در عرض غشاء (bar)	دما (°C)
۶۵/۳	۱/۵	۳۰
۶۳/۴	۲	
۶۲/۶	۱/۵	۴۰
۶۰/۴	۲	
۵۷/۸	۱/۵	۵۰
۵۶/۲	۲	

مقاومت گرفتگی غشاء (R_f) با در اختیار داشتن شار غشاء پس از گرفتگی تحت شرایط مختلف عملیاتی به دست می آید و متوسط مقدار آن برابر ۱/۳۰۶ بوده است (جدول ۸).

۴-۲-۳- مقاومت پلاریزاسیون

با استفاده از معادله (۷) مقاومت پلاریزاسیون به دست می آید. برای این منظور مقدار مقاومت کلی غشاء (R_t) در شرایط مختلف عملیاتی بر اساس معادله (۷) محاسبه شده و آنگاه با در اختیار داشتن سایر مقاومت ها، مقاومت پلاریزاسیون از طریق جا گذاری در رابطه (۳) محاسبه گردید (جدول ۸).

جدول (۸) مقادیر مقاومت ذاتی ، گرفتگی ، پلاریزاسیون و کلی غشاء (R_t) در شرایط مختلف عملیاتی

مقاومت پلاریزاسیون (R_p)	مقاومت گرفتگی (R_f)	مقاومت کلی غشاء (R_t)	مقاومت ذاتی غشاء (R_m)	فشار (بار)	دما ($^{\circ}C$)
۱/۸۸	۱/۱	۴/۴۴	۰/۹۸	۱/۵	۳۰
۱/۶۳	۱/۱۵	۴/۴۷	۱	۲	
۲/۰۴	۱/۱۱	۴/۷۴	۱/۱۲	۱/۵	۴۰
۱/۸۸	۱/۰۸	۵/۰۶	۱/۱۰	۲	
۲/۵۸	۱/۰۷	۵/۱۴	۱/۱۱	۱/۵	۵۰
۲/۳۸	۱/۰۴	۵/۷۵	۱/۰۹	۲	
۲/۳۵	۱/۰۳۶	۴/۹۳	۱/۰۷۹	-	متوسط
%۴۷	%۲۱	-	%۲۲	-	درصد

همان طور که ملاحظه می شود مقدار مقاومت پلاریزاسیون از سایر مقاومت ها بیشتر است (در حدود ۵۰٪ کل مقاومت غشاء) و پلاریزاسیون غلظت غشایی نقش مهمی در مقاومت کلی دارد. متوسط مقدار مقاومت پلاریزاسیون ۲/۳۵ می باشد. با افزایش فشار مقاومت کلی غشاء افزایش یافته ، در حالیکه مقاومت پلاریزاسیون با افزایش فشار کاهش نشان داده است که احتمالاً به دلیل افزایش نیروی محرکه غشاء و دور شدن مواد از سطح غشاء می باشد. با افزایش دما از ۳۰ به ۵۰ $^{\circ}C$ R_t و R_p هر دو افزایش یافتند (جدول ۸).

۴-۳- درصد دفع فسفولیپیدها

درصد فسفولیپیدهای روغن کلزا در طی فرآوری مرسوم در جدول (۹) آورده شده است. شایان ذکر است که مقدار فسفر روغن کلزای مورد استفاده در این تحقیق در حدود ۵۲۷ ppm بود. هم چنین مشخصات روغن کلزای رنگبری شده بعد از تصفیه قلیایی و صمغ گیری اسیدی در جدول (۱۰) آورده شده است. همان طور که از جدول (۹) ملاحظه می شود استخراج روغن با حلال باعث ورود مقادیر بیشتر فسفولیپید به روغن می گردد، در حالی که استخراج با پرس مقدار کمتری از ترکیبات فسفاتیدی را وارد روغن می کند. در طی صمغ گیری مرسوم نیز بخش زیادی از فسفاتیدها حذف می شوند، اما مقدار آن به صفر نمی رسد. کاهش میزان مواد فسفاتیدی با غشاء جالب توجه است. لذا برای مشخص شدن درصد دفع فسفولیپیدها با به کار گیری UF، مقدار فسفولیپید تراوه روغن کلزا در شرایط مختلف عملیاتی اندازه گیری شده و نتایج آن در جدول (۱۱) آورده شده است.

جدول (۹) ترکیب فسفولیپیدهای روغن کلزا در طی فرآوری به روش مرسوم (%)

فسفاتیدیل کولین	فسفاتیدیل اتانول آمین	فسفاتیدیل اینوزیتول	فسفاتیدیک اسید	فسفاتیدیل سرین	فسفر (ppm)	نمونه روغن
۳۱/۲	۱۸/۸	۱۹/۸	۲۱/۶	۳/۱	۵۲۹/۰	حلال
۴۳/۳	۱۶/۱	۱۸/۷	۲۰/۳	۴/۵	۲۴۲/۳	پرس شده
۲/۸	۱۰/۸	۲۸/۹	۳۸/۴	۱۴/۶	۱۲/۲	صمغ گیری شده

جدول (۱۰) مشخصات روغن کلزای رنگبری شده بعد از تصفیه قلیایی و صمغ گیری اسیدی

مشخصات	تصفیه قلیایی/ رنگبری	صمغ گیری اسیدی / رنگبری
اسیده‌های چرب آزاد (%)	۰/۱	مانند روغن خام
فسفر (ppm)	کمتر از ۳	کمتر از ۳
کلروفیل (ppm)	کمتر از ۵۰	کمتر از ۵۰
آهن (ppm)	کمتر از ۰/۱	کمتر از ۰/۱
مقدار پراکسید (meq/kg)	صفر	صفر
مقدار انیزیدین	۱-۳	۱-۳
گوگرد (ppm)	۱-۱۳	۱-۱۳
صابون (ppm)	صفر	صفر

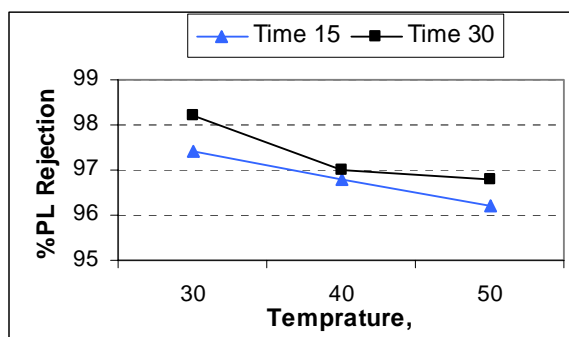
جدول (۱۱) مقادیر فسفولیپید تراوه تحت شرایط مختلف عملیاتی فرآیند اولترافیلتراسیون روغن کلزا

دما (°C)	فشار (bar)	زمان (دقیقه)	مقدار فسفولیپید تراوه (ppm)
۳۰	۱/۵	۱۵	۱۵/۸۱
		۳۰	۱۰/۵
	۲	۱۵	۱۳/۷
		۳۰	۹/۵
۴۰	۱/۵	۱۵	۱۹/۶
		۳۰	۱۳/۲
	۲	۱۵	۱۶/۸
		۳۰	۱۵/۷
۵۰	۱/۵	۱۵	۲۴/۱
		۳۰	۱۶/۸
	۲	۱۵	۲۰
		۳۰	۱۶/۸

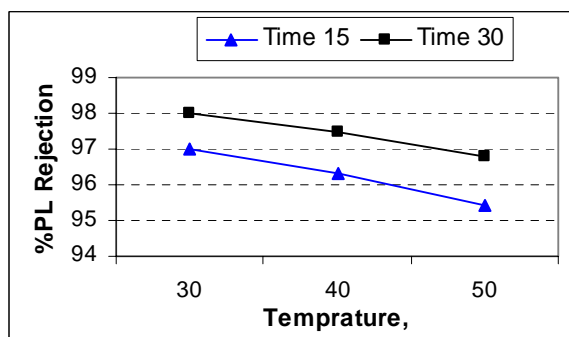
فرآیند غشایی کارایی بالایی را جهت کاهش مقادیر فسفولیپیدی در منابع مختلف نشان داده است و نتایج این تحقیق نیز کاهش قابل ملاحظه ای را نشان داده است. همان طور که در شکل های (۱۰) و (۱۱) نشان داده شده است با افزایش دما درصد دفع کاهش می یابد که شاید علت این موضوع انحلال بیشتر فسفولیپیدها و یا گسستگی میسل های فسفولیپیدی با افزایش دما باشد. با افزایش فشار و زمان فرآیند نیز درصد دفع فسفولیپیدها افزایش یافته است (شکل ۱۲). همبستگی بین دما، فشار و زمان در معادله (۱۷) آورده شده است و میتوان از آن برای پیشگویی درصد دفع استفاده کرد.

$$\%PL = 13.206 + (0.352 * Temperature) - (2.503 * Pressure) - (0.306 * Time) \quad (17)$$

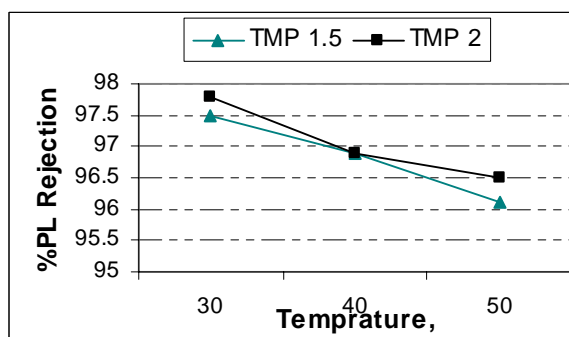
$$R = 0.958 \quad Rsqr = 0.917 \quad Adj Rsqr = 0.886$$



شکل (۱۰) درصد دفع فسفولیپیدها در فشار ۲ بار



شکل (۱۱) درصد دفع فسفولیپیدها در فشار ۱/۵ بار



شکل (۱۲) تاثیر زمان روی درصد دفع فسفولیپیدها

نتایج سایر محققان در زمینه حذف فسفاتیدها از روغنها نیز موثر بودن به کار گیری فرآیند های غشایی را نشان داده است. به عنوان مثال نتایج آنالیز روغن سویا تصفیه شده با UF در جدول (۱۲) آورده شده است. با ملاحظه نتایج بدست آمده می توان دریافت که فرآیند UF در حدود ۹۹/۶٪ فسفاتیدها را حذف کرده است (Lin et.al, 1997). روغن هایی مانند آفتابگردان، شلغم روغنی و پنبه دانه با این روش کاملاً صمغ گیری شده و می توانند مستقیماً وارد مرحله تصفیه فیزیکی شوند (Patterson, 1992).

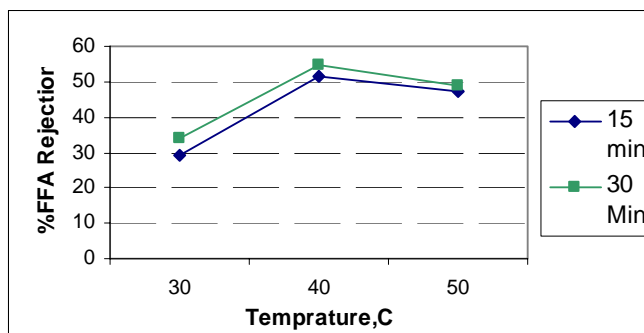
جدول (۱۲) آنالیز روغن سویا قبل و بعد از اولترافیلتراسیون

ترکیبات	قبل از UF	بعد از UF
فسفولیپیدها	۲-۳٪	< ۰.۰۳ ppm
کارتونوئیدها	ca ۲۵ ppm	< ۲۰ ppm
رنگدانه های سبز	ca ۲ ppm	< ۰.۵ ppm
اسیدهای چرب آزاد	۰.۱۵-۰.۱۶٪	۰.۵-۱.۶ ppm
توکوفرول ها	ca ۱۲۵۰ ppm	ca ۱۱۵۰ ppm

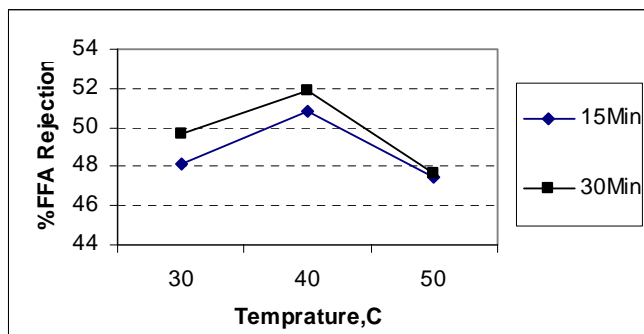
۴-۴- درصد دفع اسیدهای چرب آزاد

یکی از پارامترهای مهم در فرآیند تصفیه روغن های خوراکی مقدار درصد اسیدهای چرب آزاد آن می باشد، به گونه ای که هر چه درصد اسید های چرب بیشتر باشد افت روغن در طی فرآیند بیشتر می گردد. روغن کلزای مورد استفاده ۱/۳۶٪ اسید چرب آزاد داشت و اسیدیته آن در حدود ۲/۷۲٪ بود. اما پس از فرآیند غشایی مقدار FFA% به طور متوسط به حدود ۰/۸٪ کاهش یافت. یعنی در حدود ۴۰٪ اسیدهای چرب آزاد کاهش پیدا کرد.

برای پیدا کردن شرایط مناسب فرآیند عملیاتی UF جهت حذف اسیدهای چرب، درصد دفع محاسبه شد. همان طور که در شکل های (۱۳) و (۱۴) مشاهده می شود با افزایش دمای عملیات از ۳۰ به ۴۰°C درصد دفع افزایش یافته و با رسیدن به دمای ۵۰°C کاهش می یابد. با افزایش زمان و فشار نیز درصد دفع بیشتر شده است که شاید دلیل آن به دام افتادن بیشتر اسیدهای چرب در میسل های فسفولیپیدی باشد. با این حال برای پیدا کردن شرایط بهینه فرآیند آزمون فاکتوریل انجام گرفت. نتایج آزمون فاکتوریل نشان داد که مناسب ترین شرایط عملیاتی برای رسیدن به شار مناسب و خصوصیات مطلوب با استفاده از غشاء ۲۰ PSA کیلودالتونی، دما ۴۰°C و فشار ۲ بار است. مدت زمان فرآیند نیز ۱۵ دقیقه مناسب می باشد و شار مناسبی برای حذف ناخالصی ها در این زمان فرآیند به دست می آید اما برای صنعتی شدن زمان عملیات و شار اندک می باشد که نیاز به تحقیقات بیشتری دارد. علت کاهش دفع اسیدهای چرب در دمای ۵۰°C احتمالاً عبور ترجیحی نسبی می باشد که در این دما اسیدهای چرب به میسل متصل نشده و از غشاء عبور می کند.



شکل (۱۳) تاثیر دما و زمان روی درصد دفع FFA در فشار ۱/۵ بار



شکل (۱۴) تاثیر دما و زمان روی درصد دفع FFA در فشار ۲ بار

۴-۵- حفظ رنگ

روغن کلزا دارای رنگ تیره قهوه ای مایل به سبز می باشد. یک نمونه از روغن کلزای مورد آزمایش در شکل (۱۵) آورده شده است. داشتن رنگ تیره و حضور مقادیر بالای رنگدانه کلروفیل باعث می شود که برای تصفیه آن مقادیر بالای خاک رنگبر لازم باشد، لذا

هزینه فرآوری را افزایش می دهد. از سویی دور ریزی خاک رنگبر مصرفی مشکلات زیست محیطی خاص خود را دارد. میزان رنگ روغن کلزای خام $8.1R+85Y+5.2B$ است که با اضافه شدن حلال به روغن، رنگ به ظاهر کاهش نشان می دهد و میزان رنگ میسلا $7.6R+74Y+3.5B$ می باشد. نمونه میسلاهای روغن کلزا نیز در شکل (۱۶) نشان داده شده است.

با انجام فرآیند غشایی میزان رنگ روغن کلزا به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافت، اما شرایط عملیاتی تاثیر معنی داری در کاهش رنگ نداشته و به عبارتی تاثیر فشار، دما و زمان روی کاهش رنگ محسوس نبود و با انجام آزمون مقایسه بین میانگین ها با آزمون دانکن اختلاف معنی داری بین نمونه های فرآیند شده در شرایط مختلف عملیاتی در سطح معنی دار ۱٪ و ۵٪ به دست نیامد. نمونه میسلاهای روغن کلزا پس از تیمار با غشاء UF در شکل (۱۷) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود تاثیر فشار، دما و زمان روی کاهش رنگ محسوس نمی باشد که احتمالاً به دلیل به دام افتادن مواد رنگی در میسل های فسفولیپیدی می باشد. به هر حال رنگ میسلاهای روغن کلزا پس از فرآیند با UF به $1.1R+22.4Y+0.1B$ کاهش می یابد که در این صورت نیاز به مرحله رنگبری نداشته یا به مقدار بسیار کمی خاک رنگبر احتیاج می باشد.

با توجه به اهمیت حضور کلروفیل در روغن های خام به خصوص روغن کلزا، تغییرات میزان رنگدانه کلروفیل روغن کلزا در طی فرآوری در جدول (۱۴) آورده شده است (Bailey's industrial oil and fat products, 1985). همان طور که مشاهده می شود مقداری کاهش رنگ در طی فرآوری در مراحل صمغ گیری و خنثی سازی صورت می گیرد، اما رنگبری کامل و حذف کامل رنگدانه کلروفیل منوط به انجام فرآیند رنگبری است. در حالی که با به کار گیری غشاء جهت صمغ گیری روغن نیازی به مرحله رنگبری نمی باشد و خنثی سازی نیز به طور نسبی صورت می گیرد. و این از نتایج جالب توجه این تحقیق است.

جدول (۱۴) رنگدانه کلروفیل روغن کلزا در طی فرآوری (ppm)

روغن بعد از عملیات...	کلروفیل a	فتوفتین a	کلروفیل b	پیروفتوتین a	پیروفتوتین b
پرس	۶/۲۷	۴/۴۸	۱/۷۹	۵/۳۷	۰/۶۷
استخراج	۱/۸۸	۳/۳۱	۱/۳۴	۱۶/۵۷	۳/۱۳
پرس و استخراج	۱/۷۹	۵/۵۵	۱/۳۴	۹/۷۶	۱/۴۳
صمغ گیری	۰/۲۷	۷/۱۶	۱/۰۷	۹/۴۰	۱/۸۴
تصفیه قلبای	۰/۲۲	۶/۲۷	۱/۱۲	۹/۱۳	۱/۷۹
رنگبری	-	۰/۵۶	۰/۳۲	۰/۲۱	۰/۲۵

۵- نتیجه گیری

در فرآوری مرسوم روغن ها، به دلیل فرآیند تصفیه چند مرحله ای، مقادیر زیادی انرژی برای گرم کردن و سرد کردن روغن و نیز تامین انرژی برای پمپ ها، سانتریفوژها و سایر تجهیزات مصرف می شود (رضوی و همکاران، ۱۳۸۴). هر چند، پیشرفتهایی در زمینه مهندسی فرآیند و طراحی تجهیزات انجام گرفته است تا روغنی با کیفیت بالا، حداقل افت، و کاهش مصرف انرژی به دست آید، اما اصول اساسی تصفیه روغن نباتی طی ۷۰ سال گذشته تغییر نکرده است و نیاز به یک روش نوین که تحولات فوق را در صنعت روغن نباتی ایجاد نماید، بسیار ضروری احساس می شود.

نتایج آزمایشات این تحقیق نشان داد که با بکار گیری تکنولوژی غشایی حذف ناخالصی ها از روغن مانند فسفولیپیدها و اسید های چرب به خوبی انجام می گیرد و لذا افت روغن به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد، از سویی رنگ روغن به طور محسوسی بهبود یافته و نیاز به خاک رنگبر را به طور قابل ملاحظه ای کاهش می دهد. مشخص شد که درصد دفع فسفولیپیدها در حدود ۹۶٪ و اسیدهای چرب آزاد ۴۰٪ است، اما شار تراوه اندک و به دلیل گرفتگی سریع غشاء، زمان عملیات کوتاه است بنابراین تحت این شرایط شار مطلوبی برای کاربرد در صنعت ندارد.

انجام فرآیند غشایی در دماهای پایین نسبت به روش مرسوم ویژگی دیگری این فن آوری است که حفظ مواد مغذی در آن به خوبی صورت می گیرد. به علاوه همان طور که اشاره شد بیشترین پتانسیل در تکمیل یا جایگزینی این فن آوری در تصفیه روغن های خوراکی می باشد، زیرا که مصرف انرژی به طور قابل توجهی کاهش می یابد. با توجه به این که سرمایه گذاری مورد نیاز برای یک کارخانه تصفیه روغن به روش مرسوم در مقایسه با قیمت بسیار پایین محصول نهایی بسیار بالا است، اما انجام فرآیند غشایی و تلفیق سه مرحله فرآیند شامل: صمغ گیری، خنثی سازی و رنگبری در یک مرحله مجزا باعث می شود تا میزان سرمایه گذاری مورد نیاز کاهش یافته، لذا هزینه سرمایه گذاری اولیه راه اندازی یک خط تصفیه کاهش محسوسی می یابد. هر چند هم اکنون این فرآیندها در صنعت مورد بحث قرار گرفته و به خوبی پایه ریزی شده اند. اما تحقیقات بیشتری می طلبد تا به شار مطلوب و صنعتی دست یابیم. افزون بر این، تنوع کاربردهای غیر غذایی روغن های نباتی، اختراع ها و ابداع های جدیدی را می طلبد و به عنوان یک حقیقت، تصفیه روغن با غشاء مزایای بسیاری نسبت به تکنولوژی مرسوم دارد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از وزارت محترم صنایع و معادن و موسسه مشاوره فرآیندهای غشایی به خاطر حمایت های مالی اجرای این پایان نامه سپاسگذاری می شود.

مراجع و منابع

- 1) رضوی، سید محمد علی؛ رافع، علی و حداد خداپرست، محمد حسین؛. بررسی کاربرد تکنیک های نوین غشایی در فرآوری و پالایش روغن های خوراکی، نخستین سمینار علمی - کاربردی روغن نباتی ایران، مرکز همایش های صدا و سیما. سال ۱۳۸۴.
- 2) Apple, White.T. (1985). Bailey's industrial oil and fat products. John Wiley and sons. Newyork.
- 3) Bhosle, B.M. Subramanian R. (2005) new approaches in deacidification of edible oils—a review. Journal of Food Engineering 69, 481–494.
- 4) Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- 5) Cheryan, M. (2005). Membrane technology in the vegetable oil industry. Membrane Technology Feature. Illinois, USA.
- 6) Cuperus, F. P. & Nijhuis, H. H. (1993). Application of membrane technology to food processing. *Trends food Sci. Technol*, 4, 277-282.
- 7) Garcia, A. Alvarez, S. Riera, F. Alvarez, R. Coca, J. (2005) Water and hexane permeate flux through organic and ceramic membranes effect of pretreatment on hexane permeate flux. Journal of membrane science, article in press.
- 8) Garcia, A. Alvarez, S. Riera, F. Alvarez, R. Coca, J. (2005). Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. Journal of Food Engineering (2005).
- 9) Kaufman, J. & Reubush, R. J. (1990). Oleochemicals- a look at world trends. INFORM, 1, 1034-1048.
- 10) Kim, I. C., Kim, J. H., Lee, K. H., & Tak, T. M. (2002). Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. Journal of Membrane Science, 205, 113–123.
- 11) Koseoglu S.S. & Engelgau, D.E. (1990) Membrane applications and research in the edible oil industry: An assessment, J. Am. Oil Chem. Soc., 67, 239-249.

- 12) Lin, L. Rhee, K.C. Koseoglu S.S. (1997). Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. *Journal of Membrane Science* 134, 101-108.
- 13) Official methods and recommended practices of the American Oil and Chemists' Society, (1997). AOCS Ca5a-40, AOCS Cc13e-92, AOCS Ca 12-55. Champaign, IL.
- 14) Pagliero, C. Mattea, M. Ochoa, N. & Marchese, J. (2005). Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. *Journal of Food Engineering*.
- 15) Patterson, H.B.W. (1992). Bleaching and purifying fats and oils, theory and practice. AOCS press, Illinois. USA.
- 16) Pioch, D., Lagueze, C., Graille, J. Ajana, H. Rouviere, J. (1998). Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. *Industrial crops and products*. 7:83-89.
- 17) Pryde, E. H. & Rothfus, J. A. (1989). Industrial and non food use of vegetable oils. *In oil crops of the world: their breeding and utilization*. Ch. 5. eds. G., Robbelen, R. K. Downey & A. Ashri. McGraw-Hill, publishing company, New York.
- 18) Snape, J.B. & Nakajima, M. (1996). Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, *J. Food Engineering*. 30:1-41.
- 19) Subramanian, R., & Nakajima, N. (1997). Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 74(8), 971-975.