مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران
سال هفتم، ضمیمه شماره ۴، زمستان ۱۳۹۱، صفحات ۴۴-۳۵

کاربرد دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در استخراج و تصفیه‌ی روغن‌های گیاهی

آمنه نعمت الهی[۱]، مرتضی مشایخ[۲]، سارا سهراب وندی[۳]، کیانوش خسروی دارانی[۴]، ایمان برار نژاد باریکی[۵]

۱- کمیته تحقیقات دانشجویان، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و علوم صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۲- استادیار گروه آموزش صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۳- نویسنده مسئول: استادیار گروه تحقیقات صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. sohrabv@sbmu.ac.ir
۴- دانشیار گروه تحقیقات صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی، دانشکده تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۵- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

قیمت بالای حلال‌های آلی، قوانین زیست محیطی و افزایش نیاز به محصولات دارای ارزش افزوده و فراخالص در صنایع غذایی و دارویی، باعث توسعه‌ی تکنولوژی‌های جدید و سالم برای فراوری محصولات غذایی شده است. در سال‌های اخیر، استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به جای روش‌های مرسوم (نظیر استخراج با حلال آلی هگزان و روش فشردن مکانیکی) در استخراج روغن‌ها و مواد دیگر مورد توجه قرار گرفته است، زیرا اطلاعات مربوط به خطرات ایمنی و زیست‌محیطی استفاده از حلال‌های آلی در فراوری غذا در حال افزایش است. مطالعات نشان می‌دهند که احتمال آلودگی فراورده‌ی نهایی با این نوع حلال‌ها وجود دارد. بنابراین، صنعت غذا همواره در جست و جوی فن آوری‌های جدید جداسازی به منظور استفاده از ترکیبات طبیعی با خلوص بالاتر و در نتیجه، تولید محصولات سالم و باکیفیت است. با وجود پیشینه استفاده از سیالات فوق‌بحرانی در بسیاری از تحقیقات، کاربرد تجاری آن پیشرفت اندکی داشته است. این موضوع می‌تواند به دلیل هزینه بالای سرمایه‌گذاری و نیاز به تجهیزات مقاوم به فشار بالا باشد که این هزینه می تواند با گذشت زمان و تولید محصولات باکیفیت جبران شود.

واژگان کلیدی: استخراج، تصفیه، روغن، دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

مقدمه

تحقیقات نشان می‌دهند استخراج روغن‌های نباتی با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی (Supercritical CO_2) به عنوان روش جایگزین فشردن مکانیکی و استخراج مستقیم با حلال پیشنهاد شده است (۱). استخراج با حلال به عنوان یک فرایند صنعتی در اروپا از حدود سال ۱۸۷۰ آغاز شد و در حال حاضر تقریباً تمام کارخانجات روغن‌کشی دنیا از حلال تجاری هگزان برای استخراج استفاده می‌کنند. امروزه به طور گسترده، حلال هگزان در فراوری دانه‌های روغنی مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما به دلایلی نظیر آتش زا بودن، سمیت بالا، کمیاب بودن، قیمت زیاد و افت قابل توجه آن در طول فرایند و نیز تجزیه ترکیبات حساس به حرارت در مرحله حلال زدایی و هزینه بالای این مرحله، نیاز به روش‌های ایمن و جدید مانند استخراج با سیال فوق بحرانی (Supercritical Fluid Extraction) الزامی است (۳، ۲). دی اکسید کربن فوق بحرانی به دلیل مزایایی مانند غیر سمی و غیر اشتعال زا بودن، قیمت پایین، دسترسی آسان، پایداری شیمیایی بالا، عدم واکنش با نمونه و جداسازی آسان از نمونه، مورد توجه قرار گرفته است. نیز نشان داده شده است دی اکسید کربن به دلیل غیر قطبی بودن، ترکیبات غیرقطبی مانند روغن‌ها را به خوبی در خود حل می‌کند. عدم انحلال ترکیبات قطبی مانند فسفولیپیدها در دی اکسید کربن، سبب حذف مراحل بعدی "صمغ گیری (Degumming) و تصفیه (Refining) روغن" می‌شود (۴). لذا با توجه به مزایای گفته شده در خصوص سیال فوق بحرانی، این مقاله به کاربردهای این نوع سیال در صنعت روغن می‌پردازد.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]

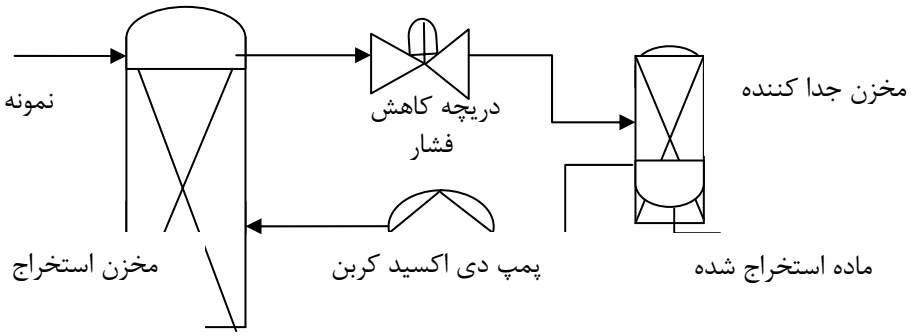
سیال فوق بحرانی

حالت فوق بحرانی برای یک سیال زمانی به دست می‌آید که دما و فشار آن بیشتر از نقطه بحرانی (Critical point) سیال بوده و سیال به واسطه افزایش فشار و دما به ترتیب به مایع و گاز تبدیل نشود (۴-۱). در شرایط پایین تر از نقطه بحرانی، تعادلات مایع-بخار به گونه ای است که بخار در سطح جداکننده دو فاز و مایع در سطح پایین آن قرار می‌گیرد. با افزایش دما و فشار به تدریج چگالی (Density) مایع کاهش و جرم حجمی گاز افزایش می‌یابد. در نقطه بحرانی، چگالی دو حالت مایع و گاز با هم برابر می‌شود و تشخیص سطح جداکننده دو فاز امکان پذیر نیست. نقطه بحرانی بالاترین دما و فشاری است که سیال می‌تواند در یک زمان در دو فاز مایع و گاز وجود داشته باشد و در بالاتر از این نقطه، سیال به شکل گاز یا مایع وجود ندارد. این فاز از نظر قدرت حلالیت و چگالی مشابه مایعات و از نظر خصوصیات انتقالی شبیه گازها است به طوری که گرانروی (Viscosity) پایین سیال فوق بحرانی و قدرت نفوذ بالای آن، سبب بروز خصوصیات انتقال جرم بهتر این سیال در مقایسه با حلال‌های رایج می‌شود. در نتیجه، سرعت استخراج و جداسازی به طور قابل ملاحظه سریع تر از حالتی است که فرایند استخراج به طور معمول صورت می‌گیرد (۵). انتخاب حلال مهم ترین موضوع در طراحی یک فرایند استخراج فوق بحرانی است. حلال هایی که به عنوان سیال فوق بحرانی به کار می‌روند باید دارای ویژگی هایی نظیر حلالیت خوب، بی اثر بودن بر فرآورده ها، جداسازی آسان از نمونه، ارزان بودن و فشار بحرانی پایین باشند. علاوه بر شرایط یاد شده، سازگاری با محیط زیست از نکات مورد توجه در انتخاب یک سیال فوق بحرانی به شمار می آید که در این میان دی اکسید کربن بسیار مورد توجه است زیرا این ماده دارای نقطه بحرانی پایین (دمای ۳۱.۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷۳.۸ بار)، ارزان قیمت، پایدار، غیر قابل اشتعال بوده و از نظر زیست محیطی نیز قابل پذیرش است و می‌تواند به آسانی به سیستم برگردانده شود (۶). برای استخراج ترکیبات غیر قطبی و قطبی به ترتیب می‌توان از دی اکسید کربن و حلال‌های کمکی مانند متانول استفاده کرد (۱،۷). تحقیقات نشان می‌دهند نقش اصلی حلال کمکی در فرایند استخراج فوق بحرانی، افزایش قطبیت سیال فوق بحرانی نظیر دی اکسید کربن است و معمولا هنگامی که جز حل شونده قطبی باشد و قدرت انحلال سیال فوق بحرانی غیر قطبی با تغییر دما و فشار افزایش پیدا نکند مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این حلال‌های کمکی با ایجاد میان‌کنش‌های (Interaction) خاص بر روی ترکیبات مورد نظر قدرت انتخاب پذیری حلال و سرعت استخراج را افزایش می‌دهند (۷).

روش عملیاتی فرایند

مطابق شکل ۱ در مرحله بارگیری (Loading)، نمونه در تماس مستقیم با جریان حلال فوق بحرانی قرار می‌گیرد و مواد قابل حل شدن وارد جریان حلال می‌شوند. شرایط (نوع حلال، فشار و دما) را می‌توان طوری تنظیم کرد که تنها ترکیبات خاصی جدا شوند. پس از استخراج ترکیبات مورد نظر، حلال و ماده استخراج شده از یکدیگر تفکیک می‌گردند. در این مرحله با تغییر جزیی دما یا فشار و یا هر دو که سبب کاهش قدرت حلالیت حلال می‌شود، جزء حل شونده از حلال جدا می‌شود. ترکیبات استخراج شده به صورت قطرات مایع و یا ذرات جامد، متراکم (Condense) می‌گردند، که نوع تراکم به دما و فشار در مرحله جداسازی (Separation) بستگی دارد. سپس حلال دوباره به شرایط فوق بحرانی می رسد و مجددا وارد چرخه می‌شود. مقدار حلال از دست رفته را می‌توان با اضافه کردن حلال تازه جبران کرد (۵، ۴، ۱). شایان ذکر است فرایند استخراج می‌تواند به دو صورت غیر مداوم (Batch) و مداوم (Continuous) انجام شود که در هر دو حالت، حلال فوق بحرانی در تماس با نمونه قرار می‌گیرد و می‌تواند ماده مورد نظر را جدا نماید (۳-۱).

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]



شکل ۱. مراحل استخراج با سیال فوق بحرانی (۶).

روش‌های رایج استخراج روغن

به طور رایج دو روش مکانیکی فشرده کردن و استخراج با حلال (Solvent extraction) برای استخراج روغن از دانه‌های روغنی وجود دارد. در روش اول، فشرده کننده‌های حلزونی (Screw press) می‌توانند فشار کافی در حدود ۱۴۰۰۰ پوند بر اینچ مربع ($Ib/inch^2$) برای خروج هر چه بیشتر روغن ایجاد نمایند که در بیش تر دانه‌های روغنی فراوری شده با این روش، روغن باقی مانده در کنجاله حدود ۶-۴٪ است. در روش استخراج روغن با حلال، دانه‌های روغنی در تماس مستقیم با یک حلال آلی (عمدتاً هگزان) قرار می‌گیرند و روغن موجود در کنجاله به کمتر از ۰.۵٪ می‌رسد. لازم به یادآوری است که روغن برخی از دانه‌های روغنی در ابتدا توسط فشرده کننده‌های حلزونی جدا و سپس باقی مانده روغن توسط حلال استخراج می‌شود. دانسته شده است که به دلیل پایین بودن دما در هنگام استخراج روغن با حلال، روغن حاصله بهتر از روغن استخراج شده توسط فشرده کننده‌های حلزونی (استخراج روغن در درجه حرارت بالاتر) است با این حال، حلال می‌تواند مقداری از ناخالصی‌ها (مانند مواد غیر گلیسیریدی) را که در هنگام فشرده کردن با روغن خارج نمی شود را در خود حل نماید. بنابراین، روغن استخراج شده با حلال دارای ناخالصی بیشتر در مقایسه با روغن استخراج شده با روش مکانیکی است (۱، ۶).

در اوایل دهه‌ی ۷۰، قیمت انرژی به طور غیر قابل پیش بینی افزایش پیدا کرد و این موضوع سبب بروز مشکلات بزرگ در کشورهای صنعتی شد. امروزه توجه به سلامتی، خطرات زیست محیطی، ایمنی مربوط به استفاده از حلال‌های آلی در فراوری غذا و آلودگی احتمالی محصول نهایی با آن‌ها رو به افزایش است. نیز قیمت زیاد حلال‌های آلی و قوانین سخت گیرانه دولتی، نیاز به توسعه ی تکنولوژی‌های سالم و جدید را برای فراوری محصولات غذایی الزامی می‌کند. یکی از فناوری‌های مطرح شده به عنوان جایگزین، استخراج با سیالات فوق بحرانی است (۷، ۸) که دارای مزایایی به شرح زیر است:

- قدرت انتشار (Diffusion) سیالات فوق بحرانی بیش تر از حلال‌های مایع است. بنابراین، آن‌ها بهتر از حلال‌های مایع می‌توانند به داخل مواد جامد متخلخل (Porous) نفوذ کنند و در نتیجه باعث افزایش انتقال جرم و افزایش سرعت استخراج شوند. برای مثال زمان استخراج می‌تواند از چند ساعت در روش معمول "استخراج با حلال" به چند دقیقه در این روش کاهش یابد.

- سیال تازه به طور مداوم در تماس با نمونه قرار می‌گیرد، بنابراین، باعث کامل شدن استخراج روغن می‌شود.

- قدرت حلالیت سیال با تغییر دما و فشار تغییر می‌کند، بنابراین انتخاب پذیری (Selectivity) این روش افزایش پیدا می‌کند.

- مواد استخراج شده محلول در سیال فوق بحرانی می تواند به آسانی با کاهش فشار از حلال جدا شوند، بنابراین باعث حذف فرایندهای تغلیظ (Concentration) نمونه که معمولا زمان بر هستند و اغلب منجر به از دست رفتن مواد فرار می‌شوند، خواهد شد.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]

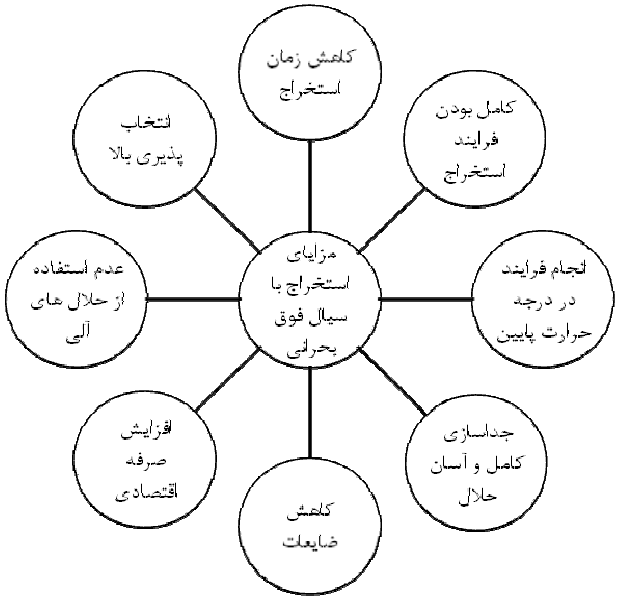
- این روش معمولا در دماهای پایین انجام می‌شود. بنابراین یک روش مناسب برای استخراج ترکیبات حساس به حرارت است.

- در این روش از حلال‌های آلی مضر استفاده نمی شود. البته ممکن است به میزان خیلی کم از حلال کمکی استفاده شود.

- سیال فوق بحرانی پس از اتمام فرایند می‌تواند در محیط آزاد یا پس از عمل آوری (Treatment) دوباره به ابتدای چرخه وارد شود. بنابراین مقدار ضایعات این روش کاهش پیدا می‌کند (۷, ۹, ۱۰). این مزایا به صورت خلاصه در شکل ۲ آورده شده است.

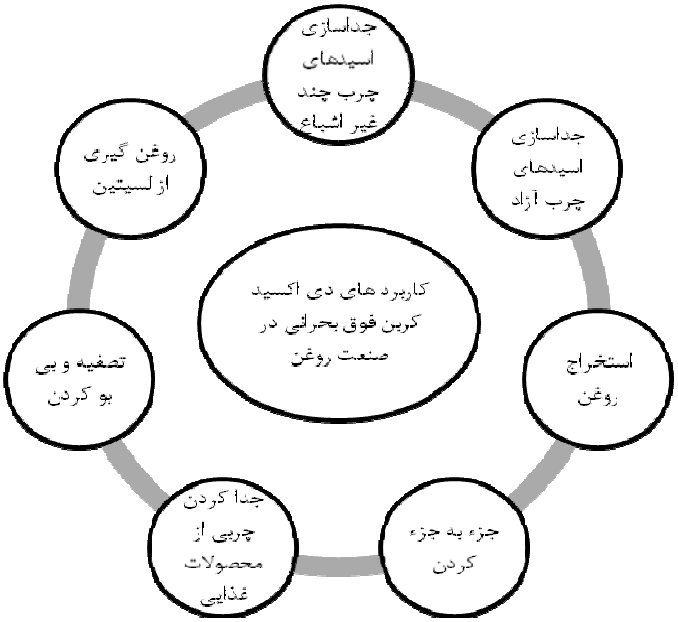
شایان ذکر است با تمام مزایای گفته شده در خصوص سیال فوق بحرانی، این فرآیند دارای معایبی مانند فشار بالای مورد نیاز در فرایند و هزینه‌های سرمایه گذاری زیاد است (۷).

تحقیقات نشان می‌دهند استخراج با استفاده از سیالات فوق بحرانی در صنایع مختلف کاربرد دارد (۱۲، ۱۱) که بیش ترین کاربرد آن در صنایع غذایی و کشاورزی است (۱۳). مهم ترین کاربرد این سیال در صنایع غذایی در ارتباط با استخراج ترکیبات مختلف در صنعت روغن بوده که در مواردی نظیر جداسازی اسیدهای چرب آزاد و غیر اشباع، تصفیه و بی بو کردن (Deodorization)، جز به جز کردن (Fractionation)، گلیسیریدها، استخراج لسیتین و کلسترول زدایی (Decholesterolization) از محصولات غذایی مورد استفاده قرار می گیرد. این کاربردها در شکل ۳ نشان داده شده است. از آن جایی که بیش ترین کاربرد این سیال در استخراج ، تصفیه و بی بوکردن روغن‌ها خلاصه می‌شود، بنابراین به بیان این دو کاربرد به شرح زیر پرداخته می‌شود. در شکل ۴، مهم ترین کاربردها و شرایط عملیاتی سیال فوق بحرانی آورده شده است.

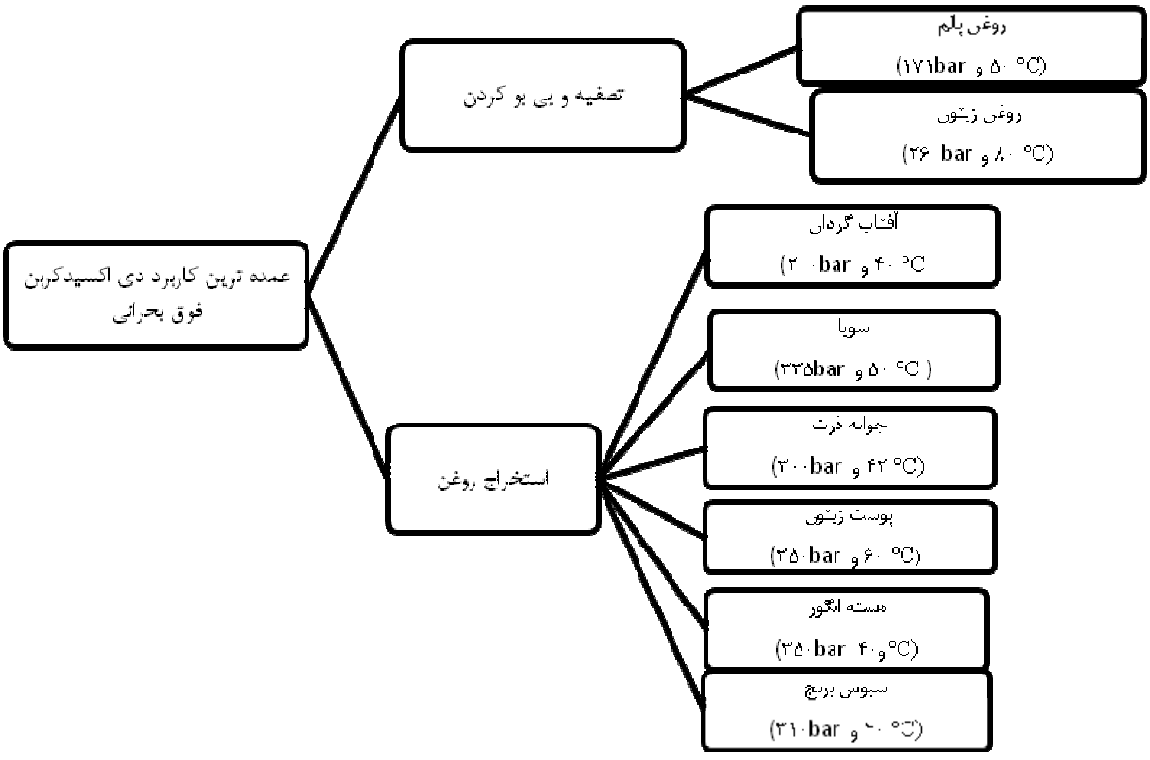


شکل ۲. مزایای استخراج با سیال فوق بحرانی.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]



شکل ۳. انواع کاربردهای دی اکسید کربن در صنعت روغن.



شکل ۴. کاربرد و شرایط عملیاتی استخراج و تصفیه روغن با دی اکسید کربن فوق بحرانی.

تصفیه و بی بو کردن روغن‌های گیاهی

اصولاً تصفیه روغن‌های نباتی خام به منظور حذف اسیدهای چرب آزاد و بوهای نامطبوع انجام می‌شود. این عمل به طور رایج با استفاده از فرایندهای شیمیایی و فیزیکی مانند صمغ گیری، تیمار قلیایی (Alkali treatment) و تقطیر تحت خلا (Vacuumdi stillation) در درجه حرارت بالا انجام می‌پذیرد که این موضوع می‌تواند منجر به تجزیه و از دست رفتن ویتامین‌ها و مواد مغذی روغن شود (۱). اما تحقیقات نشان می‌دهند که با استفاده از فناوری استخراج

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]

کاربرد سیال فوق بحرانی در صنعت روغن

سیالات فوق بحرانی می‌توان میزان اسیدهای چرب آزاد، اسکوالن، استرول‌ها، دی گلیسیریدها، مونوگلیسیریدها و تری گلیسیریدهای خاص و بعضی از کاروتن ها را در روغن‌های گیاهی کاهش داد (۵).

روغن پالم

در یک تحقیق توسط Ooi و همکارانش، تصفیه روغن پالم در یک ستون بسته (Packed column) غیر همسو مداوم (Continuous countercurrent) مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که میزان اسیدهای چرب آزاد در این روش (فشار ۲۴۰ بار و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد) از میزان ۲/۳۵ به ۰/۱۹٪ کاهش یافت. نیز دانسته شد در صورت افزودن مقادیر ۳/۷٪ اتانول در فشار ۲۴۰ بار و ۶/۳٪ اتانول در فشار ۱۷۱ بار، میزان اسیدهای چرب آزاد به ترتیب به کمتر از ۰/۱٪ و ۰/۰۴٪ کاهش یافت. مشاهدات نشان دادند این روش در مقایسه با سایر روش‌های متداول سبب کاهش کاروتن‌های موجود و بنابراین تولید روغن رنگ روشن تر می‌شود (۱۴).

روغن زیتون

متداول آن است که روغن زیتون با استفاده از روش‌های فشردن مکانیکی از میوه زیتون استخراج شود. از آن جایی که روغن استخراج شده (به دلیل میزان زیاد اسید چرب آزاد) دارای بوی نامطلوبی بوده بنابراین عملیات تصفیه ضروری است. در یک تحقیق از دی اکسید کربن فوق بحرانی به منظور بی بو کردن روغن زیتون خام و بهبود ویژگی‌های حسی (Organoleptic) روغن استفاده شد و نتایج نشان دادند که بهترین شرایط برای جداسازی روغن زیتون با این روش، فشار ۲۶۰ بار و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد است، به طوری که میزان اسیدهای چرب آزاد از ۷٪ به ۰/۳۳٪ کاهش یافت (۱۵).

استخراج روغن از دانه‌های روغنی

به دلیل ماهیت غیر قطبی دی اکسید کربن فوق بحرانی دانسته شده است این نوع سیال به منظور استخراج روغن‌های گیاهی مناسب است (۱۷، ۱۶). با این حال از این روش به دلیل هزینه‌های سرمایه گذاری زیاد در مقیاس تجاری کم تر استفاده می‌شود. هر چند که در یک تحقیق توسط Reverchon و Osseo در سال ۱۹۹۴ مشاهده شد هزینه عملیاتی روغن سویای استخراج شده با دو روش سیال فوق بحرانی و حلال هگزان بسیار مشابه یکدیگر است. نتایج این تحقیق نشان دادند که با انتخاب مناسب عوامل موثر بر فرایند می‌توان هزینه‌های عملیاتی روش استخراج با سیال فوق بحرانی را کاهش داد و علیرغم هزینه‌های بالای سرمایه گذاری اولیه، به دلیل بهبود کیفیت روغن و تولید محصولات جانبی با ارزش، سود واحدهای تولیدکننده افزایش یابد (۱۷). نیز گزارش شده است که روغن استخراج شده با روش فوق بحرانی حاوی ترکیبات قطبی کمتری نظیر گلیکولیپیدها و فسفولیپیدها است بنابراین، نیاز به مراحل صمغ گیری و بی بو کردن را برطرف می‌کند (۱۸).

روغن آفتاب گردان

در سال‌های اخیر، تولید جهانی دانه‌های آفتاب گردان در مقایسه با سایر دانه‌های روغنی به طور معناداری افزایش پیدا کرده است. گزارشات نشان می‌دهند که دانه‌های آفتاب گردان حدود ۵۰٪ روغن (غنی از اسید لینولئیک) دارند و نسبت اسیدهای چرب چند غیر اشباع به اسیدهای چرب اشباع آن بسیار بالاست (۱۹). دانسته شده است استخراج این روغن با روش مکانیکی سبب باقی ماندن مقادیر زیاد روغن در کنجاله آن می‌شود. این موضوع در حالی است که استفاده از روش استخراج با هگزان، سبب باقی ماندن هگزان در روغن و تجزیه حرارتی ترکیبات حساس به حرارت مانند ویتامین E در مرحله تبخیر حلال می‌شود. بنابراین فناوری سیال فوق بحرانی به عنوان یک روش جایگزین برای استخراج این روغن مورد توجه قرار گرفته است. در یک تحقیق نشان داده شد که افزودن ۱۰٪ بوتانول به عنوان حلال کمکی در کنار دی اکسیدکربن فوق بحرانی، نسبت به دو حالت استفاده از دی اکسید کربن خالص و افزودن ۱۰٪ اتانول (حلال کمکی) می‌تواند حلالیت روغن را به مقدار قابل توجه ای افزایش دهد. این موضوع در حالی است که میزان فسفولیپیدها در روغن استخراج شده با دی اکسید کربن فوق بحرانی همراه با بوتانول، کمتر از زمانی است که از اتانول استفاده می‌شود؛ زیرا قطبیت مخلوط دی اکسید کربن-اتانول بیشتر از دی اکسید کربن-بوتانول است (۵، ۲۲-۲۰). در مطالعه ای دیگر، اثر اندازه ذرات دانه آفتاب گردان بر استخراج دی اکسیدکربن فوق بحرانی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که مدت زمان استخراج روغن از دانه‌های بزرگ تر به علت کاهش سرعت نفوذ حلال افزایش می‌یابد، بنابراین، با کاهش اندازه ذرات می‌توان بازدهی استخراج روغن را افزایش داد (۱۹).

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]

روغن سویا

مطابق با آمار موجود، بیشترین مصرف روغن جهان به روغن سویا اختصاص دارد به طوری که در جهان بیش از ۲۰ میلیون تن در سال، روغن سویا تولید می‌شود این موضوع در حالی است که تنها در امریکا، بیش از ۷ میلیون تن روغن سویا با مصرف مقادیر زیاد حلال‌های آلی همراه است، بنابراین به دلایل اقتصادی و اجتماعی نیاز به حلال‌های جایگزین برای استخراج آن ضروری به نظر می‌رسد. لذا استخراج با سیال فوق بحرانی به عنوان یک روش جایگزین پیشنهاد شده است (۵). در یک تحقیق، Friedrich و همکارانش استخراج پرک (Flake) های سویا را با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در فشار ۳۳۵ بار و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار دادند (۱۷، ۸). روغن استخراج شده با استفاده از این روش در مقایسه با روش استخراج هگزانی، دارای رنگ روشن تر و میزان آهن و فسفولیپیدهای پایین تر بود که این موضوع سبب کاهش و یا حذف مراحل بعدی اسیدزدایی و صمغ گیری شد. نیز مشاهده شد روغن استخراج شده با دی اکسید کربن فوق بحرانی از نظر پایداری و طعم مشابه روغن تصفیه شده حاصل از استخراج با هگزان است. نتایج نشان دادند که حلالیت روغن سویا در دی اکسید کربن فوق بحرانی به شدت تحت تاثیر دما، فشار و حلال کمکی بود. نیز گزارش شده است پیش فرآیندهایی مانند گرمخانه گذاری، حرارت دهی با مایکروویو و فرآوری با بخار سبب بهبود کیفیت و بازدهی روغن سویا با میزان رطوبت ۱۸-۱۵٪ می‌شود (۷). نتایج به دست آمده از یک تحقیق در خصوص استخراج روغن سویا با استفاده از روش فوق بحرانی نشان داد محتوای رطوبتی سویا اهمیت زیادی در این نوع استخراج دارد، زیرا آب موجود در سویا با استفاده از روش یادشده به شکل یخ در آمده و این موضوع سبب ایجاد یک سد فیزیکی در برابر عبور سیال فوق بحرانی می‌شود (۷).

روغن جوانه ذرت

روغن جوانه ذرت به خاطر میزان اسیدهای چرب چند غیر اشباعی و ارزش تغذیه ای بالا، بسیار ارزشمند است و معمولاً با استفاده از روش‌های مکانیکی و/یا استخراج با حلال هگزان به دست می‌آید. استخراج روغن جوانه ذرت با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، توسط محققین مختلف بررسی شده است. نتایج این تحقیقات نشان دادند روغن به دست آمده با این روش دارای رنگ روشن تر و میزان فسفر کمتری نسبت به روغن استخراج شده با هگزان است. نیز میزان توکوفرول‌های روغن حاصل از این روش ممکن است کمتر یا بیشتر از روغن خام حاصل از استخراج با هگزان باشد. این تحقیقات نشان دادند پروتئین جوانه ذرت حاصل از روش سیال فوق بحرانی، دارای ویژگی‌های تغذیه ای بهتری نسبت به پروتئین چربی گیری شده توسط هگزان است، زیرا بیشتر فسفولیپیدهای آن پس از استخراج در این قسمت باقی می‌مانند. نیز میزان بالاتر لیپیدهای قطبی بر روی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پروتئین جوانه تاثیر گذار است. انحلال روغن جوانه ذرت، در دی اکسید کربن فوق بحرانی بسته به میزان دما، فشار، حلال کمکی و اندازه ذرات متغیر است. به عنوان مثال، استخراج روغن در فشار ۳۰۰ بار و دمای ۴۲ درجه سانتی‌گراد به همراه اتانول (به عنوان حلال کمکی) سبب افزایش بازدهی استخراج روغن در محدوده ۵۰-۴۸٪ می‌شود و روغن به دست آمده دارای رنگ روشن، طعم مطلوب و کیفیت مناسب تر است. لازم به یادآوری است میزان رنگ روغن با تغییر میزان الکل در حلال، از زرد کهربایی تا قرمز روشن تغییر می‌کند و میزان فسفولیپید روغن رابطه مستقیم با میزان الکل موجود در حلال دارد (۲۵-۲۳).

روغن پوست زیتون (Husk olive)

نتایج حاصل از تحقیقات نشان می‌دهند روغن پوست زیتون غنی از اسیدهای چرب تک غیر اشباع بوده و از روغن باقی مانده موجود در میوه زیتون به دست می‌آید. پوست زیتون حاوی ۲۱/۷٪ روغن است و به طور مرسوم با استفاده از هگزان استخراج می‌شود. در یک تحقیق از دی اکسید کربن فوق بحرانی به جای هگزان استفاده شد. در این مطالعه تعیین شد با استفاده از فشار ۳۵۰ بار و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌توان به بیشترین میزان بازدهی(۹۰٪) در کمترین زمان استخراج (۴-۳ ساعت) دست یافت. نیز نتایج نشان دادند محدودیت‌های انتقال جرم در این روش با افزایش دما و یا کاهش اندازه ذرات برطرف می شود (۲۵).

روغن هسته انگور (Grape seed oil)

هسته‌های انگور محصول جانبی صنعت شراب سازی هستند. این فرآورده جانبی ارزشمند، حاوی ۱۵-۸٪ روغن و غنی از اسیدهای چرب لینولئیک و اولئیک و آنتی‌اکسیدان‌ها بوده و استخراج آن با دی اکسید کربن فوق بحرانی به خاطر مزایای زیاد آن مورد توجه قرار گرفته است. دریک مطالعه بازدهی روغن استخراج شده در ۳۵۰ بار و ۴۰ درجه

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]

سانتی‌گراد، به میزان ۶/۹٪ گزارش شد و نتایج آشکار ساختند که میزان اسیدهای چرب آزاد و مواد غیر قابل صابونی آن در مقایسه با استخراج با هگزان به طور معناداری کم تر بود (۲۶، ۲۷). در خصوص مدت زمان استخراج نشان داده شد زمان یاد شده در استخراج با هگزان و دی اکسید کربن فوق بحرانی به ترتیب ۲۰ و ۳ ساعت بود. نیز کیفیت روغن استخراج شده با این روش جدید مشابه روغن تصفیه شده (صمغ زدایی شده، اسیدزدایی و بی بو شده) حاصل از استخراج با هگزان گزارش شد (۲۸).

روغن سبوس برنج (Rice bran oil)

در گزارش به دست آمده از Shen و همکارانش در خصوص اثرات دما، فشار و زمان استخراج روغن سبوس برنج با سیال فوق بحرانی نشان داده شد بیشترین میزان حلالیت این روغن مربوط به فشار ۳۱۰ بار و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد است (۲۹). در مطالعه دیگری در خصوص استخراج روغن سبوس برنج جوشانده شده با سیال فوق بحرانی نشان داده شد میزان استخراج روغن، معادل ۲۶/۲۸٪ بود و استخراج روغن در فشار ۲۰۰ بار و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد سبب بیشترین حلالیت و سهولت در استخراج شد. سایر نتایج به دست آمده در خصوص این نوع استخراج در روغن سبوس برنج به شرح زیر نشان داده شد:

الف. اثر فشار نسبت به دما برروی حلالیت روغن سبوس برنج بیشتر بود.

ب. در فشار ثابت، درصد روغن استخراج شده با افزایش دما تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و سپس کاهش یافت. نیز در درجه حرارت ثابت، درصد روغن استخراج شده با افزایش فشار افزایش پیدا کرد.

پ. در فشار ۲۰۰ بار و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، ۹۳۹/۱۲ میلی گرم توکوفرول در هر ۱۰۰ گرم روغن استخراج شد به طوری که این شرایط، بهترین حالت برای استخراج روغن غنی از توکوفرول و توکوتری انول (Tocotrienol) دانسته شد (۳۰).

سایر دانه‌های روغنی

تحقیقات نشان دادند در صورت کاربرد روش سیال فوق بحرانی در استخراج روغن پنبه دانه، روغن به دست آمده حاوی گوسیپول کمتری در مقایسه با روش‌های مرسوم است. نیز دانسته شد به منظور تصفیه روغن یادشده مواد قلیایی کمتری مورد نیاز است (۸). مطالعات در خصوص روغن سبوس و جوانه گندم استخراج شده با این روش نشان دادند روغن استخراج شده دارای رنگ روشن تر، بوی ملایم تر و مواد قابل صابونی شدن کمتری در مقایسه با روغن استخراج شده با هگزان است (۸).

نتیجه گیری

مشاهدات نشان می‌دهند علیرغم پیشینه استفاده از سیالات فوق بحرانی در بسیاری از تحقیقات، کاربردتجاری آن با پیشرفت کمی مواجه بوده است. این موضوع می‌تواند به دلیل هزینه سرمایه گذاری بالا و نیاز به تجهیزات مقاوم به فشار بالا باشد. با این حال بررسی‌ها نشان می‌دهد با توجه به مقبولیت روش یادشده برای استخراج روغن از دانه‌های روغنی و اثر نوع فرایند بر ترکیب، کیفیت و ماندگاری روغن استخراج شده و همچنین هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی روش‌های مختلف، نیاز به تحقیقات کافی در زمینه توجیهات اقتصادی روش استخراج با سیال فوق بحرانی در مقیاس صنعتی است. چندین تجربه نشان می‌دهد استفاده از استخراج با سیال فوق بحرانی در واحدهای با ظرفیت بالا در صورتی که به خوبی طراحی و اجرا شوند می‌توانند سبب کاهش هزینه‌های تمام شده شود. نیز با استفاده از این فناوری می‌توان فرایندهایی را که امکان انجام آن با روش‌های رایج وجود ندارد را اجرا نمود. هرچند سیالات فوق بحرانی همیشه بهترین گزینه برای استخراج نیستند ولی می‌توانند به عنوان جایگزین مناسب در مقایسه با روش‌های سنتی مورد استفاده قرار گیرند.

سپاسگزاری

این مقاله از پایان‌نامه دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی استخراج شده‌است. بدینوسیله از کمیته‌ی تحقیقات دانشجویی به دلیل حمایت های مالی تشکر می‌شود.

References

1. Temelli F, Guc Ustundag O. Supercritical technologies for further processing of edible oils. In: Shahidi F, Bailyes S, editors, Industrial oil and fat products. First ed. vol 6. New York: John Wiley and Sons; 2002: 397-432.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]

2. Mohamed RS, Mansoori GA. The use of Supercritical fluid extraction technology in food processing. London: The World Markets Research Centre 2004. p. 56-64.
3. Martinelli E, Schulz K, Mansoori GA. Supercritical fluid extraction/retrograde condensation with applications in biotechnology. Boca Raton: CRC Press1991. p. 451-478.
4. King JW. Advances in critical fluid technology for food processing. Food Sci Technol 2000; 14(4): 186-191.
5. Mukhopadhyay M. Natural extracts using supercritical carbon dioxide.First ed. Boca Raton: CRS Press; 2000: p. 198-205.
6. Su Z, Zu YG, Fu YJ, Luo M, Liu W, Li J, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of seed oil from yellow horn (Xanthoceras sorbifolia Bunge) and its anti-oxidant activity. Biores Technol 2010; 101: 2537–2544.
7. Sahena F, et al., Application of supercritical CO2 in lipid extraction: A review. J Food Eng 2009; 95: 240–253.
8. Friedrich JP,. Pryde EH. Supercritical CO2 extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products. J Am Oil Chem' Soc 1984; 61(2): 223-228.
9. Norulaini NAN, Setianto WB, Zaidul ISM, Nawi A H, Azizi CYM, Omar AKM. Effects of supercritical carbon dioxide extraction parameters on virgin coconut oil yield and medium-chain triglyceride content. Food Chem 2009; 116(1): 193–197.
10. Herrero M, Cifuentes A, Ibanez E. Sub and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review. Food Chem 2006; 98: 136–148.
11. Khosravi-Darani K. Research activities on supercritical fluid science in food biotechnology. Crit Rev Food Sci Nutr 2009; 49: 1-10.
12. Khosravi Darani K, Mozafari MR. Supercritical fluids technology in bioprocess industries: A review. J Biochem Tech 2009; 2(1): 144-152.
13. Brunner G. Supercritical fluids: Technology and application to food processing. J Food Eng 2005; 67: 21-33.
14. Ooi CK, Bhaskar A, Yener MS, Tuan DQ, Hsu J, Rizvi SSH. Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil. J Am Chem Oil Soc 1996; 73(2): 233.
15. Simoes P, Da Ponte MN, Brunner G. Deacidification of olive oil by supercritical fluid extraction: Phase equilibria and separation experiments in a counter-current packed column. Proceeding of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids; 1994; Strasbourg, France.
16. King JW, Supercritical fluid extraction: Present status and prospects. Grasasy Aceites 2002; 53(1): 8-21.
17. Friedrich JP, List GR, Heakin AJ. Petroleum-free extraction of oil from soybeans with supercritical CO2. J Am Oil Chem Soc 1982; 59(7): 288-291.
18. Reverchon E, Osseo LS. Comparison of processes for the supercritical CO2 extraction of oil from soybean seeds. J Am Oil Chem Soc 1994; 71(9): 1007.
19. Salgın UG, Doker O, Calıml A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO2: Experiments and modeling. J Supercritical Fluids 2006; 38: 326-331.
20. Kiriamiti HK, Rascol E, Marty A, Condoret JS. Extraction rate of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. Chem Eng Process 2002; 41: 711-718.
21. Calvo L, Ramirez AI, Cocero MJ. Effect of the addition of butanol to SC CO2 on the solubility and selectivity of the extraction of sunflower oil. Proceeding of the 5th Meeting on Supercritical Fluids; 1998; Nice, France.
22. Cocero MJ, Calvo L. Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO2 — ethanol mixtures. J Am Oil Chem Soc 1996; 73(11): 1573-1578.
23. Christiansen DD, Friedrich JP. Production of food grade corn germ product by supercritical fluid extraction. US Patent 1985; 4,495,207.
24. Fontan IM, Esquivel MM, Bernardo-Gil MG. Supercritical CO2 extraction of corn germ oil. Proceeding of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids; 1994; Strasbourg, France.
25. Esquivel MM, Fontan IM, Gil MGB. The quality of edible oils extracted by compressed CO2. Proceeding of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids; 1994; Strasbourg, France.
26. Passos CP, Silva RM, Da Silva FA, Silva Coimbra MA, Silva CM. Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed. J Supercritical Fluids 2009; 48 (3): 225–229.
27. Crews C, Hough P, Godward J, Brereton P, Lees M, Guiet S, Winkelmann W. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin. J Agric Food Chem 2006; 54(17): 6261–6265.
28. Fiori L. Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: critical approach and modeling. J Supercritical Fluids 2007; 43(1): 43-54.
29. Shen Z, Palmer MV, Ting SST, Fairclough RJ. Pilot Scale extraction and fractionation of rice bran oil with dense carbon dioxide. J Agric Food Chem 1996; 44: 3033-3039.
30. Sarmento CMP, Ferreira SRS, Hense H. Supercrtical fluid extraction (SFE) of rice bran oil to obtain fractions enriched with tocopherols and tocotrienols. Braz J Chem Eng 2006; 23(2): 243-249.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]

Application of supercritical CO_2 in extraction and refining of vegetable oils

*Nematollahi A[1], Mashayekh M[2], Sohrabvandi S[*3], Khosravi-Darani K[4], Berarnejad Bariki I[5]*

1- *Students` Research Committee, Dept. of Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*

2- *Assistant prof, Dept. of Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*

3- **Corresponding author: Assistant prof (in Research), Dept. of Food Technology Research, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Email: sohrabv@sbmu.ac.ir*

4- *Associate prof (in Research), Dept. of Food Technology Research, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*

5- *M.Sc Students of Food Science and Technology, Dept. of Food Science and Technology, Isfahan Industrial University, Isfahan, Iran.*

Abstract

There is an increasing public awareness of the health, environmental and safety hazards associated with the use of organic solvents in food processing and the possible solvent contamination of the final products. The food industry is always looking for the best separation technology to obtain natural compounds from high purity, healthy products that are of excellent quality. The high cost of organic solvents, increasingly stringent environmental regulations, and new requirements of the medical and food industries for ultra-pure and high added value products have increased the need for the development of new and clean technologies for the processing of food products

Supercritical carbon dioxide (SC–CO2) extraction has attracted considerable attention in recent years as a promising alternative to conventional solvent extraction and mechanical pressing for extracting oils and other materials as it offers a number of advantages, including a lack of solvent residue and better retention of aromatic compounds. This article summarizes some of the advances and the latest developments in the field of supercritical fluid technology focusing on using supercritical carbon dioxide in extraction and refining of vegetable oils.

Keywords: Extraction, Refining, Supercritical CO_2, Vegetable oil

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2024-04-19]