

سید الشہداء علیؑ



دانشکده کشاورزی
گروه علوم و صنایع غذایی
رساله دکترای رشته علوم و صنایع غذایی

امکان استفاده از فن آوری نانو (سامانه میکروامولسیون) برای استخراج روغن از دانه کلزا

نام دانشجو:

محسن رادی

استاد راهنما:

دکتر سلیمان عباسی

اساتید مشاور:

دکتر زهره حمیدی

دکتر محمد حسین عزیزی

مهر ۱۳۹۲

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای محسن رادی رساله ۱۸ واحدی خود را با عنوان: "امکان استفاده از فن آوری نانو (سامانه میکرومولسیون) برای استخراج روغن از دانه کلزا" در تاریخ ۱۳۹۲/۷/۲۸ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری تکنولوژی مواد غذایی پیشنهاد می کنند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیات داوران
	دانشیار	دکتر سلیمان عباسی	۱- استاد راهنمای اصلی
	دانشیار	دکتر زهره حمیدی اصفهانی	۲- استاد مشاور اول
	دانشیار	دکتر محمد حسین عزیزی	۳- استاد مشاور دوم
	استاد	دکتر محمد علی سحری	۴- استاد ناظر
	دانشیار	دکتر محسن برزگر بفرویی	۵- استاد ناظر
	استاد	دکتر سیدمحمدعلی ابراهیم زاده موسوی	۶- استاد ناظر
	استاد	دکتر منوچهر حامدی	۷- استاد ناظر
	دانشیار	دکتر محسن برزگر بفرویی	۸- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوانین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب محسن رادی دانشجوی رشته تکنولوژی مواد غذایی ورودی سال تحصیلی ۸۹-۸۸ مقطع دکتری دانشکده کشاورزی متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا: محسن رادی
تاریخ: ۹۲/۷/۲۸

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی- پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل رساله دکتری نگارنده در رشته تکنولوژی مواد غذایی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر سلیمان عباسی، مشاوره سرکار خانم دکتر زهره حمیدی اصفهانی و مشاوره جناب آقای دکتر محمد حسین عزیزی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

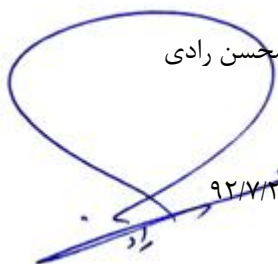
ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب محسن رادی دانشجوی رشته تکنولوژی مواد غذایی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: محسن رادی

تاریخ و امضا: ۹۲/۷/۲۸



تقدیم به

تک ستاره

درخشان

آسمان

هستی ام

همسر مهربانم

و خورشید گرمابخش وجودم

مادر بزرگوارم

و گستره آسمان پهناور زندگیم

پدر گرانقدرم

سپاسگزاری

اکنون که به یاری خداوند متعال این رساله را به پایان رسانیده ام، لازم می دانم که از استاد ارجمند و گرانقدر خود جناب آقای دکتر سلیمان عباسی به خاطر رهنمودهای باارزش، تلاشهای خستگی ناپذیر و دوستی صمیمانه شان در تمامی مراحل انجام این رساله، تشکر و قدردانی نمایم.

چکیده

در این مطالعه، از سامانه‌های میکرومولسیون بر پایه لسیتین به‌عنوان روشی جدید، برای استخراج روغن کلزا استفاده گردید. برای این منظور، ابتدا امکان تشکیل میکرومولسیون با استفاده از سورفاکتانت‌ها و کمک-سورفاکتانت‌های مختلف بررسی شد. آنگاه، سورفاکتانت لسیتین و کمک-سورفاکتانت ۱-پروپانل به‌عنوان بهترین مواد جهت تشکیل میکرومولسیون با آب-روغن کلزا انتخاب گردیدند. سپس، نمودارهای شبه‌سه‌فازی میکرومولسیون‌های روغن کلزا/لسیتین/پروپانل/آب رسم شدند و اثر نسبت لسیتین/پروپانل، غلظت نمک، نوع نمک، pH و دما بر شکل‌گیری آن‌ها ارزیابی شد و نتایج نشان دادند که افزودن نمک، مناطق آب-در-روغن دیاگرام‌های فازی را افزایش داد، درحالی‌که تغییر pH تأثیری بر آن‌ها نداشت. همچنین، سطح زیر نمودار میکرومولسیون تک‌فاز در تمام سامانه‌های میکرومولسیون به‌دست آمده با فرمولاسیون‌های مختلف، با افزایش دما افزایش یافت. نتایج حاصل از تکنیک پراکنش نوری پویا نیز نشان دادند که اندازه ذرات میکرومولسیون‌ها در تمام موارد زیر ۱۰ نانومتر بود. بنا بر نتایج به‌دست آمده، سامانه‌های میکرومولسیون با نسبت لسیتین/پروپانل ۶۷:۳۳ و ۴۰:۶۰ برای استخراج روغن انتخاب گردیدند و از روش سطح پاسخ و روش یک فاکتور در هر زمان برای به‌دست آوردن شرایط بهینه استخراج استفاده گردید. فاکتورهای دما، زمان استخراج، سرعت به‌هم زدن و نسبت حلال:دانه‌کلزا به‌عنوان متغیرهای این طرح‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. روش سطح پاسخ برای مدل کردن تأثیر متغیرها بر شرایط استخراج مناسب نبود و به‌همین دلیل، شرایط استخراج با بررسی هر فاکتور به‌شکل مستقل بهینه‌سازی شد. به‌این‌ترتیب، بیشترین بازده استخراج (۸۲/۶٪) در شرایط دمای ۶۰°C، به مدت ۱ ساعت و نسبت پیش‌مخلوط:دانه‌کلزا ۱:۶ و بدون هم‌زدن به‌دست آمد. همچنین، استخراج روغن در دمای ۳۵°C، به مدت ۰/۵ ساعت، نسبت پیش‌مخلوط:دانه‌کلزا ۱:۶ و بدون هم‌زدن و با بازده استخراج ۶۶/۷٪ امکان‌پذیر بود. پس از آن، روغن کلزای به‌دست آمده در شرایط مختلف استخراج که بیشترین بازده را داشتند، جهت بررسی شاخص‌های کیفی مورد ارزیابی قرار گرفتند. ارزیابی کیفیت روغن‌های استخراج شده با روش میکرومولسیون نشان داد که روغن‌های استخراج شده عدد پراکسید کم‌تر، اسیدیته بالاتر، محتوای پایین فسفر و لسیتین را در مقایسه با روغن‌های استخراج شده با استفاده از هگزان داشتند. در ضمن، آزمون‌های انجام شده بر سامانه‌های پیش‌مخلوط استخراج نشان دادند که این سامانه‌ها قابلیت استفاده مجدد را برای حداقل سه استخراج متوالی دارا می‌باشند. به‌طور کلی با توجه به نتایج پژوهش حاضر، سامانه‌های میکرومولسیون بر پایه لسیتین پتانسیل بسیار خوبی برای استفاده به‌عنوان روشی ایمن برای استخراج روغن دارا می‌باشند.

کلیدواژه‌ها: روغن کلزا، استخراج، میکرومولسیون، لسیتین، بهینه‌سازی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ث	فهرست جدول‌ها.....
ح	فهرست شکل‌ها
۱	۱ کلیات
۱	۱-۱ مقدمه
۴	۲-۱ معرفی میکروامولسیون‌ها
۵	۳-۱ مزایای میکروامولسیون‌ها در مقایسه با امولسیون‌ها
۵	۴-۱ کاربرد میکروامولسیون‌ها
۶	۵-۱ ترمودینامیک میکروامولسیون‌ها
۷	۶-۱ فعالیت سطحی و مواد فعال سطحی
۸	۱-۶-۱ توازن گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز (HLB مناسب)
۹	۲-۶-۱ شکل هندسی مولکول فعال سطحی و خمیدگی لایه سورفاکتانت
۱۳	۳-۶-۱ حلالیت کم در فاز آبی و فاز روغنی
۱۳	۷-۱ ساختار و تشکیل میکروامولسیون‌ها
۱۴	۱-۷-۱ ساختار، نوع و تغییرات یک سامانه میکروامولسیونی
۱۷	۲-۷-۱ سامانه‌های میکروامولسیونی غیر یونی
۱۷	۳-۷-۱ سامانه‌های میکروامولسیونی یونی
۲۰	۴-۷-۱ سامانه‌های میکروامولسیونی مرکب
۲۱	۸-۱ روش‌های تعیین خصوصیات میکروامولسیون‌ها
۲۳	۲ مروری بر پژوهش‌های پیشین
۲۳	۱-۲ کاربردهای محافظتی میکروامولسیون‌ها
۲۹	۲-۲ کاربرد میکروامولسیون‌ها در فرایند استخراج

۲۹	۳-۲ روش‌های جدید استخراج روغن از منابع روغنی
۳۲	۴-۲ اهداف
۳۳	۳ مواد و روش‌ها
۳۳	۱-۳ مواد و تجهیزات مورد استفاده
۳۳	۱-۱-۳ مواد
۳۳	۲-۱-۳ تجهیزات
۳۵	۲-۳ روش‌ها
۳۵	۱-۲-۳ روش خالص‌سازی لسیتین
۳۵	۲-۲-۳ روش تعیین ترکیب مواد لسیتین خالص سازی شده
۳۷	۳-۲-۳ روش تهیه میکروامولسیون و نمودارهای شبه سه فازی
۴۰	۴-۲-۳ روش تعیین نوع میکروامولسیون با اندازه‌گیری گرانی
۴۱	۵-۲-۳ بررسی رفتار رئولوژیک سامانه‌های میکروامولسیونی
۴۲	۶-۲-۳ روش تعیین توزیع اندازه ذرات سامانه‌های میکروامولسیونی
۴۲	۷-۲-۳ استخراج روغن از دانه کلزا
۴۷	۸-۲-۳ بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و کیفی روغن استخراج شده
۵۱	۹-۲-۳ بررسی قابلیت استفاده مجدد پیش‌مخلوط‌های استخراج
۵۳	۱۰-۲-۳ اندازه‌گیری میزان باقی‌مانده لسیتین در کنجاله
۵۳	۱۱-۲-۳ تجزیه و تحلیل‌های آماری
۵۴	۴ یافته‌ها و بحث
۵۴	۱-۴ ترکیب لسیتین خالص سازی شده
	۲-۴ ارزیابی تأثیر عوامل مختلف بر تشکیل میکروامولسیون و نمودارهای شبه سه
۵۷	فازی روغن کلزا
۵۷	۱-۲-۴ تعیین تأثیر نوع سورفاکتانت و کمک-سورفاکتانت

۶۰.....	کلزا و آب
۶۱.....	۳-۲-۴ تأثیر غلظت و نوع نمک
۶۳.....	۴-۲-۴ تأثیر pH
۶۵.....	۵-۲-۴ تأثیر دما
۶۷.....	۶-۲-۴ تعیین نوع میکرومولسیون بر اساس اندازه‌گیری گرانیوی
۷۰.....	۷-۲-۴ بررسی رفتار رئولوژیک سامانه‌های میکرومولسیونی
۷۳.....	۸-۲-۴ توزیع پراکندگی ذرات
۷۵.....	۳-۴ استخراج روغن از دانه کلزا با روش میکرومولسیون
۷۶.....	۱-۳-۴ بهینه‌سازی بازده استخراج با استفاده از طرح سطح پاسخ
۷۷.....	۲-۳-۴ بهینه‌سازی شرایط استخراج با استفاده از طرح یک عامل در هر زمان
۸۵.....	۴-۴ برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و کیفی روغن تولید شده
۹۶.....	۵-۴ بررسی قابلیت استفاده مجدد پیش‌مخلوط‌های استخراج
۹۷.....	۱-۵-۴ تأثیر بر رنگ روغن و سامانه‌های پیش‌مخلوط استخراج
۹۷.....	۲-۵-۴ تأثیر بر گرانیوی ظاهری و رفتار رئولوژیک پیش‌مخلوط‌های استخراج
۱۰۲.....	۳-۵-۴ تأثیر بر محتوای پروتئین وارد شده به پیش‌مخلوط بازیافت شده
۱۰۲.....	۴-۵-۴ تأثیر بر میزان بازیافت پیش‌مخلوط
۱۰۳.....	۵-۵-۴ تأثیر بر بازده استخراج روغن
۱۰۵.....	۶-۴ نتیجه‌گیری
۱۰۷.....	۷-۴ پیشنهادها برای ادامه تحقیق
۱۰۸.....	۵ منابع

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳ کدها و فرمولاسیون‌های مورد استفاده برای هر کد در مورد سامانه‌های میکروامولسیونی آب/لسیتین (۶۷): پروپانل (۳۳)/روغن کلزا مورد استفاده در اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات.	۴۵
جدول ۲-۳ محدوده متغیرهای مستقل در روش سطح پاسخ	۴۸
جدول ۳-۳ طرح ترکیب مرکزی برای ارزیابی اثر دما، سرعت هم‌زدن، نسبت پیش‌مخلوط:دانه‌روغنی و زمان تماس دانه روغنی با پیش‌مخلوط بر بازده استخراج روغن (%). سامانه‌های میکروامولسیونی لسیتین: پروپانل (با نسبت‌های ۶۷:۳۳ و ۶۰:۴۰) تهیه شده توسط نرم‌افزار Design Expert 7.0.	۴۶
جدول ۴-۳ طرح یک عامل در هر زمان برای ارزیابی اثر دما، سرعت هم‌زدن، نسبت پیش‌مخلوط:دانه روغنی و زمان استخراج بر بازده استخراج روغن (%). سامانه‌های میکروامولسیونی لسیتین: پروپانل (با نسبت‌های ۶۷:۳۳ و ۶۰:۴۰).	۴۷
جدول ۵-۳ سامانه‌های میکروامولسیونی انتخاب شده جهت تعیین خصوصیات کیفی روغن استخراج شده.	۴۸
جدول ۱-۴ درصد ترکیبات موجود در لسیتین خالص سازی شده در مقایسه با لسیتین تجاری	۵۴
جدول ۲-۴ مقایسه تأثیر ترکیبی دما، سرعت هم‌زدن، نسبت پیش‌مخلوط:دانه‌کلزا و زمان تماس دانه روغنی با پیش‌مخلوط بر بازده استخراج روغن (%). سامانه‌های میکروامولسیونی لسیتین: پروپانل (با نسبت‌های ۶۷:۳۳ و ۶۰:۴۰) بر اساس روش سطح پاسخ.	۷۸

- جدول ۳-۴** مقایسه تأثیر ترکیبی اثر دما، سرعت هم‌زدن، نسبت پیش‌مخلوط:دانه کلزا و زمان استخراج بر بازده استخراج روغن (%) سامانه‌های میکرومولسیون لسیترین:پروپانل (با نسبت‌های ۶۷:۳۳ و ۴۰:۶۰) بر اساس طرح یک عامل در هر زمان. ۸۰
- جدول ۴-۴** مقایسه تأثیر روش استخراج، دمای استخراج و نسبت لسیترین:پروپانول روی برخی شاخص‌های کیفی روغن استخراج شده از دانه کلزا..... ۸۷
- جدول ۵-۴** تأثیر شرایط مختلف نگهداری (نور و تاریکی)، مدت زمان و دمای نگهداری روی میزان اسیدیته روغن‌های استخراج شده از دانه کلزا توسط سامانه‌های مختلف میکرومولسیون و هگزان..... ۹۰
- جدول ۶-۴** تأثیر شرایط مختلف نگهداری (نور و تاریکی)، مدت زمان و دمای نگهداری روی میزان عدد پراکسید روغن‌های استخراج شده از دانه کلزا توسط سامانه‌های مختلف میکرومولسیون و هگزان..... ۹۱
- جدول ۷-۴** مقایسه میزان انواع توکوفرول‌های موجود در روغن استخراج شده با سامانه میکرومولسیون (نسبت لسیترین:پروپانل ۶۷:۳۳) در دمای 35°C و روغن استخراج شده با هگزان..... ۹۲
- جدول ۸-۴** مقایسه شاخص‌های رنگ روغن‌های استخراج شده با سامانه‌های میکرومولسیون و روش استخراج با هگزان..... ۹۶
- جدول ۹-۴** تأثیر توالی استخراج بر گرانیروی ظاهری سامانه‌های پیش‌مخلوط بازیافت شده در هر توالی استخراج..... ۹۹

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ مقایسه ظاهری یک امولسیون (سمت چپ) و یک میکروامولسیون (سمت راست) (Solans and Kunieda, 1997).....	۵
شکل ۲-۱ الف) رابطه غلظت مواد فعال سطحی با کاهش تنش بین سطحی (Mollet and Grubenmann, 2001) و ب) شمایی از یک مولکول آمفیفیل (Sahin and Sumnu, 2006).....	۸
شکل ۳-۱ الف) نحوه تأثیر دافعه نیروهای آبدوست در قسمت سر مولکول و نیروهای جذب کننده آبگریز در بین سطوح در ایجاد سطح بهینه لایه سورفاکتانتی و ایجاد انحناء مرتبط با شاخص فشردگی؛ ب) تأثیر شاخص فشردگی بحرانی مولکول‌های سورفاکتانت بر شکل‌گیری انواع مختلف ساختارهای بین سطحی (Holmberg et al., 2003).....	۱۱
شکل ۴-۱ تأثیر قطبیت روغن، غلظت الکترولیت و دما بر خمیدگی سطح مشترک آب-روغن (Holmberg et al., 2003).....	۱۲
شکل ۵-۱ تأثیر غلظت سورفاکتانت با خاصیت آب‌گریزی زیاد بر خمیدگی لایه سورفاکتانت بین دو سطح آب و چربی. v_{id} غلظت سورفاکتانت آب‌گریز را نشان می‌دهد (Stubenrauch, 2009).....	۱۲
شکل ۶-۱ مولکول‌های سورفاکتانت با حلالیت کم (تصویر سمت چپ) و با حلالیت زیاد (تصویر سمت راست) در فازهای آبی و روغنی و در بین سطوح (Mollet and Grubenmann, 2001).....	۱۳
شکل ۷-۱ نمایش حالت‌های مختلف وینزور (الف) که در اثر افزایش دما (در مورد سورفاکتانت غیر یونی) یا افزایش غلظت نمک (در مورد سورفاکتانت یونی) در یک سامانه با مقدار مساوی آب و روغن و غلظت کم و ثابت سورفاکتانت بوجود می‌آید و ساختار میکروسکوپی میکروامولسیون در هر حالت (ب) (Holmberg et al., 2003) افزایش دما از چپ به راست.....	۱۶

- شکل ۸-۱** نمودار فازی (سامانه آب/تری اکسی اتیلن اتر/ دکان). غلظت سورفاکتانت ۱۱٪ وزنی و نسبت آب و دکان متغیر است. حالات مختلف وینزور نیز روی نمودار نشان داده شده است. قسمت W_m محلول میسلی سورفاکتانت در آب و Om محلول میسلی معکوس سورفاکتانت در روغن می باشد (Solans and Kunieda, 1997). ۱۸
- شکل ۹-۱** نمودار فازی (آب/تترا اکسی اتیلن/ دودکان) در نسبت ثابت دو فاز (جزء جرمی روغن در آب برابر با ۰/۳) به عنوان تابعی از غلظت سورفاکتانت و دما. حالت های مختلف وینزور در غلظت های مختلف سورفاکتانت و در دماهای مختلف نشان داده شده است. نقطه \tilde{T} دما و \tilde{W}_C غلظتی است که در آن نقطه سامانه میکرومولسیون تک فاز تشکیل می شود (نقطه \tilde{X}). (Solans and Kunieda, 1997). ۱۹
- شکل ۱۰-۱** نمودار فازی یک سامانه میکرومولسیون یونی به عنوان تابعی از دما و غلظت سورفاکتانت (الف). نمودار فازی یک سامانه میکرومولسیون یونی به عنوان تابعی از غلظت نمک و غلظت سورفاکتانت (ب). اعداد ۱، ۲ و ۳ نشان دهنده حالات وینزور در هر ناحیه می باشد (Mollet and Grubenmann, 2001). ۱۹
- شکل ۱۱-۱** نحوه قرار گرفتن مولکول های کمک-سورفاکتانت در بین مولکول های سورفاکتانت در بین سطوح (Fanun, 2009). ۲۰
- شکل ۱-۲** اصول شکل گیری نانوذرات پروتئینی درون میکرومولسیون آب در روغن (Zhang and Zhong, 2010). ۲۷
- شکل ۱-۳** نمودار شبه سه فازی سامانه آب/لسیتین:پروپانل/روغن کلزا و حالت ظاهری سامانه در قسمت های مختلف نمودار (قسمت سفید در نمودار مربوط به میکرومولسیون چندفازی یا عدم تشکیل میکرومولسیون و قسمت های خاکستری مربوط به میکرومولسیون تک فاز می باشد). ۳۸
- شکل ۲-۳** نمودار شبه سه فازی آب/لسیتین:پروپانل/روغن کلزا و خطوط رقیق سازی ۸۰:۲۰، ۹۰:۱۰ و ۹۵:۵ به ترتیب از بالا به پایین. ۴۱
- شکل ۱-۴** نتایج کروماتوگرافی لایه نازک نمونه لسیتین خالص سازی شده (شکل الف و ستون سمت چپ در تصویر) در مقایسه با لسیتین تجاری (شکل ب و خط سمت راست در تصویر) آشکار سازی شده توسط آشکارساز عمومی محلول سولفات مس (II) ۸٪ در محلول اسید فسفریک ۱۰٪. جهت کروماتوگرامها از چپ به راست معادل تصویر از پایین به بالا می باشد. ۵۵

- شکل ۲-۴ تأثیر غلظت نمک کلرید سدیم (الف) و کلرید کلسیم (ب) بر سامانه میکروامولسیون آبی/لسیتین (۶۰):پروپانل (۴۰)/روغن کلزا و روند تغییرات سطح زیر نمودارهای شبه سه‌فازی مربوط به هر نمک (ج) ۶۲
- شکل ۳-۴ تأثیر pH فاز آبی بر شکل (الف) و درصد سطح زیر نمودار میکروامولسیون تک‌فاز سامانه‌های میکروامولسیون آبی/لسیتین (۶۰):پروپانل (۴۰)/روغن کلزا ۶۴
- شکل ۴-۴ تأثیر دما بر شکل (الف-د) و سطح زیر نمودار تک‌فاز (ه) نمودارهای شبه سه‌فازی سامانه‌های میکروامولسیون تشکیل شده در نسبت‌های مختلف لسیتین:پروپانل. (الف) لسیتین:پروپانل (۶۷:۳۳، ب) ۶۰:۴۰، ج) ۵۰:۵۰ و د) ۴۰:۶۰ ۶۶
- شکل ۵-۴ تغییرات گرانشی در مقابل افزایش درصد آب سامانه میکروامولسیون آبی/لسیتین:پروپانل/روغن کلزا در نسبت لسیتین:پروپانل ۶۰:۴۰ در دمای 75°C و در امتداد خطوط رقیق‌سازی ۵:۹۵ (الف) و ۱۰:۹۰ (ب). خطوط نقطه‌چین عمودی مرز ناحیه تغییر فاز میکروامولسیون را نشان می‌دهد. ۶۹
- شکل ۶-۴ تغییرات گرانشی در مقابل افزایش درصد آب سامانه میکروامولسیون آبی/لسیتین:پروپانل/روغن کلزا در نسبت لسیتین:پروپانل ۶۷:۳۳ و در دمای 25°C (الف و ب) و 75°C (ج و د) و در امتداد خطوط رقیق‌سازی ۱۰:۹۰ (الف و ج) و ۲۰:۸۰ (ب و د). خطوط نقطه‌چین عمودی مرز ناحیه تغییر فاز میکروامولسیون را نشان می‌دهد. ۷۰
- شکل ۷-۴ نمایش تأثیر نسبت لسیتین:پروپانل ۶۷:۳۳ (الف و ب) و ۶۰:۴۰ (ج و د) و دماهای مختلف 25°C (الف و ج) و 75°C (ب و د) بر نوع سامانه میکروامولسیون روغن کلزا روی نمودارهای شبه سه‌فازی. مناطق خاکستری روشن نشان‌دهنده میکروامولسیون تک‌فاز آبی در روغن و مناطق با رنگ خاکستری تیره نشان‌دهنده میکروامولسیون تک‌فاز دوپوسته می‌باشند. ... ۷۱
- شکل ۸-۴ رفتار رئولوژیک دو سامانه میکروامولسیون آبی/لسیتین (۶۷):پروپانل (۳۳)/روغن کلزا با فرمولاسیون ۵۰٪ وزنی لسیتین:پروپانل، ۱۰٪ آب و ۴۰٪ روغن (.....) یا ۱۰٪ روغن و ۴۰٪ آب (" - ") در دمای 75°C ۷۲
- شکل ۹-۴ نمودار سه‌فازی مربوط به سامانه میکروامولسیون آبی/لسیتین (۶۷):پروپانل (۳۳)/روغن کلزا در دمای 25°C که خطوط رقیق‌سازی ۱۰:۹۰ و ۲۵:۷۵ و نقاط مربوط به فرمولاسیون سامانه‌های میکروامولسیون روی آن مشخص شده‌اند. همچنین توزیع اندازه ذرات مربوط به نقاط فرمولاسیون مذکور در نمودارهای a-f نشان داده شده‌اند. ۷۳

- شکل ۱۰-۴** توصیف دلیل انتخاب نسبت‌های لسیتین:پروپانل/آب مورد استفاده در فرمولاسیون پیش‌مخلوط، از طریق مقایسه نمودارهای سه‌فازی سامانه‌های میکرومولسیونی تشکیل شده در دماهای ۲۵ و ۸۵°C، برای نسبت‌های لسیتین:پروپانل (الف) ۶۷:۳۳، (ب) ۶۰:۴۰، (ج) ۵۰:۵۰ و (د) ۴۰:۶۰. فلش‌های مشخص شده در نمودارهای الف و د میزان تغییر انحلال‌پذیری روغن کلزا در دو سامانه میکرومولسیونی مذکور در اثر تغییر دما، و همچنین محل انتخاب نسبت لسیتین:پروپانل/آب مورد استفاده در فرمولاسیون پیش‌مخلوط را بر روی نمودارها نشان می‌دهند. ۸۳
- شکل ۱۱-۴** کروماتوگرام‌های آنالیز انواع توکوفرول‌های موجود در روغن استخراج شده با سامانه میکرومولسیونی (نسبت لسیتین:پروپانل ۶۷:۳۳) در دمای ۳۵°C (الف) و روغن استخراج شده با هگزان (ب). ۹۲
- شکل ۱۲-۴** تأثیر شرایط مختلف سامانه‌های میکرومولسیونی و توالی‌های مختلف استخراج روی شاخص‌های رنگی L^* (الف)، a^* (ب) و b^* (ج) در مورد روغن استخراج شده. ۹۸
- شکل ۱۳-۴** رفتار رئولوژیک پیش‌مخلوط‌های (نسبت لسیتین:پروپانل ۶۷:۳۳) استخراج بازیافت شده در سه توالی استخراج (استخراج در دمای ۳۵°C). (الف) تنش برشی-سرعت برشی در حالت افزایش و کاهش سرعت برشی (پیکان‌ها جهت شیب سرعت برشی را نشان می‌دهند) و (ب) گرانروی-سرعت برشی. ۱۰۰
- شکل ۱۴-۴** رفتار رئولوژیک پیش‌مخلوط‌های (نسبت لسیتین:پروپانل ۴۰:۶۰) استخراج بازیافت شده در سه توالی استخراج (استخراج در دمای ۳۵°C). (الف) تنش برشی-سرعت برشی در حالت افزایش و کاهش سرعت برشی و (ب) گرانروی-سرعت برشی. ۱۰۱
- شکل ۱۵-۴** تأثیر توالی استخراج بر محتوای پروتئین پیش‌مخلوط‌های استخراج با نسبت لسیتین:پروپانل ۶۷:۳۳ و ۴۰:۶۰ پس از استخراج در دمای ۳۵°C و بازیافت روغن. ۱۰۲
- شکل ۱۶-۴** تأثیر توالی استخراج و نوع سامانه‌های میکرومولسیونی (نسبت لسیتین:پروپانل ۶۷:۳۳ و ۴۰:۶۰ و در دو دمای استخراج ۳۵ و ۵۵°C) بر میزان پیش‌مخلوط بازیافت شده. ۱۰۳
- شکل ۱۷-۴** تأثیر توالی استخراج و نوع سامانه‌های میکرومولسیونی (نسبت لسیتین:پروپانل ۶۷:۳۳ و ۴۰:۶۰ و در دو دمای استخراج ۳۵ و ۵۵°C) بر میزان بازده استخراج روغن. ۱۰۵

فصل اول

کلیات

۱-۱ مقدمه

مطابق آمار و اطلاعات موجود، در سال ۲۰۰۰ میلادی مقدار کل تولید روغن و چربی در دنیا ۱۱۷ میلیون تن بوده است و پیش بینی می‌شود که میزان تولید روغن در سال ۲۰۲۰ بالغ بر ۱۸۵ میلیون تن خواهد بود (Gunstone, 2004). بیشترین مقدار روغن‌های گیاهی از دانه‌های روغنی استخراج می‌شوند که محصول نهایی استخراج روغن از آن‌ها به طور عمده روغن و کنجاله می‌باشد. طبق آمار ارائه شده توسط وزارت کشاورزی آمریکا، روغن کلزا در بین سال‌های ۲۰۰۹-۲۰۰۰ با متوسط تولید ۱۵٪ از تولید جهانی روغن، رتبه سوم و کنجاله آن بعد از سویا رتبه دوم را به خود اختصاص داده است (USDA, 2012).

طی دو دهه گذشته کشت دانه کلزا در سطح جهانی افزایش چشم‌گیری داشته است که این موضوع، این دانه روغنی را به یکی از مهم‌ترین منابع روغن‌های گیاهی تبدیل کرده است. در سال‌های ۲۰۰۴-۲۰۰۱ در حدود ۱۲/۶٪ از کل سطح زیر کشت دانه‌های روغنی جهان به کلزا اختصاص یافته که بعد از سویا در رتبه دوم قرار گرفته است (Gunstone, 2004). در ایران نیز مطابق با آخرین آمار ارائه شده توسط وزارت جهاد کشاورزی، سطح زیر کشت محصولات زراعی صنعتی در سال زراعی ۹۰-۸۹ حدود ۴۷۱ هزار هکتار بوده که کلزا با سهم ۱۸/۲۴٪ (حدود ۸۶ هزار هکتار) در این گروه پس از

پنبه در رتبه دوم جای گرفته است. همچنین، میزان تولید دانه کلزا در کشور حدود ۱۶۴ هزار تن برآورد شده است.

کلزا از خانواده کروسی‌فیریا^۱ و جنس براسیکا^۲ می‌باشد. گونه‌های اصلاح نشده کلزا به‌طور طبیعی دارای درصد بالایی اسید اروسیک (حدود ۰.۴۵٪) و گلوکزاینولات (حدود ۳۰۰-۲۰۰ میکرومول بر گرم) می‌باشند که مصرف خوراکی آن‌ها را برای انسان و دام با مشکل مواجه کرده است؛ اما در گونه‌های اصلاح شده، درصد اسید اروسیک روغن به کمتر از ۰.۲٪ و گلوکزاینولات کنجاله به کمتر از ۳۰ میکرومول بر گرم کاهش یافته است که آن را به یک منبع غذایی مناسب برای استفاده انسان و دام تبدیل ساخته است. تاکنون گونه‌های اصلاح شده مختلفی تولید شده‌اند که از نظر ترکیب اسیدهای چرب تا حدودی با یکدیگر متفاوت می‌باشند. یکی از مهم‌ترین گونه‌های اصلاح شده به «کانولا» معروف است که روغن آن به‌طور عمده شامل اسیدهای چرب اولئیک (حدود ۰.۶۲٪)، لینولئیک (حدود ۰.۲۲٪) و لینولنیک (حدود ۰.۱۰٪) می‌باشد. همچنین، روغن خام کلزا دارای حدود ۰.۲/۵٪ ترکیبات فسفولیپیدی و ۳۸-۴۴٪ روغن (بر پایه رطوبت دانه ۰.۸٪) بوده و استخراج روغن از آن در دو مرحله، ابتدا توسط پرس (که حدود ۰.۶۰٪ روغن در این مرحله استخراج می‌شود)، سپس (استخراج باقی‌مانده روغن) توسط حلال هگزان صورت می‌گیرد (Shahidi, 2005).

امروزه برای استخراج صنعتی روغن از دانه‌های روغنی، به‌طور عمده از دو روش پرس یا استخراج با حلال یا چنان‌که در مورد کلزا نیز ذکر شد از ترکیبی از هر دو روش استفاده می‌شود. هرچند بعضاً استفاده از روش‌های نوین مانند استخراج آبی (Evon et al., 2007) و استخراج آبی با استفاده از سامانه‌های میکروامولسیون غیرخوراکی (Naksuk et al., 2009) نیز به صورت کارهای تحقیقاتی موردی گزارش شده‌اند. بر اساس گزارش‌های موجود، روش استخراج آبی به شکل ساده دارای راندمان استخراج پایینی بوده (حدود ۷۰-۵۰٪) که با کمک آنزیم، شرایط قلیایی و غیره بازده استخراج روغن آن افزایش می‌یابد؛ اما به علت بالا بردن رطوبت کنجاله، از بین رفتن کنجاله (در روش استخراج با

¹ Cruciferae

² Brassica

آنزیم) یا استفاده از شرایط شدید قلیایی (که روی ترکیبات مفید کنجاله تأثیر منفی می‌گذارد) مزیتی نسبت به روش استخراج با پرس معمولی ندارد. در مطالعات محدودی نیز که بر استخراج روغن‌های گیاهی با استفاده از سامانه‌های میکروامولسیون انجام شده است از سورفاکتانت‌های مصنوعی یا غیرخوراکی برای استخراج روغن استفاده شده است (Naksuk *et al.*, 2009; Kadioglu *et al.*, 2011).

اصولاً روش پرس برای استخراج روغن از منابع روغنی با درصد روغن بالا مانند دانه آفتابگردان، کلزا و ... قابل استفاده است. در این روش، عمل استخراج با استفاده از مصرف انرژی مکانیکی زیاد در اکسترودر و در نتیجه‌ی بالا رفتن فشار و دما (در حدود 120°C - 80°C) انجام می‌شود. بازده استخراج این روش در حدود 60% - 80% بوده و اغلب پس از این مرحله از روش استخراج با حلال جهت تکمیل این فرایند و بازیابی روغن باقی‌مانده در کنجاله استفاده می‌شود. صرف انرژی الکتریکی بالا، استهلاک بالای دستگاه‌ها، استفاده از دمای بالا و همچنین ناکافی بودن این روش به تنهایی جهت استخراج روغن از معایب این روش محسوب می‌شوند (Shahidi, 2005; Dufaure *et al.*, 1999).

روش استخراج با حلال اغلب در مورد دانه‌های روغنی با درصد روغن کم مانند روغن سویا (حدود 20%) یا به عنوان فرایند تکمیلی در روش استخراج با پرس به کار می‌رود. این روش نیز دارای معایبی می‌باشد. هگزان یک ترکیب بسیار فرار و قابل اشتعال است، بنابراین، کار با آن به دستگاه‌های گران‌قیمت برای کارکرد مناسب، ایمن و سالم نیاز دارد. در ضمن، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا¹ هگزان را در گروه آلوده‌کننده‌های خطرناک هوا قرار داده است و طبق برآوردهای انجام شده، در فرایند استخراج روغن از دانه سویا، $3/3$ لیتر هگزان به ازای هر تن دانه سویا به محیط وارد می‌شود (EPA, 1995). همچنین در معرض هگزان قرار گرفتن کارکنان در محیط‌های تولید، باعث بروز بیماری‌های عصبی و سایر بیماری‌ها می‌شود (EPA, 2005). بنابراین، با توجه به مسائل مطرح شده و حجم بالای تولید روغن از دانه‌های روغنی، اهمیت بازنگری در روش‌های استخراج روغن و اصلاح آن‌ها

¹ Environmental Protection Agency (EPA)