

## تاثیر دامنه فراصوت پالسی و دما بر بازده، سینتیک و ترمودینامیک استخراج با حلال روغن هسته انگور (رقم سیاه سردشت)

سوسن رئیسی<sup>۱</sup>، محسن اسمعیلی<sup>۲\*</sup> و سید محمدباقر هاشمی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۲۴

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

<sup>۲</sup> استاد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

<sup>۳</sup> استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه فسا

\*مسئول مکاتبه: Email:m.esmaili@urmia.ac.ir

### چکیده

در این مطالعه اثر سه دما (۳۰، ۴۰ و ۵۰°C) و هفت دامنه پالسی فراصوت (۱۰۰٪ و ۷۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰٪) بر بازده، سینتیک و ترمودینامیک استخراج با حلال روغن هسته انگور (رقم سیاه سردشت) بررسی شد. همچنین سینتیک استخراج روغن به عنوان یک مکانیسم درجه دوم مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج، بالاترین بازده استخراج روغن ۱۶٪ در چندین دامنه فراصوت و در دمای ۵۰°C حاصل شد. افزایش دما در همه نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده با اولتراسوند، ظرفیت اشباع ( $C_s$ )، ثابت سرعت ( $k$ ) و سرعت اولیه استخراج ( $h$ ) را افزایش داد. افزایش ظرفیت اشباع و ثابت سرعت در نمونه‌های تیمار شده با فراصوت نسبت به نمونه‌های کنترلی، بیشتر بود و در بیشتر نمونه‌ها نیز، نتیجه مشابهی برای  $h$  حاصل شد. فاکتورهای ترمودینامیکی فرایند استخراج نشان داد که نمونه‌های تیمار شده با فراصوت پالسی، انرژی فعال‌سازی و آنتالپی کمتری نسبت به نمونه شاهد دارند و در مورد فاکتور فراوانی در بیشتر نمونه‌های تیمار شده با فراصوت همین نتایج حاصل شد. اما استخراج با حلال با کمک فراصوت بر آنتروپی بی‌تاثیر بود. استخراج با حلال با کمک فراصوت پالسی سینتیک و بازده استخراج روغن از هسته انگور را افزایش داد اما اثر فراصوت پالسی بر سینتیک بیشتر از بازده بود.

واژگان کلیدی: استخراج با حلال، فراصوت، بازده، سینتیک، هسته انگور

### مقدمه

بطور گسترده‌ای در درمان بسیاری از بیماری‌ها از جمله انواع سرطان‌ها، بیماری‌های قلبی و عروقی، زخم معده، چاقی مفرط، التهابات پوستی و غیره و نیز به عنوان یک نگهدارنده موثر و قوی در مواد غذایی بکار می‌رود (جایاپراکاشا و همکاران ۲۰۰۰). مقادیر بالایی از

براساس آخرین آمار فائو (۲۰۱۲) میزان تولید انگور در کشور ما ۲۱۵۰۰۰۰ تن است که با دارا بودن رتبه نهم، حدود ۳/۲ درصد تولید جهانی را شامل می‌شود. هسته انگور با دارا بودن ترکیبات آنتی‌اکسیدانی بسیار قوی

آمیزی برای استخراج روغن از مواد طبیعی شامل سویا و ریزجلبک‌ها با درجه‌های مختلف از موفقیت، استفاده شده است (پراباکاران و راویندران ۲۰۱۱، رانجان و همکاران ۲۰۱۰، شارما و گاپتا ۲۰۰۴، لاکو-گارسیا و لاکودکاسترو ۲۰۰۴، لی و همکاران ۲۰۰۴ و کراواتو ۲۰۰۴). روش استخراج با حلال با کمک اولتراسوند پالسی می‌تواند فواید زیادی نسبت به روش‌های مرسوم داشته باشد که از آن جمله می‌توان به کوتاه بودن زمان استخراج، بالاتر بودن توان عملیاتی فرایند، افزایش سرعت استخراج (هاشمی و همکاران ۲۰۱۵) و راحت تر بودن آماده‌سازی نمونه (لاتیف ۲۰۱۲) اشاره کرد. تیمار با فراصوت هم چنین نتایج موفقیت آمیزی برای استخراج روغن از واریته‌های زیستی مختلف شامل سویا (لی و همکاران ۲۰۰۴)، آفتابگردان و کلزا (لاکو-گارسیا و لاکو د کاسترو ۲۰۰۴) سیبوس برنج (کراواتو و همکاران ۲۰۰۴) بادام و زردآلو (شارما و گاپتا ۲۰۰۴) داشته است روش‌های فراصوت پالسی در مقایسه با اولتراسوند مداوم ۵۰٪ انرژی را بیشتر ذخیره می‌کند (پان و همکاران ۲۰۱۱).

از آنجا که انگورهای سیاه حاوی قابل توجه مواد آنتی-اکسیدانی از جمله رسوراترول و فلاونوئیدها (چویی و گرین وود ۲۰۰۸) هستند و سرشار از ملاتونین می‌باشند (کولی ۱۹۹۵)، انگور سیاه سردشت به مقایسه بالا در کارخانجات آبمیوه‌گیری ارومیه استفاده می‌شود بنابراین هسته انگور به عنوان ضایعات در این کارخانه-ها تولید می‌شود که به منظور افزایش ارزش افزوده می‌توان با کمک یک سیستم مناسب استخراج و روش‌های مناسب روغن آن‌ها را استخراج کرد از طرفی هسته انگور سیاه سردشت که بعنوان یک رقم صنعتی مهم در صنایع آبمیوه استفاده می‌شود می‌تواند در تولید روغن هسته مورد بررسی قرار گیرد. هدف از این مطالعه بررسی اثر دامنه‌ها و دماهای مختلف فراصوت پالسی بر بازده استخراج روغن هسته انگور سیاه سردشت (*Vitis vinifera cultivar siah Sardasht*)

این آنتی اکسیدان‌های طبیعی مانند توکوفرول‌ها و پلی فنول‌ها در روغن هسته انگور وجود دارد (کیم و همکاران ۲۰۰۸). مقدار آلفا توکوفرول (ویتامین E) در روغن هسته انگور بالاست همچنین روغن هسته انگور در بین روغن‌های گیاهی علاوه بر مقدار بالای اسیدهای چرب غیراشباع، دارای آنتی اکسیدان‌های فراوانی نیز می‌باشد که ارزش تغذیه‌ای آن را چندین برابر می‌نماید (نگرو و همکاران ۲۰۰۳).

استخراج روغن‌های گیاهی نیازمند بهبود پیوسته کیفیت یعنی دارا بودن ترکیبات بسیار با ارزش و مزه بهتر می‌باشد. روش‌های سنتی مانند استخراج روغن با روش سوکسله و تکان دادن در دمای اتاق شامل استفاده از یک حلال آلی برای انتخابگری و انتقال لیپیدها از منابع زیستی است. اگرچه استخراج با حلال رایج است و برای استخراج چندین روغن گیاهی استاندارد‌های صنعتی وجود دارد اما این روش‌ها به زمان طولانی و چندین مرحله آماده‌سازی نمونه قبل از استخراج اصلی نیاز دارند (لاتیف ۲۰۱۲). از این رو چندین روش جدید استخراج برای جایگزینی با روش‌های سنتی پیشنهاد شده است که می‌توان از همیاری آن‌ها در روند استخراج با حلال استفاده کرد که در این میان دو روش مهم و موفقیت آمیز شامل مایکروویو و فراصوت می‌باشد (پراباکاران و راویندران ۲۰۱۱، هالیم و همکاران ۲۰۱۱، لی و همکاران ۲۰۱۰، تران و همکاران ۲۰۰۹، کراواتو و همکاران ۲۰۰۸ و وانگ و ولر ۲۰۰۶، لی ۲۰۰۴). استخراج با حلال با کمک مایکروویو یک روش حرارتی است در حالیکه استخراج با حلال با کمک فراصوت بیشتر یک فرایند مکانیکی می‌باشد. با وجود اینکه استخراج با حلال با کمک مایکروویو استخراج چندین ماده شیمیایی گیاهی را بهبود می‌بخشد (وانگ و ولر ۲۰۰۶) ماهیت این روش برای استخراج زنجیره‌های اسیدهای چرب غیراشباع به علت حساسیت آنها به اکسیداسیون و تخریب نامناسب می‌باشد. از سوی دیگر استخراج با حلال با کمک فراصوت به طور موفقیت

علاوه بر این، درجه حرارت محیط هر ۲۰ دقیقه تحت نظر بود تا اطمینان حاصل شود که هیچ دمای بیش از حدی وجود نداشته باشد. هر آزمایش در سه تکرار انجام شد. پس از استخراج فراصوت، سوسپانسیون نمونه-حلال در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه گذاشته شد؛ سپس قسمت بالایی آن را در یک لوله جداگانه ریخته و باقی مانده را دو بار با ۵ میلی لیتر هگزان شسته شد. حدود ۱۵ میلی لیتر سولفات سدیم ۱۰٪ به محلول جدا شده افزوده شد. به منظور جداسازی بهتر محلول را به مدت ۱۰ دقیقه در  $4000 \times g$  ساتتریفیوژ شد. سپس حلال زدایی با روتاری (Rotavapor، مدل-۲۱۵R) صورت گرفت.

تعیین درصد استخراج روغن ( $Y\%$ ):

با استفاده از فرمول

$$Y(\%) = \frac{m_o}{m_k} \times 100$$

که  $Y$  راندمان استخراج

$m_o$  جرم روغن استخراج شده ( $g$ )

$m_k$  جرم هسته انگور ( $g$ )

پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی

سرعت استخراج از فرمول زیر محاسبه می‌گردد

$$\frac{Ct}{t} = \frac{1}{1/k(Cs)^2} + \frac{1}{t/Cs} \quad [1]$$

که  $k$  ثابت مرتبه دوم استخراج با واحد ( $L/g \min$ )

$Cs$  ظرفیت استخراج ( $g/L$ )

$Ct$  غلظت روغن در محلول در هر زمان ( $g/L$ )

$t$  ( $\min$ )

سرعت اولیه استخراج  $h$  وقتی  $t$  به صفر نزدیک میشود

از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$h = kC_s^2 \quad [2]$$

با بازآرایی معادله ۱، می‌توانیم غلظت روغن در هر زمان

$$C_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{C_s}} \quad [3]$$

را به دست آوریم:

اثر دما بر سرعت استخراج از معادله آرنیوس محاسبه

$$\log k = \log A - \left( \frac{Ea}{2.033RT} \right) \quad [4]$$

که  $k$  ثابت سرعت واکنش ( $h^{-1}$ )

و نیز بررسی سینتیک و ترمودینامیک استخراج روغن آن، می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### هسته انگور و مواد شیمیایی

هسته انگور سیاه سردشت از شرکت پاکدیس ارومیه تهیه شد و پس از جداسازی هسته از تفاله تا رطوبت ۱۲٪ خشک گردید و قبل از انجام آزمایش به وسیله آسیاب خانگی (پارس خزر، مدل بی.جی.۳۱۰ پی) پودر و جهت هم اندازه شدن ذرات از الک با قطر روزنه ۱/۱۸ میلی متر عبور داده شد. هگزان نرمال مورد نیاز در این مطالعه نیز از شرکت مواد شیمیایی مرک خریداری شد.

### روش‌ها

#### تیمار و استخراج روغن

از دستگاه فراصوت (UP400S, 400W, 200-) با پروب تیتانیومی (tip diameter 3 mm) استفاده شد. اثر هفت دامنه (۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰٪) و سه دما (۳۰، ۴۰ و ۵۰°C) مورد بررسی قرار گرفت. دامنه ۰٪ نمونه شاهد است که در آن دستگاه فراصوت خاموش و نمونه - حلال در طول فراوری مخلوط می‌باشد. تیمار با فراصوت به صورت پالس‌های ۱۰ ثانیه‌ای و با ۵ ثانیه زمان استراحت بین هر پالس انجام شد.

پودر هسته انگور و n- هگزان با نسبت ۵: ۱ (وزنی/حجمی) مخلوط شد. تیمار فراصوت با قرار دادن پروب در حدود ۵ سانتی متر بالای سوسپانسیون نمونه- حلال انجام گرفت. برای جلوگیری از تبخیر حلال که در زمان های تیمار طولانی و یا در دامنه‌های بالاتر رخ می‌دهد یک درپوش ضد تبخیر در طول فرایند استخراج با فراصوت، همچنین از یک حمام آب جهت حفظ درجه حرارت متوسط استخراج در ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C استفاده شد.

بازده ۱۶ درصد که در دامنه‌های مختلف دمای  $50^{\circ}\text{C}$  حاصل شد افزایش حدود ۰/۶۶۷ درصدی نسبت به بازده نمونه تیمار نشده، برای همان درجه حرارت داشت. بازده ۱۵/۶۶۶ درصدی در دامنه ۱۰۰٪ و دمای  $40^{\circ}\text{C}$  حاصل شد. افزایش ۱/۳۳۴ درصدی نسبت به نمونه شاهد تیمار نشده در همان دما نشان داد. از نظر معنی‌داری، نمونه‌های کنترلی در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  و دمای  $50^{\circ}\text{C}$  تفاوت معنی‌دار دارند. در نمونه‌های دمای  $30^{\circ}\text{C}$  تنها تفاوت بین نمونه کنترلی و نمونه‌های تیمار شده با فراصوت در دامنه‌های ۷۰ و ۱۰۰٪ معنی‌دار است. به طور کلی نمونه کنترلی دمای  $30^{\circ}\text{C}$  با تمامی نمونه‌های دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و نمونه‌های تیمار شده با فراصوت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  و دامنه ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰٪ تفاوت معنی‌دار دارند. نمونه‌های تیمار شده با فراصوت در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  و دامنه‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰٪ و نمونه‌های دمای  $40^{\circ}\text{C}$  در نمونه کنترلی و نمونه‌های تیمار شده در دامنه ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰٪ با نمونه‌های تیمار شده در دامنه ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰٪ در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  تفاوتشان معنی‌دار است. میتوان نتیجه گرفت که اثر دما در افزایش بازده بیشتر از دامنه فراصوت است.

در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  نمونه شاهد با نمونه‌های تیمار شده در دامنه ۷۰ و ۱۰۰٪ تفاوتشان معنی‌دار است. این افزایش عملکرد در استخراج با حلال با کمک فراصوت پالسی نتیجه کویتاسیون در فراصوت است. هنگامی که امواج فراصوت از میان محیط فرآوری عبور میکند، سیکل‌های انقباض و انبساط متناوب باعث می‌شود که مولکول‌های محیط به ارتعاش درآیند، در چنین فشار پایینی نیروهای بین مولکولی غالب میشوند و گازهای میکروسکوپی در محیط پر شده و حباب ایجاد می‌شود. این حباب‌ها در سیکل‌های فشاری متناوب، منقبض و منبسط شده و انبساط حباب‌ها ادامه می‌یابد تا اینکه در نقطه‌ای روی هم متلاشی می‌شوند. این حالت را کویتاسیون گویند و یک اصل مهم تخریب سلولی در همیاری فراصوت است.

$R$  ثابت مولی گاز ( $8.3143 \text{ J/mol K}$ )

$T$  دمای مطلق ( $K$ )

$E_a$  انرژی فعال سازی ( $\text{kJ/mol}$ )

$A$  فاکتور پیش‌نمایی ( $\text{h}^{-1}$ )

آنتالپی و آنتروپی از طریق معادله مشتق شده از تئوری کمپلکس محاسبه می‌شود:

$$\log\left(\frac{k}{T}\right) = \log\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^{++}}{2.303R}\right) - \left(\frac{\Delta H^{++}}{2.303RT}\right)$$

$k_B$  ثابت بولتزمن ( $1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )  
 $h$  ثابت پلانک ( $6.6260755 \times 10^{-34} \text{ Js}$ )

از شیب و عرض از مبدا خط‌ها آنتالپی  $\Delta H^{++}$  و آنتروپی  $\Delta S^{++}$  محاسبه می‌شود.

#### آنالیز آماری

آنالیز واریانس دو طرفه داده‌ها بر اساس طرح آزمایشی فاکتوریل دو عاملی مورد استفاده قرار گرفت. میانگین دامنه و دما و تفاوت معنی‌دار بین دو گروه با استفاده از آزمون چند دامنه دانکن انجام شد. تمام آنالیزهای آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS (SPSS 22.0; SPSS Inc. Chicago, IL, USA). تفاوت معنی‌داری در  $P < 0.05$  در نظر گرفته شد.

#### نتایج و بحث

##### اثر دامنه فراصوت پالسی و دمای استخراج بر بازده روغن

دامنه فراصوت به طور معنی‌داری بر بازده موثر است. بیشترین بازده روغن‌ها در ۷ دامنه، ۱۶ و ۱۵/۶۶۶ درصد بود. که ۱۶ درصد در دامنه‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰٪ و دمای ۱۵/۶۶۶،  $50^{\circ}\text{C}$  درصد در دامنه ۱۰۰٪ و در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  و همچنین در دامنه‌های ۲۰ و ۷۰٪ و دمای  $50^{\circ}\text{C}$  حاصل شد (شکل ۱).

به طور کلی در دامنه‌های یکسان با افزایش دما بازده افزایش می‌یابد به جز در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  و دامنه ۷۰٪ که نسبت به دو دمای دیگر در همین دما مقدار بازده کمتر است.

که علت آن می‌تواند پایین بودن دامنه باشد. در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  نمونه‌های تیمار شده تفاوتشان معنی دار است. در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ، دامنه  $40\%$ ،  $30\%$  تفاوت معنی دار ندارند. افزایش در سه فاکتور  $K$ ،  $h$  و  $Cs$  سبب افزایش در سرعت استخراج می‌شود و رابطه‌ای با بازده ندارد.

انرژی فعال‌سازی که کمترین مقدار انرژی لازم برای انجام یک واکنش شیمیایی است و وابستگی نزدیک سرعت استخراج روغن به دما را نشان می‌دهد (لابوزا ۱۹۸۴) در نمونه کنترلی نسبت به سایر نمونه‌های تیمار شده با فراصوت بالاتر است و به جز با دامنه  $20\%$  با سایر دامنه‌ها تفاوت معنی‌دار دارد. انرژی فعال سازی نمونه‌های تیمار شده با فراصوت با هم تفاوت معنی‌دار نداشت به جز دامنه  $50\%$  با سایر دامنه‌ها. انرژی فعال سازی بالاتر نشان می‌دهد که یک تغییر دمای کمتر برای القای یک تغییر معین در سرعت واکنش مورد نیاز است. به عبارت دیگر واکنش شیمیایی با انرژی فعال سازی بالا به دما حساس است و واکنش با انرژی فعال سازی پایین به دما حساس نیست. بنابراین وابستگی استخراج روغن به دما در بین نمونه‌های تحت تیمار با فراصوت کاهش می‌یابد (چو ۱۹۹۷). همان‌طور که انرژی فعال سازی کاهش می‌یابد فاکتور فراوانی نیز در نمونه‌های تیمار شده با فراصوت به طور معنی‌داری کمتر از نمونه کنترلی است به جز با نمونه تیمار شده در دامنه  $20\%$  که با کنترل تفاوتش معنی دار نیست. اما نمونه‌های تیمار شده با فراصوت تفاوتشان معنی‌دار نیست.

نتایج آنتالپی و آنتروپی نشان داد که آنتالپی نمونه کنترلی از سایر نمونه‌های تیمار شده با فراصوت بیشتر است. از نظر معنی‌داری نمونه کنترلی با نمونه‌های تیمار شده در دامنه  $30\%$  و  $50\%$  اختلاف دارند. در نمونه‌های تیمار شده با فراصوت نمونه‌های  $30\%$ ،  $50\%$  و  $70\%$  و همچنین نمونه‌های با دامنه  $20\%$  و  $40\%$  نیز اختلافشان معنی‌دار نیست. اما این دودسته با هم اختلافشان معنی‌دار است.

در استفاده از فراصوت پالسی به سوسپانسیون اجازه داده می‌شود که بین پالس‌ها خنک شوند و این روش برای صرفه‌جویی بیشتر انرژی و کنترل دمای سوسپانسیون نسبت به فراصوت مداوم است.

### اثر دامنه فراصوت و دمای استخراج بر سینتیک استخراج و خصوصیات ترمودینامیکی

سینتیک روغن استخراجی از هسته انگور در دماها و دامنه‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج تجربی با استفاده از معادله درجه دوم با رسم  $\frac{t}{C_t}$  در مقابل زمان مور ارزیابی قرار گرفت.

ظرفیت اشباع استخراج  $Cs$ ، ثابت سرعت استخراج  $K$ ، سرعت اولیه استخراج  $h$  و ضریب تبیین  $R^2$  که مطابق با نمودار خطی تعیین شد و در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.  $Cs$  (ظرفیت اشباع) با افزایش سطح دامنه، افزایش می‌یابد. همچنین روند مشابهی برای  $k$  (ثابت سرعت استخراج) و  $h$  (سرعت اولیه استخراج) نیز مشاهده شد. به عنوان مثال وقتی که سطح دامنه از  $40\%$  به  $50\%$  در دمای ثابت  $30^{\circ}\text{C}$ ، افزایش می‌یابد.  $K$  و  $h$  به ترتیب از  $0/00031$  به  $0/00033$  لیتر/گرم دقیقه و از  $0/254751$  به  $0/3233$  گرم/لیتر دقیقه زیاد می‌شود. نتایج همچنین نشان داد که پارامترهای درجه دوم استخراج ( $h$  و  $Cs$ ،  $K$ ) با افزایش دما در نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده با فراصوت افزایش می‌یابد و این تغییرات را می‌توان با معادله آرنیوس توصیف کرد. در  $Cs$  نمونه‌های کنترلی با نمونه‌های تیمار شده با فراصوت تفاوتشان معنی دار است. اما در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ، بین دامنه‌های  $50\%$ ،  $70\%$ ،  $100\%$  و  $40\%$ ،  $70\%$ ،  $100\%$  و دمای  $30^{\circ}\text{C}$  دامنه  $70\%$ ،  $100\%$  تفاوت معنی دار ( $P < 0.05$ ) ندارند.

مقادیر  $K$  بین نمونه‌های کنترلی و تیمار شده در یک دمای ثابت و نمونه‌های تیمار شده با هم تفاوتشان معنی دار است. نتایج  $h$  نشان داد که نمونه‌های کنترلی با نمونه‌های تیمار شده به جز نمونه کنترلی دمای  $40^{\circ}\text{C}$  و دامنه  $20\%$  در همین دما تفاوت معنی‌دار ندارند.

روغن می‌شود، پارامترهای سینتیکی استخراج روغن را افزایش، جنبه‌های ترمودینامیکی فرایند شامل انرژی فعال سازی، فاکتور فراوانی، آنتالپی و آنتروپی را کاهش و میزان توکوفرول و توکوتیرینول‌ها را افزایش می‌دهد (هاشمی و همکاران ۲۰۱۵).

### نتیجه‌گیری کلی

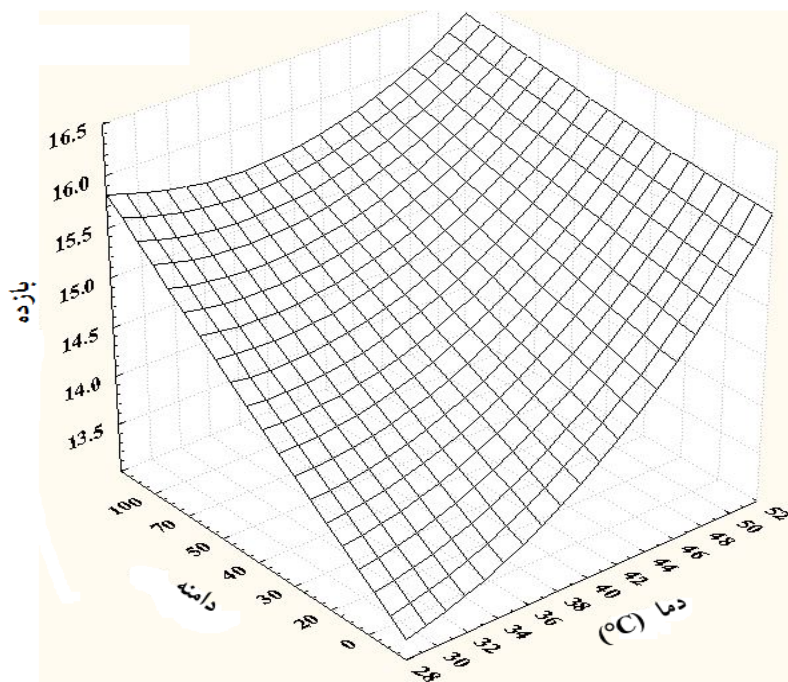
نتایج این پژوهش حاکی از آن است که برخی از دامنه‌های فراصوت به طور معنی‌داری بر بازده استخراج روغن با حلال موثر است. بر اساس نتایج اثر دما در افزایش بازده بیشتر از دامنه فراصوت است. همچنین دما هم در نمونه‌های تیمار شده و هم تیمار نشده سبب افزایش پارامترهای درجه دوم استخراج ( $h$  و  $Cs, K$ ) شد. نتایج این کار تایید کرد که تیمار با فراصوت سبب کاهش انرژی فعال‌سازی و آنتالپی فرایند استخراج روغن هسته انگور با حلال می‌شود.

اما نتایج آنتروپی نشان داد که بین نمونه کنترلی و نمونه‌های تیمار شده با فراصوت اختلاف معنی‌دار وجود ندارد.

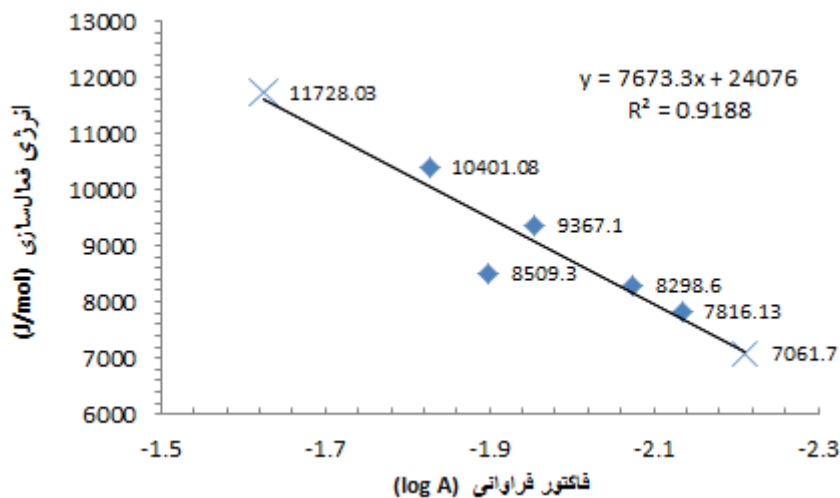
تغییر آنتالپی مثبت نشان می‌دهد که ماهیت استخراج روغن گرماگیر است. مقادیر به دست آمده ( $-۸/۴۰۱$  کیلوژول/مول) در محدوده‌ی رنج گزارش شده توسط ایمنی و آتا (۱۹۹۰) برای استخراج روغن از هندوانه و خربزه با حلال‌های مختلف در دماهای متفاوت است.

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب رابطه بین فاکتور فراوانی انرژی فعال‌سازی و آنتالپی- انرژی فعال‌سازی را نشان می‌دهد که شروع و پایان نمودارها با نماد ضرب نشان داده شده است و دارای ضرایب تبیین  $۰/۹۱۸$  و  $۰/۶۳۸$  می‌باشند. بنابراین با کاهش انرژی فعال‌سازی حساسیت فرایند استخراج به دما کمتر می‌شود.

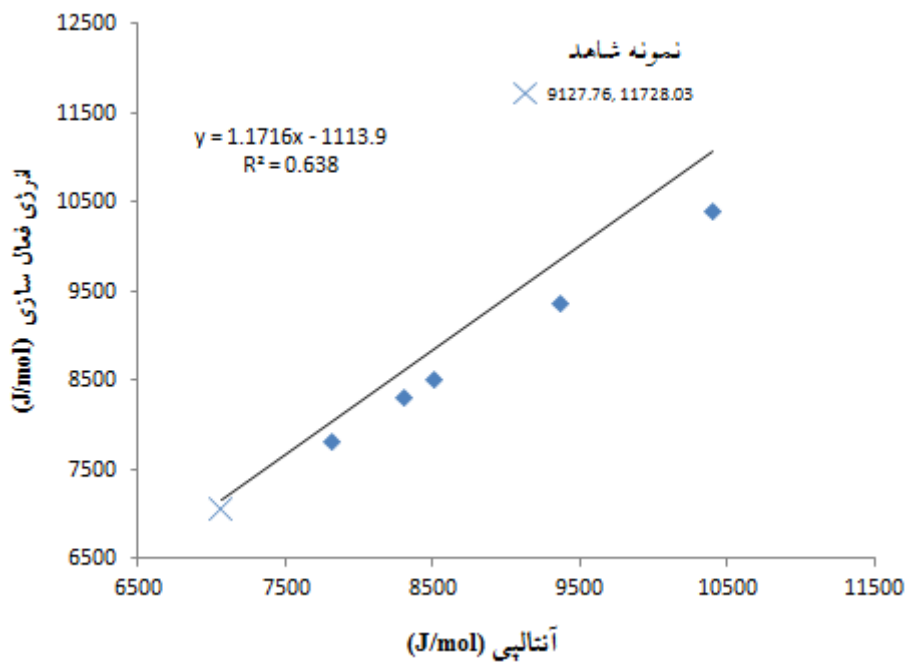
استفاده از استخراج با حلال با کمک فراصوت پالسی برای روغن هسته کولخنگ موجب بهبود استخراج



شکل ۱- بازده روغن هسته انگور در شرایط مختلف استخراج.



شکل ۲\_ رابطه بین فاکتور فراوانی (A) و انرژی فعال‌سازی (Ea) نمونه‌های روغن هسته انگور در دماهای ۳۰، ۴۰، ۵۰ °C



شکل ۳\_ رابطه بین آنتالپی (ΔH<sup>++</sup>) و انرژی فعال‌سازی (Ea) نمونه‌های روغن هسته انگور در دماهای ۳۰، ۴۰، ۵۰ °C

جدول ۱\_ پارامترهای سینتیکی استخراج نمونه‌های روغن هسته انگور

$r^2$	پارامترها				دامنه فراصوت پالسی %	دما °C	نمونه‌ها
	$h$ g/L min	$Cs$ g/L	$K$ L/g min				
۰/۹۸۵	k. / ۱۵۶۸۹۳۳۳۳	j۲۷/۳۳	j. / ۰.۰۰۲۱	.	۳۰	۱	
۰/۹۷۴	i. / ۲.۵۴۴۴	i۲۸/۶۷	i. / ۰.۰۰۲۵	.	۴۰	۲	
۰/۹۸۸	g. / ۲۶۳۳۲۴	h۳۰/۶۸	h. / ۰.۰۰۲۸	.	۵۰	۳	
۰/۹۶۵	j. / ۱۸۸۱۶	i۲۸/۰.۰	i. / ۰.۰۰۲۴	۲.۰	۳۰	۴	
۰/۹۶	i. / ۲۲۱۸۸	h۲۸/۶۷	h. / ۰.۰۰۲۷	۲.۰	۴۰	۵	
۰/۹۹۹	f. / ۳.۴۳۵۱	g۳۱/۳۳	g. / ۰.۰۰۳۱	۲.۰	۵۰	۶	
۰/۹۷۴	i. / ۲۱۱۶۸	h۲۸/۰.۰	h. / ۰.۰۰۲۷	۳.۰	۳۰	۷	
۰/۹۵	g. / ۲۵۸۱۳۳	g۲۹/۳۳	g. / ۰.۰۰۰۳	۳.۰	۴۰	۸	
۰/۹۶۴	d. / ۳۵۸۴	f۳۲/۰.۰	f. / ۰.۰۰۳۵	۳.۰	۵۰	۹	
۰/۹۹	g. / ۲۵۴۷۵۱	g۲۸/۶۷	g. / ۰.۰۰۳۱	۴.۰	۳۰	۱۰	
۰/۹۵۳	f. / ۲۹۲۵۵۱	f۲۹/۳۳	f. / ۰.۰۰۳۴	۴.۰	۴۰	۱۱	
۰/۹۵۸	d. / ۳۸۹۱۲	e۳۲/۰.۰	e. / ۰.۰۰۳۸	۴.۰	۵۰	۱۲	
۰/۹۸۴	f. / ۲۸۳۹۴۷	f۲۹/۳۳	f. / ۰.۰۰۳۳	۵.۰	۳۰	۱۳	
۰/۹۷۵	e. / ۳۳۳	e۳۰/۰.۰	e. / ۰.۰۰۳۷	۵.۰	۴۰	۱۴	
۰/۹۸۴	c. / ۴۴.۳۲	d۳۲/۰.۰	cd. / ۰.۰۰۴۳	۵.۰	۵۰	۱۵	
۰/۹۶۸	e. / ۳۳۸۵۶	e۳۰/۶۷	e. / ۰.۰۰۳۶	۷.۰	۳۰	۱۶	
۰/۹۳۴	d. / ۳۶۹	e۳۰/۰.۰	d. / ۰.۰۰۴۱	۷.۰	۴۰	۱۷	
۰/۹۷۷	b. / ۴۷۱۲۵۳	ed۳۱/۳۳	b. / ۰.۰۰۴۸	۷.۰	۵۰	۱۸	
۰/۹	d. / ۳۷۶۱۷۸	e۳۰/۶۷	d. / ۰.۰۰۰۴	۱۰.۰	۳۰	۱۹	
۰/۹۸۸	c. / ۴۳۱۹۸۲	ed۳۱/۳۳	c. / ۰.۰۰۴۴	۱۰.۰	۴۰	۲۰	
۰/۹۹۹	a. / ۵۴۲۷۲	d۳۲/۰.۰	a. / ۰.۰۰۵۳	۱۰.۰	۵۰	۲۱	

بالانویس‌ها با حروف یکسان در هر ستون در  $P < 0.05$  تفاوت معنی‌دار ندارند.  $K$ : ثابت سرعت استخراج،  $Cs$ : ظرفیت اشباع استخراج،  $h$ : سرعت اولیه استخراج.

جدول ۲\_ پارامترهای ترمودینامیکی نمونه‌های روغن هسته انگور استخراج شده با روش استخراج با حلال باکمک فراصوت

$r^2$	پالسی					دامنه‌ها
	$\Delta S^{++}$	$\Delta H^{++}$	$r^2$	$Ea$ J/mol	$LogA$ $h^{-1}$	
۰/۹۸۱	۲۸۵/۳۴ a	۹۱۲۷/۷۶ab	۰/۹۸۹	a۱۱۷۲۸/۰۳	a_۱/۶۲۵	%۰
۰/۹۹۵	a۲۸۰/۱۳	a۱۰۴۰/۰۸	۰/۹۹۵	ab۱۰۴۰/۰۸	ab_۱/۸۲۸	%۲۰
۰/۹۹۴	a۲۸۶/۰۱	۷۸۱۶/۱۳c	۰/۹۹۴	bc۷۸۱۶/۱۳	b_۲/۱۳۵	%۳۰
۰/۹۹۵	a۲۸۲/۸۳	۹۳۶۷/۱ab	۰/۹۹۵	bc۹۳۶۷/۱	b_۱/۹۵۵	%۴۰
۰/۹۹۲	a۲۸۷/۷۵	۷۰۶۱/۷۱c	۰/۹۹۲	c۷۰۶۱/۷	b_۲/۲۱۲	%۵۰
۰/۹۹۱	a۲۸۷/۷۵	۸۲۹۸/۶۶bc	۰/۹۹۱	bc۸۲۹۸/۶	b_۲/۰۷۵	%۷۰
۰/۹۹۹	a۲۸۲/۰۱	۸۵۰۹/۲۸bc	۰/۹۹۹	bc۸۵۰۹/۳	b_۱/۸۹۹	%۱۰

بالانویس‌ها با حروف یکسان در هر ستون در  $P < 0.05$  تفاوت معنی‌دار ندارند.  $A$ : فاکتور فراوانی،  $Ea$ : انرژی فعال‌سازی،  $\Delta H^{++}$ : آنتالپی،  $S$ : آنتروپی،  $\Delta^{++}$ : آنتروپی

## منابع مورد استفاده

- Cho HY, 1997. Reaction mechanisms and kinetics of antioxidant using Arrhenius equation in soybean oil oxidation. Preventive Nutrition and Food Science 2: 6-10.
- Cowley G, 1995. Melatonin. Newsweek, August 7: 46-48
- Cravotto G, Binello A, Merizzi G and Avogadro M, 2004. Improving solvent-free extraction of policosanol from rice bran by high-intensity ultrasound treatment. European Journal of Lipid Science and Technology 106: 147-151.



- Cravotto G, Boffa L, Mantegna S, Perego P, Avogadro M and Cintas P, 2008. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrasonics Sonochemistry* 15: 898–902.
- Chui MH and Greenwood CE, 2008. Antioxidant vitamins reduce acute meal-induced memory deficits in adults with type 2 diabetes. *Nutrition Research* 28: 423-429.
- Jayaprakasha GK, Singh RP and sakariah KK, 2000. Antioxidant activity of grape seed extract on peroxidation models in vitro. *Food Chemistry* 73: 285-290
- Halim R, Gladman B, Danquah MK and Webley PA, 2011. Oil extraction from microalgae for biodiesel production. *Bioresource Technology* 102: 178-185.
- Hashemi SMB, Michiels J, Asadi Yousefabad SH and Hosseini M. 2015. Kolkhoung (*Pistacia khinjuk*) kernel oil quality is affected by different parameters in pulsed ultrasound-assisted solvent extraction. *Industrial Crops and Products* 70: 28–33.
- Ibemesi JA and Attah JC, 1990. Temperature effects on the extraction of rubber and melon seed oils. *Journal American Oil Chemists Society* 67: 443–445.
- Kim H, Kim SG, Choi Y, Jeong H and Lee J, 2008. Changes in tocopherols, tocotrienols and fatty acid contents in grape seed oils during oxidation. *American oil chemistry* 85: 487-489.
- Labuza TP, 1984. Application of chemical kinetics to deterioration of foods. *Journal. Chemistry Education* 61: 348–358.
- Latheef MB, 2012. Pulsed ultrasound-assisted solvent extraction of oil from soybeans and microalgae. Masters of Science dissertation, McGill University of Montreal, Canada.
- Lee JY, Yoo C, Ahn SY and Oh HM, 2010. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology* 101: S75-S77.
- Li H, Pordesimo L and Weiss J, 2004. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. *Food Research International*. 37: 731-738.
- Li H, Pordesimo L, Weiss J and Wilhelm LR, 2004. Microwave and ultrasound assisted extraction of soybean oil. *American Society of Agricultural Biological Engineers* 47: 1187-1194.
- Luque-García JL and Luque de Castro MD, 2004. Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment: Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography A* 1034: 237-242.
- Negro C, Tommasi L and Miceli A, 2003. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. *Bioresource Technology* 87: 41-44.
- Pan Z, Qu W, Ma H, Atungulu GG and McHugh TH, 2011. Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry* 18: 1249–1257.
- Prabakaran P and Ravindran AD, 2011. A comparative study on effective cell disruption methods for lipid extraction from microalgae. *Letters in Applied Microbiology* 53: 150-154.
- Ranjan A, Patil C and Moholkar VS, 2010. Mechanistic assessment of microalgal lipid extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49: 2979-2985.
- Sharma A and Gupta MN, 2004. Oil extraction from almond, apricot and rice bran by three-phase partitioning after ultrasonication. *European Journal of Lipid Science and Technology* 106: 183-186.
- Tran HL, Hong SJ and Lee CG, 2009. Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from *Botryococcus braunii* LB 572 and *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 14: 187-192.
- Wang L and Weller CL, 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology* 17: 300-312.

## The effect of temperature and amplitude of pulsed ultrasound on yield, kinetics and extraction thermodynamics of solvent extraction of grape (Siah-Sardasht cv.) seed oil

S Raesi<sup>1</sup>, M Esmaili<sup>2\*</sup>, S Mohammad and B Hashemi<sup>3</sup>

Received: May 25, 2016 Accepted: August 14, 2016

<sup>1</sup>MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

<sup>2</sup>Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

<sup>3</sup>Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Fasa University, Fasa, Iran

\*Corresponding author: Email: m.esmaili@urmia.ac.ir

### Abstract

In this study, the effect of three levels of temperature (30, 40, and 50°C) and seven amplitudes of pulsed ultrasound (0, 20, 30, 40, 50, 70 and 100%) on yield, kinetics and extraction thermodynamics of solvent extraction of black grape seed oil (Siah-Sardasht cv.) was evaluated. In addition, the kinetics of oil extraction were studied based on a second order reaction. According to the results, the highest oil yield of 16%, was obtained at several amplitude of pulsed ultrasound and at 50°C. In all treated and untreated samples, the extraction capacity ( $c_s$ ), extraction rate constant ( $k$ ) and initial extraction rate ( $h$ ) were increased by increasing temperature. The increase of  $c_s$  and  $k$  in all treated samples by ultrasound was more than that of control ones and the identical results were found for  $h$  in most treated samples. The thermodynamic factors of the extraction process showed that samples treated by pulsed ultrasound have lower activation energy ( $E_a$ ) and enthalpy ( $\Delta H^{++}$ ) than control, and the same results were observed for frequency factor ( $A$ ) in most treated samples. However, pulsed ultrasound-assisted solvent extraction had no effect on entropy ( $\Delta S^{++}$ ). Pulsed ultrasound-assisted solvent extraction increased kinetics in comparison to yield in the grape seed oil extraction.

**Keywords:** Solvent extraction of oil, Ultrasound, Yield, Kinetics, Grape seed