

ساخت و بررسی عملکرد غشای پلیمری ELVALOY® 4170 جهت جداسازی و تغلیظ اسیدهای چرب امگا-۳

سمانه قاسمیان^۱، رضا عابدینی^{۲*}

۱- دانش آموخته دکتری تکنولوژی مواد غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

* نویسنده مسئول (abedini@nit.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۲۲

چکیده

واژه‌های کلیدی

امگا-۳

دما

غشاء

فشار

گرفتگی

امگا-۳ یکی از اسیدهای است که در ساختمان برخی چربی‌ها وجود داشته و در سلامت انسان نقش ضروری ایفا می‌کند. لذا تحقیق‌های گسترده‌ای به منظور تغلیظ و خالص‌سازی امگا-۳ از روغن ماهی انجام گرفته است. در این پژوهش، به بررسی کارایی فرایند غشایی در تغلیظ اسیدهای چرب امگا-۳ بلندزنجیر موجود در فانوس ماهی که حاوی ۲۵/۲۳ درصد امگا-۳ بوده، پرداخته شده است. به منظور ساخت غشاء، از پلیمر ELVALOY® 4170 استفاده شد و غشاء به روش ترسیب به واسطه غوطه‌وری تهیه شد. ساختار غشای حاصله از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. در فرایند تغلیظ، اثرات ۳ پارامتر شامل دمای فرایند، فشار و نرخ هم‌زدن به روش آماری سطح پاسخ Box-Behnken مورد مطالعه قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی غشاء نشان داد غشای حاصله متشکل از ساختاری متخلخل به همراه یک لایه فوقانی چگال بسیار نازک بوده است. نتایج به دست آمده از آزمون تغلیظ به روش آنالیز واریانس مورد ارزیابی قرار گرفت و نشان داد که در بین پارامترهای مورد بررسی، دما از بیشترین تأثیر در فرایند تغلیظ برخوردار بوده است. علاوه بر این، رفتار گرفتگی غشاها در دور هم‌زدن‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که کمترین گرفتگی در حالت هم‌زدن برابر با ۱۰۰ دور در دقیقه اتفاق افتاد. در بین شرایط مختلف فرایند تغلیظ، بیشترین تغلیظ امگا-۳ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار و شدت هم‌زدن صفر و برابر با ۳۷/۳۲ درصد وزنی بود.

مقدمه

اسیدهای چرب غیراشباع بلندزنجیر یعنی ایکوزاپنتانویئیک اسید (EPA)^۳ و دوکوزاهگزانویئیک اسید (DHA)^۴ می‌باشند. آلفالینولنیک اسید قادر است در بدن سبب سنتز EPA و DHA شود (AOCS, 2009). میزان این تبدیل بسیار کم است و به همین دلیل EPA و DHA به عنوان اسیدهای چرب

اسیدهای چرب امگا-۳ دارای اهمیت زیادی در صنایع غذایی و تغذیه انسان هستند. در طی ۳۰ سال گذشته توجه بسیاری به خواص درمانی و تغذیه‌ای اسیدهای چرب چندغیراشباعی امگا-۳ موجود در روغن ماهی شده است. این اسیدها شامل آلفالینولنیک اسید^۴ و

^۳ Eicosapentaenoic Acid

^۴ Docosahexaenoic Acid

^۱ Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids

^۲ Alpha Linolenic Acid

تغییر در ساختار غشاء هنگام ساخت آن، مورد توجه قرار گرفته است. پلیمرها بسته به آب دوست و آب گریز بودن از کاربردهای مختلفی در صنایع غذایی برخوردار هستند. از این کاربردها می توان به تولید پودر تخم مرغ، افزایش پایداری و شفاف سازی آب میوه ها، جداسازی ژلاتین از کلاژن، جداسازی فسفولیپیدها از روغن و غیره اشاره کرد (Letisse et al., 2006; Juang et al., 2008).

Bhowmick و Krishna Kumar (۱۹۹۶) به بررسی جداسازی اسیدهای چرب آزاد از تری آسید گلیسرول ها به وسیله روش غشایی در روغن بادام زمینی پرداختند. در ابتدا مخلوط تری آسید گلیسرول ها و اسیدهای چرب به وسیله حلال الکل از بادام زمینی استخراج شد، سپس توسط غشاهای استات سلولز، پلی آمید و پلی سولفونی جداسازی شدند. نتایج نشان داد که غشاهای پلی آمیدی دارای انتخاب گری بالاتری در جداسازی اسیدهای چرب در مقایسه با غشاهای استات سلولز و پلی سولفونی هستند و بهترین جداسازی اسیدهای چرب آزاد به میزان ۴۶/۸۲ درصد در نمونه اولیه حاوی ۳۱/۷۱ درصد اسید چرب آزاد انجام گرفت.

Azmi و همکاران (۲۰۱۵) به بررسی حذف اسیدهای چرب آزاد و فسفولیپیدها در روغن پالم با استفاده از غشای پلی وینیل دیان فلوراید (PVDF)^۱ پرداختند. بدین منظور از غشای خالص PVDF در جداسازی اسیدهای چرب آزاد و فسفولیپیدها استفاده شد.

Sotoft و همکاران (۲۰۱۵) با استفاده از ۶ مرحله غشایی به جداسازی ترکیباتی همچون پروتئین ها، اسید آمینه، نمک و استیک اسید از آب نمک اسیدی مورد استفاده در فرایند شور کردن شاه ماهی^۲ پرداختند. در طی این بررسی از غشای میکروفیلتر تجاری (۰/۲ میکرومتر) و ۴ غشای ترافیلت (۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱ کیلودالتون) استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که تأثیرگذارترین مراحل در جداسازی، غشای ۵۰

ضروری در نظر گرفته می شوند (Chen et al., 2007; Hibino et al., 1995).

به دلیل اهمیت تغذیه ای اسیدهای چرب امگا-۳ تحقیق های مختلفی در زمینه خالص سازی و استخراج این ترکیبات از روغن ماهی انجام گرفته است که مهم ترین آنها شامل فراوری های کروماتوگرافی، استفاده از کمپلکس اوره، روش های آنزیمی، تبلور در دماهای پایین، استخراج با سیال فوق بحرانی و فرایندهای تغلیظ مانند تقطیر ساده و تقطیر مولکولی می باشد (Kolanowski & Laufenberg, 2006; Kolanowski et al., 2007).

از مشکلات اصلی روش های یاد شده می توان به مصرف انرژی بالا، کاهش جذب روده ای اسیدهای چرب امگا-۳ در بدن به علت خارج شدن از ساختار طبیعی تری گلیسریدی، استفاده از ترکیبات شیمیایی و حلال های آلی و نیاز به یک مرحله اضافی به منظور جداسازی اسیدهای چرب امگا-۳ پس از تغلیظ اشاره نمود. لذا استفاده از یک روش مناسب که تا حد امکان از بازده قابل قبولی برخوردار بوده و عاری از معایب روش های مرسوم ذکر شده باشد، ضروری به نظر می رسد. روش های جداسازی غشایی به عنوان یکی از گزینه های ویژه در صنعت غذایی می توانند تا حد قابل قبولی در جداسازی این ترکیبات از روغن ماهی مورد استفاده قرار گیرند. کاربرد فناوری جداسازی غشایی نسبت به فرایندهای معمولی و کلاسیک جداسازی، دارای مزیت های فراوانی است که می توان از میان آنها به مصرف انرژی کمتر، انجام شدن آنها در دماهای پایین تر، کم بودن هزینه سرمایه گذاری و عملیاتی، سبک و کم حجم بودن واحد، توانایی جداسازی مواد حساس به دما اشاره کرد. وجود مزایای فوق سبب گسترش استفاده از غشاها در صنایع مختلف جداسازی اعم از شیرین سازی آب، تصفیه پساب، جداسازی گازها و صنایع شده است (Mehrparvar & Rahimpour, 2015; James et al., 2003).

امروزه استفاده از انواع پلیمرها در ساخت غشاها به دلیل ارزان تر بودن، شکل دهی مناسب و آسان و

¹ Polyvinylidene fluoride

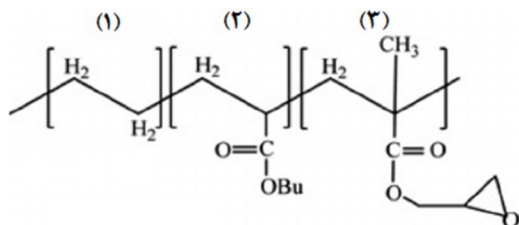
² Herring Fish

پلیمر ELVALOY®4170

پلیمر اتیلن تریپلیمر واکنشی^۲ (RET) که با نام تجاری ELVALOY®4170 شناخته می‌شود با چگالی ۰/۹۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب از شرکت DuPont تهیه شد. خواص و ساختار شیمیایی این پلیمر به ترتیب در جدول (۱) و شکل (۱) نشان داده شده است (Ranjbaran *et al.*, 2015).

جدول ۱ - خواص شیمیایی ELVALOY®4170

مقدار	خاصیت
ناچیز	حلالیت در آب
۰/۹۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب	چگالی
۷۲ درجه سانتی‌گراد	دمای ذوب
۴۳۰ درجه سانتی‌گراد	دمای تبخیر



شکل ۱ - ساختار شیمیایی ELVALOY®4170 متشکل از گروه‌های (۱) پلی‌اتیلن، (۲) متیل‌متا اکریلات و (۳) اپوکسید

ساخت غشاهای پلیمری ELVALOY®4170

برای تهیه غشاء، ابتدا مقدار مشخصی از پلیمر ELVALOY به مدت ۲ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت فرایند پیش‌گرمایش در آن خلأ قرار گرفت تا رطوبت احتمالی آن از بین برود. سپس پلیمر بر مبنای ۱۵ درصد وزنی به حلال تولوئن و در ۳ بازه ۱ ساعته اضافه شد. مواد موردنظر به مدت ۱۲ ساعت و در دمای اتاق مخلوط شدند تا در نهایت یک محلول همگن به دست آمد. پس از آن محلول حاصله به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و به حالت سکون نگاه داشته شد تا از خروج حباب‌هایی که در حین فرایند هم‌زدن تشکیل شده بود اطمینان حاصل گردد. محلول همگن نهایی با استفاده از تیغه و به ضخامت ۳۰۰ میکرومتر

کیلودالتون بوده است.

باتوجه به موارد ذکر شده و به دلیل اهمیت فرایندهای غشایی در صنایع غذایی و به ویژه صنایع روغن خوراکی، در این تحقیق از یک غشای پلیمری که توسط خود محققین ساخته شده است در تغلیظ اسیدهای چرب امگا-۳ استفاده شده است. ساختار غشای متخلخل که به روش جدایش فازی ساخته شده به وسیله عکس برداری میکروسکوپ الکترونی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین از روغن ماهی تجاری برای ارزیابی فرایند تغلیظ توسط غشای پلیمری استفاده شده است. نتایج تغلیظ به طور دقیق مورد ارزیابی قرار گرفته و اثرات گرفتگی غشاء به واسطه عبور روغن ماهی از غشاء بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

روغن ماهی و تعیین ترکیب اسیدهای چرب

روغن ماهی تجاری (فانوس ماهی) از شرکت فرآوری ماهی قشم تهیه شد. به منظور تعیین ترکیب و بازده کلی تغلیظ، نمونه‌ها قبل از تزریق به دستگاه، به روش Metcalfe و همکاران (۱۹۶۶) و با افزودن استاندارد داخلی (C15:0) مشتق‌سازی شدند. دستگاه کروماتوگراف مورد استفاده در این تحقیق (Unicam 4600، ساخت انگلستان) با آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID)^۱ و ستون BPX70 بوده و طول ستون ۳۰ متر، قطر داخلی ستون ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۲ میکرومتر بود. گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان گاز حامل با فشار ۲۰ پوند بر اینچ مربع مورد استفاده قرار گرفت. دمای محل تزریق و آشکارساز به ترتیب ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بود. جداسازی با برنامه‌ریزی دمای ستون انجام شد. دمای اولیه ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه، سپس با نرخ ۲ درجه بر دقیقه به دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و به مدت ۳۵ دقیقه باقی‌ماند. غلظت هر اسید چرب به صورت گرم در ۱۰۰ گرم روغن محاسبه شد.

² Reactive Ethylene Terpolymer (RET)

¹ Flame Ionization Detector

برای هر آزمایش، مخزن روغن از ۳۰ گرم روغن ماهی پر شده و تا زمان جمع‌آوری مقدار قابل‌قبولی از روغن عبوری از غشاء ادامه می‌یافت. مقدار شار روغن عبوری از رابطه (۱) به‌دست می‌آید:

$$\text{رابطه (۱)}$$

$$J_o = Q_o / A\Delta t$$

در رابطه (۱)، Q_o مقدار روغن عبور کرده (L)، A مساحت غشاء (مترمربع) و Δt نیز زمان آزمون تراوایی می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری

به‌منظور بررسی عامل‌های مختلف بر مقدار تغلیظ امگا-۳، ارزیابی آماری مورد استفاده قرار گرفت. دما، فشار و شدت هم‌زدن به‌عنوان عامل‌های مؤثر بر فرایند تغلیظ انتخاب شدند. هریک از عوامل در ۳ سطح در نظر گرفته شد و روش Box-Behnken با ۳ عامل و هریک در ۳ سطح با استفاده از بسته نرم‌افزاری Design Expert نسخه ۸ مورد استفاده قرار گرفت. تعداد آزمایش‌ها در این روش از رابطه (۲) به‌دست می‌آید:

$$\text{رابطه (۲)}$$

$$N = 2k(k - 1) + C_o$$

در رابطه (۲)، k تعداد عوامل و C_o تعداد نقاط مرکزی است. عوامل مؤثر که دما، فشار و شدت هم‌زدن هستند به ترتیب با A، B و C نشان‌دهنده می‌شوند. مقدار کمینه، متوسط و بیشینه هریک از عوامل نیز به ترتیب با اعداد ۱-، صفر و ۱ طبق جدول (۲) معین می‌شوند.

جدول ۲ - عوامل تأثیرگذار بر فرایند تغلیظ و سطوح هریک از آنها

دما (درجه سانتی‌گراد)، A	فشار (بار)، B	نرخ هم‌زدن (دور بر دقیقه)، C
۳۰ (-۱)	۳ (-۱)	۰ (-۱)
۴۰ (۰)	۴ (۰)	۱۰۰ (۰)
۵۰ (۱)	۵ (۱)	۲۰۰ (۱)

روی سطح شیشه‌ای صاف ریخته‌گری شد. لایه ریخته‌گری‌شده به مدت ۲ دقیقه و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آون خلأ قرار گرفت تا با تبخیر سطحی حلال لایه چگال نازک در بالای غشاء تشکیل شود (مرحله خشک). سپس لایه ریخته‌گری‌شده روی شیشه در داخل حمام آب یون‌زدایی‌شده قرار گرفت تا فرایند جدایش فازی که منتج به تشکیل یک لایه متخلخل ضخیم در زیر لایه چگال می‌شود، انجام گیرد (مرحله مرطوب). پس از جدایش فازی اولیه، غشاء شکل‌گرفته به داخل حمام جدید با شرایط مشابه و به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا جدایش فازی به‌طور کامل انجام گیرد. در نهایت غشاء شکل‌گرفته در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون قرار گرفت تا غشاء خشک به‌دست آید.

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)

جهت مشاهده ساختار سطح مقطع غشاء از روش عکس‌برداری SEM با دستگاه CamScan SEM (مدل MV2300، ساخت آمریکا) استفاده شد. نمونه‌ای از غشاء ابتدا به مدت کوتاهی در نیتروژن مایع فرورده شد. پس از ۳ ثانیه نمونه تردشده به‌طوری‌که با یک اشاره و کمترین تنش ممکنه از مقطع عرضی برش خوردند. سپس نمونه برش‌خورده روی پایه‌های استوانه‌ای قرار گرفته و پوشش‌دهی طلا روی آنها انجام گرفت و برای عکس‌برداری آماده شد.

آزمون تراوایی و تغلیظ

سامانه تراوایی ناپیوسته متشکل از یک مخزن روغن و یک غشاء صفحه تخت (با سطح مؤثر 10×18 مترمربع) برای بررسی عملکرد غشاهای مختلف در تغلیظ امگا-۳ به‌کار گرفته شد. تمامی آزمون‌های تراوایی در اتمسفر نیتروژن و فشار خوراک موجود در سامانه از طریق مخزن ازت تأمین شد. سامانه موردنظر روی هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفته و همچنین هریک از آزمون‌های تراوایی در دمای مشخصی انجام گرفت.

^۱ Scanning Electron Microscopy

نتایج و بحث

نتایج تعیین ترکیب روغن فانوس ماهی

بررسی ترکیب روغن فانوس ماهی توسط دستگاه کروماتوگراف گازی مشخص شد که بیانگر طیف گسترده‌ای از اسیدهای چرب در روغن فانوس بوده

است. در جدول (۳) ترکیب کلی اسیدهای چرب ملاحظه می‌شود. همان‌طور که نتایج کروماتوگرافی نشان می‌دهد روغن موردنظر حاوی ۳۲/۶۵ درصد اسید چرب غیراشباع است که از این مقدار ۲۵/۲۳ درصد مربوط به اسیدهای چرب امگا-۳ می‌باشد.

جدول ۳- ترکیب اسیدهای چرب روغن خام فانوس ماهی

درصد (w/w)	اسید چرب
۳۸/۴۵ ± ۱/۱۵	مجموع اسیدهای چرب اشباع (ΣSFA)
۲۴/۲۳ ± ۱/۰۳	مجموع اسیدهای چرب تک غیراشباعی (ΣMUFA)
۲۵/۲۳ ± ۱/۱۰	مجموع اسیدهای چرب امگا-۳ (Σω3)
۵/۴۱ ± ۰/۲۴	مجموع اسیدهای چرب امگا-۶ (Σω6)
۲/۰۱ ± ۰/۱۲	مجموع سایر اسیدهای چرب چندغیراشباعی (ΣOther PUFA)
۳۲/۶۵ ± ۲/۴۱	کل اسیدهای چرب چندغیراشباعی (ΣPUFA)

بررسی ساختار غشای پلیمری

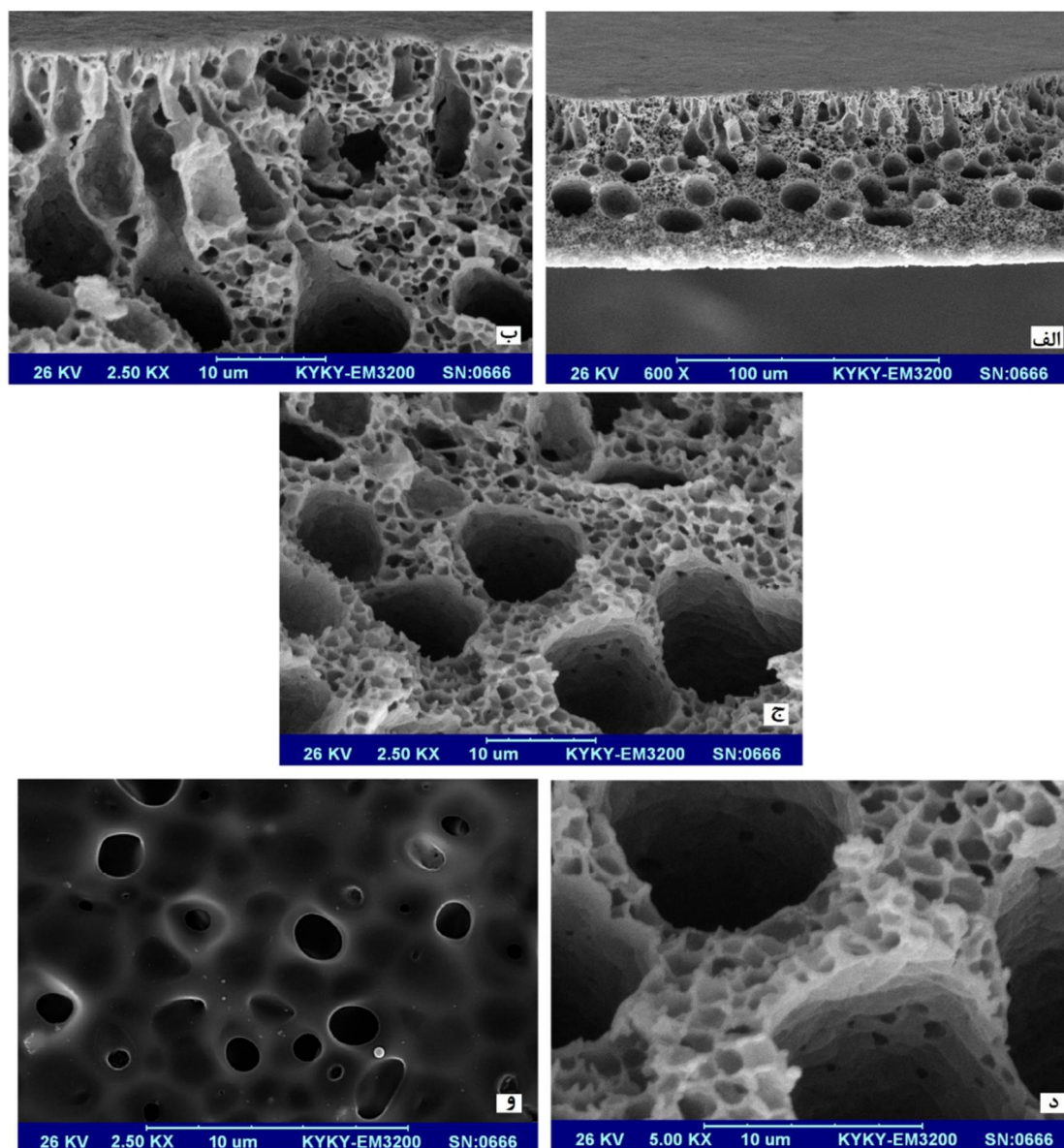
مطالعه کیفی سطح مقطع غشاء ELVALOY با استفاده از SEM انجام شد. شکل (۲) نشان‌دهنده ساختار نامتقارن غشاء پلیمری می‌باشد. غشاء پلیمری متشکل از یک لایه چگال نازک در قسمت بالایی به همراه یک زیرلایه متخلخل ضخیم شامل حفره‌های بزرگ است. پس از غوطه‌وری لایه ریخته‌گری شده در حمام آب، فرایند ترسیب^۱ لایه ریخته‌گری آغاز می‌شود که به دلیل امتزاج ناپذیری^۲ بین پلیمر و ضدحلال آب می‌باشد. در نتیجه حرکت نفوذی حلال تولوئن و ضدحلال آب منجر به جابجایی حلال/ضدحلال در نقاط بسیاری از لایه ریخته‌گری می‌شود (Abedini et al., 2011).

در حقیقت نفوذ آب به داخل لایه پلیمری ریخته‌گری شده باعث دافعه بین زنجیره‌های پلیمری و آب به دلیل عدم سازگاری و هسته‌زایی^۳ پلیمر می‌شود که کنترل‌کننده ساختار امتزاج‌پذیری زنجیره‌ها با آب شده و منجر به ادامه نهایی غشاء می‌باشد. فرایند هسته‌زایی تا زمانی ادامه می‌یابد که غلظت پلیمر در

آن نقطه بسیار زیاد شده و در نتیجه فرایند انجماد^۴ اتفاق می‌افتد (Saljoughi et al., 2012; Abedini et al., 2009).

طبق شکل (۲)، غشاء ساخته شده از ضخامت کلی کمتر از ۱۰۰ میکرومتر برخوردار می‌باشد. همچنین شکل (۲) نساویری از لایه‌های مختلف غشاء با بزرگنمایی‌های بیشتر به تصویر می‌کشد. غشاء حاصله از ساختاری کاملاً متخلخل برخوردار است که شدت تخلخل و اندازه حفره‌ها از بالا به سمت پایین افزایش می‌یابد. شکل (۲-و) تصویری از سطح غشاء پلیمری نشان می‌دهد. همان‌طور که پیداست سطح غشاء از ساختاری متخلخل با حفره‌های دایره‌ای برخوردار بوده که ناشی از فرایند جدایش فازی است.

¹ Precipitation² Immiscibility³ Nucleation⁴ Solidification



شکل ۲- تصاویر SEM از غشاء پلیمری، (الف) مقطع عرضی کامل؛ (ب) قسمت فوقانی غشاء با حفره‌های ریز؛ (ج) و (د) قسمت تحتانی غشاء با ساختار متخلخل و حفره‌های درشت‌تر؛ (و) سطح غشاء

تحلیل نتایج حاصل از فرایند تغلیظ

تجزیه و تحلیل داده‌ها

مقادیر غلظت امگا-۳ در هریک از تیمارها به همراه شرایط عملیاتی مربوطه در جدول (۴) نشان داده شده است. از جدول آنالیز واریانس^۱ برای ارزیابی نتایج حاصله استفاده شد که در جدول (۵) آورده شده است. باتوجه به نتایج حاصله از جدول (۵)، هریک از عواملی که مقدار P مختص به آن کمتر از (۰/۰۵) باشد، از تأثیر معنی‌داری بر مقادیر تغلیظ امگا-۳ برخوردارند.

در این میان، دما با دارابودن حداقل مقدار P و حداکثر مقدار F از بیشترین تأثیر نسبت به دو عامل دیگر یعنی فشار و سرعت همزن، بر فرایند تغلیظ برخوردار است. مدل همبستگی^۲ شامل کلیه عوامل مؤثر بر تغلیظ اعم از عوامل اصلی، اثرات دوگانه و مربعات، به صورت رابطه (۳) بوده که برحسب مقادیر گذشته عوامل نشان داده شده است:

رابطه (۳)

$$\begin{aligned} \text{امگا-۳} = & 0.53C^2 - 0.14B^2 - 1.76A^2 - 0.78BC - 0.76AB \\ & + 0.46C - 0.187B + 1.53A + 36.66 \end{aligned}$$

² Regression

¹ Analysis of Variance (ANOVA)

جدول ۴- مقادیر غلظت امگا-۳ در هریک از تیمارهای طراحی شده از روش Box-Behnken

شماره	تیمار	عامل A: دما		عامل B: فشار		عامل C: شدت همزن	
		کدی	حقیقی	کدی	حقیقی	کدی	حقیقی
۱	۱۴	-۱	۳۰	-۱	۳	۰	۱۰۰
۲	۱۳	۱	۵۰	-۱	۳	۰	۱۰۰
۳	۱۲	-۱	۳۰	۱	۵	۰	۱۰۰
۴	۶	۱	۵۰	۱	۵	۰	۱۰۰
۵	۵	-۱	۳۰	۰	۴	-۱	۰
۶	۸	۱	۵۰	۰	۴	-۱	۰
۷	۱۱	-۱	۳۰	۰	۴	۱	۲۰۰
۸	۳	۱	۵۰	۰	۴	۱	۲۰۰
۹	۹	۰	۴۰	-۱	۳	-۱	۰
۱۰	۱	۰	۴۰	۱	۵	-۱	۰
۱۱	۲	۰	۴۰	-۱	۳	۱	۲۰۰
۱۲	۴	۰	۴۰	۱	۵	۱	۲۰۰
۱۳	۷	۰	۴۰	۰	۴	۰	۱۰۰
۱۴	۱۰	۰	۴۰	۰	۴	۰	۱۰۰
۱۵	۱۵	۰	۴۰	۰	۴	۰	۱۰۰

جدول ۵- آنالیز واریانس برای هریک از عوامل مؤثر در فرایند تغلیظ به همراه اثرات متقابل آنها

مقدار P	مقدار F	متوسط مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	مدل
۰/۰۰۰۱	۳۸/۶۷	۵/۶۴	۸	۴۵/۱۲	مدل
<۰/۰۰۰۱	۱۲۸/۸۱	۱۸/۷۹	۱	۱۸/۷۹	دما (A)
۰/۰۰۰۶	۴۱/۹۹	۶/۱۲	۱	۶/۱۲	فشار (B)
۰/۰۱۴۱	۱۱/۷۳	۱/۷۱	۱	۱/۷۱	شدت همزن (C)
۰/۰۰۷۳	۱۵/۸۴	۲/۳۱	۱	۲/۳۱	AB
۰/۰۰۶۷	۱۶/۴۷	۲/۴۰	۱	۲/۴۰	BC
۰/۰۰۰۱	۷۸/۷۸	۱۱/۴۹	۱	۱۱/۴۹	A ^۲
۰/۰۰۵۵	۱۷/۸۳	۲/۶۰	۱	۲/۶۰	B ^۲
۰/۰۳۶۲	۷/۲۲	۱/۰۵	۱	۱/۰۵	C ^۲
		۰/۱۵	۶	۰/۸۸	Residual
۰/۱۰۹۴	۸/۳۸	۰/۲۱	۴	۰/۸۳	Lack of Fit
		۰/۰۲۵	۲	۰/۰۴۹	Pure Error

Adeq Precision = ۱۷/۰۱۱, Adj R-Squared = ۰/۹۵۵۶, R-Squared = ۰/۹۸۹۰

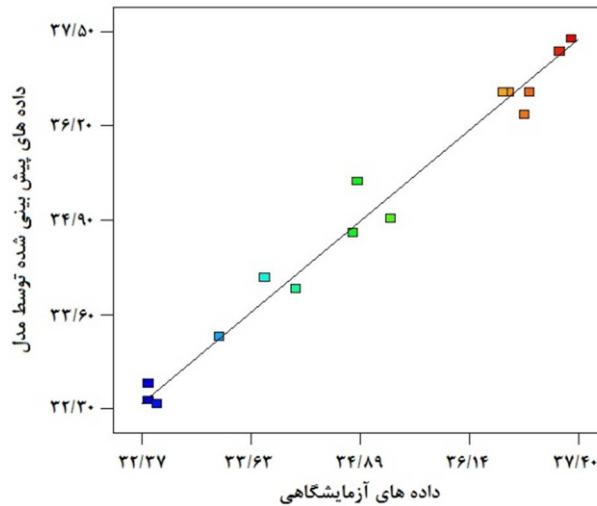
R^2 تنظیم شده و R^2 پیش‌بینی شده و اختلاف این دو، اعتبار مدل ارائه شده را تعیین می‌کنند. برای یک مدل مناسب، مقدار هریک از این دو عبارت باید نزدیک به ۱ بوده و اختلاف آنها نیز از ۰/۲ کمتر باشد (Wu et al., 2012). در این مدل، هریک از این دو شاخص از مقداری نزدیک به ۱ برخوردارند و اختلاف آنها نیز برابر ۰/۰۳۳۴ است. عبارت دقت کافی^۱ نیز نسبت

^۱ Adequate Precision

شکل (۳) مقایسه‌ای بین مقادیر آزمایشگاهی و داده‌های به‌دست‌آمده از مدل آماری برای مقادیر امگا-۳ نشان می‌دهد. طبق نتایج شکل (۳)، مدل به‌دست‌آمده از کارایی مناسبی در تخمین داده‌های تغلیظ برخوردار است. براساس نتایج جدول واریانس، عوامل A، B و C به همراه اثرات متقابل AB و BC از تأثیر معنی‌داری بر مقدار تغلیظ امگا-۳ برخوردار هستند که در مدل ارائه شده نیز وجود دارند. عبارات

سیگنال به نوفه را در انجام آزمایش‌ها نشان می‌دهد و در صورتی قابل قبول است که مقدار آن از ۴ بیشتر باشد (Wu et al., 2012). در این مدل شاخص

سیگنال به نوفه را در انجام آزمایش‌ها نشان می‌دهد و در صورتی قابل قبول است که مقدار آن از ۴ بیشتر باشد (Wu et al., 2012). در این مدل شاخص



شکل ۳- مقادیر آزمایشگاهی درصد وزنی امگا-۳ در نمونه تغلیظ شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله مدل آماری

وزنی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند به دو دلیل اصلی زیر باشد:

۱) افزایش دما تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد موجب ذوب شدن همگن‌تر روغن شده که عاری از ذرات جامد معلق می‌باشد.

۲) تحرک روغن در دمای بالاتر بیشتر شده، در نتیجه مقدار بیشتری از SFA به دلیل ساختار خطی^۳ از غشاء عبور می‌کند و در نهایت امگا-۳ با غلظت بیشتری در فاز ناتراوا استحصال می‌شود.

باتوجه به شکل (۴)، غلظت امگا-۳ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تا حدی نزدیک به دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. مقدار کاهش اندک ایجاد شده در غلظت امگا-۳ در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند به اکسایش نسبی آن و به دلیل حساسیت به کمبود اکسیژن در دماهای بالاتر مربوط باشد (Rupasinghe et al., 2010). اکسایش زمانی اتفاق می‌افتد که ترکیبات سیرنشده نظیر امگا-۳ در معرض حرارت، نور و اکسیژن قرار گیرند. افزایش درجه غیراشباعیت (تعداد پیوندهای دوگانه بیشتر)، شرایط مناسب‌تری را

اثر دما بر تغلیظ امگا-۳

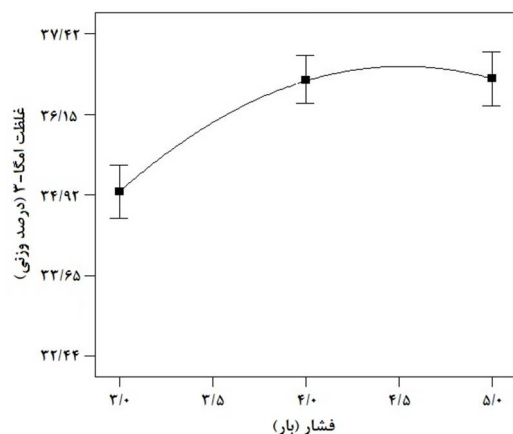
شکل (۴) تأثیر دما را بر تغلیظ امگا-۳ در فشار ۴ بار و سرعت همزن ۱۰۰ دور در دقیقه نشان می‌دهد. غلظت امگا-۳ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد برابر با ۳۳/۴۵ درصد وزنی بوده است که با افزایش دما به ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مقدار ۳۶/۶۴ درصد وزنی رسید. افزایش دما به بیش از ۴۰ درجه سانتی‌گراد منجر به کاهش غلظت امگا-۳ شده به طوری که در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد مقدار آن به ۳۶/۲۷ درصد وزنی کاهش یافت. دمای ذوب روغن فانوس ماهی از طریق روش لوله موئینه اندازه‌گیری شد که برابر با ۱۲/۵۸ درجه سانتی‌گراد بوده است. در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد که نزدیک‌ترین دما به دمای ذوب روغن است، مقداری ذرات جامد که به طور عمده متشکل از SFA می‌باشند در داخل فاز روغنی معلق هستند. اسیدهای چرب اشباع از دمای ذوب بالاتری نسبت به امگا-۳ برخوردار هستند که به دلیل ساختار سیرشده آنها می‌باشد؛ لذا فاز ناتراوا^۱ شامل مقادیر بیشتری از SFA بوده که منجر به کاهش غلظت امگا-۳ در فاز ناتراوا می‌شود. افزایش غلظت امگا-۳ به ۳۵/۳۰ درصد

² Mobility

³ Linear structure

¹ Rejection

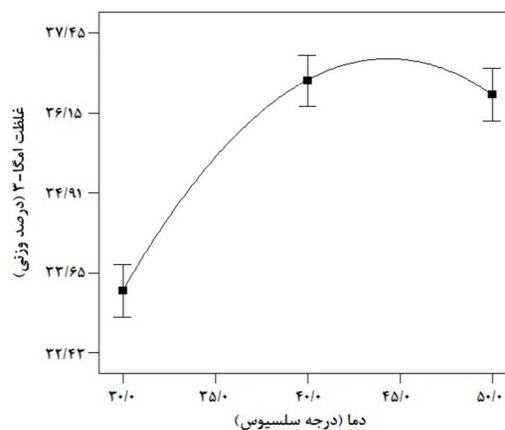
عملکردی این غشاء محسوب می‌شود. از آنجایی که در فرایند اولترافیلتراسیون غشایی، اختلاف فشار در دو سمت غشاء نیروی محرکه اصلی جداسازی را مهیا می‌کند، در نتیجه رفتار جداسازی غشاء مرتبط با دو عامل نیروی محرکه فشاری و اندازه مولکولی اجزاء تشکیل دهنده روغن می‌باشد.



شکل ۵- اثر فشار بر درصد تغلیظ امگا-۳ در دما و سرعت هم‌زدن ثابت

درصد وزنی امگا-۳ موجود در خوراک روغن برابر با ۲۵/۲۳ درصد است و قسمت عمده آن متشکل از دو اسید چرب EPA و DHA می‌باشد که به ترتیب دارای ۵ و ۶ پیوند سیس دوگانه کربن - کربن در داخل زنجیره هیدروکربنی خود می‌باشند. حضور پیوندهای سیس دوگانه C=C موجب پیچش در ساختار زنجیره کربنی EPA و DHA می‌شود. به دلیل اینکه زنجیره آسیل^۳ نمی‌تواند به‌طور مستقیم در طول همدیگر قرار گیرند، لذا به‌خوبی به همدیگر متصل نمی‌شوند (Yesudhason *et al.*, 2009; Gamez-Meza *et al.*, 2003). در نتیجه، مجموع انرژی حاصل از نیروی برهم‌کنش مولکولی و اندروالس کاهش یافته و موجب ۳۰ تا ۴۰ درصد پیچش در ساختار این ترکیبات شده که ممانعت فضایی را به همراه دارد. این پیچش یا عوجاج در ساختار EPA و DHA به شدت به تعداد پیوندهای دوگانه C=C در ساختار آنها بستگی دارد. با افزایش تعداد پیوندهای سیس دوگانه در زنجیره

برای اکسایش روغن فراهم می‌آورد (Ruxton *et al.*, 2005; Shahidi, 2005). به‌منظور حصول اطمینان از چنین پدیده‌ای، عدد پراکسید^۱ فاز ناتراوا در دمای ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد و نتایج نشان داد که عدد پراکسید از ۳/۵۷ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰۰ گرم میلی‌اکی‌والان در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ۳/۸۳ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰۰ گرم و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. در نتیجه افزایش عدد پراکسید نشان دهنده تبدیل اسیدهای چرب غیراشباع بخصوص امگا-۳ به ترکیبات هیدروپراکسیدی^۲ می‌باشد.



شکل ۶- اثر دما بر درصد تغلیظ امگا-۳ در فشار و سرعت هم‌زدن

اثر فشار بر غلظت امگا-۳

شکل (۵) تأثیر فشار بر تغلیظ امگا-۳ را نشان می‌دهد. براساس نتایج حاصل‌شده، افزایش فشار از ۳ تا ۴ بار موجب بهبود تغلیظ امگا-۳ شده است به‌طوری‌که از مقدار ۳۴/۹۵ درصد در فشار ۳ بار به ۳۶/۶۴ درصد در فشار ۴ بار افزایش یافت. در مقابل، با افزایش فشار از ۴ به ۵ بار، تغییرات غلظت از روندی صعودی و سپس نزولی برخوردار بود به‌طوری‌که در ابتدا به مقدار ۳۶/۸۷ درصد ارتقا یافته و سپس کاهش و به ۳۶/۴۷ درصد رسید. از آنجایی که غشاء پلیمری ELVALOY از ساختاری متخلخل برخوردار است، لذا جداسازی براساس اندازه اجزاء تشکیل دهنده مهم‌ترین مشخصه

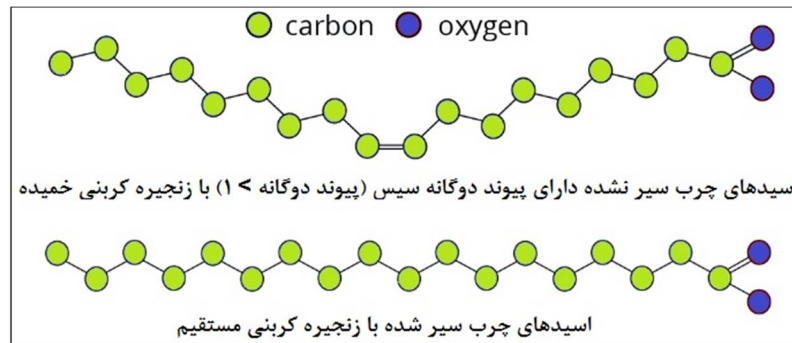
^۱ Peroxide value

^۲ Hydroperoxide

^۳ Acyl

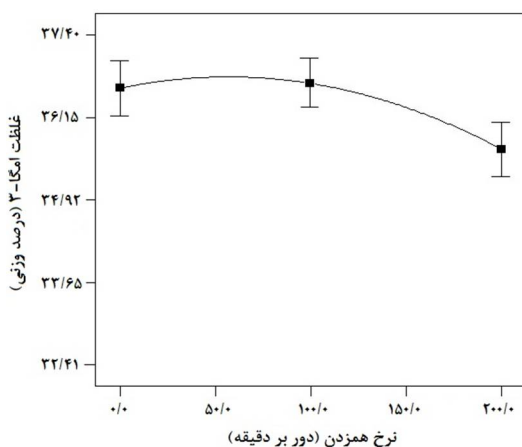
در پشت غشاء افزایش یابد. اگرچه اختلاف فشار در دو سمت غشاء با ایفانمودن نقش نیروی محرکه مناسب همزمان باعث رد شدن ترکیبات با ساختار خطی مانند SFAها شده و موجب پس زدن ترکیبات سیر نشده نظیر EPA و DHA می شود، اما افزایش بیشتر فشار خوراک بر ممانعت فضایی امگا-۳ که عاملی بر عبور نشدن این ترکیب از غشاء بوده، غلبه کرده و موجب عبور بیشتر این ترکیبات در فشارهای بالاتر می شود که افزایش تراوایی امگا-۳ را نیز به همراه دارد، لذا این افزایش فشار که منجر به غلبه بر ممانعت فضایی موجود در ساختار EPA و DHA شده در نهایت کاهش غلظت امگا-۳ در پشت غشاء می شود.

کربنی، پیچش موجود در زنجیره افزایش یافته و به دنبال آن بر شدت ممانعت فضایی نیز افزوده می شود (Rodriguez et al., 2010). برخلاف امگا-۳، سایر ترکیبات و به ویژه SFAها دارای ساختار خطی در زنجیره کربنی خود می باشند. شکل (۶) نمایی از تفاوت بین ساختار زنجیره کربنی ترکیبات سیر شده و سیر نشده را به تصویر می کشد. در نتیجه، به دلیل اینکه غشاء ELVALOY ترکیبات و اجزاء موجود در روغن را بر اساس اندازه مولکولی جداسازی می کند، واضح است که SFA به مقدار بیشتری نسبت به امگا-۳ از غشاء عبور می کند. افزایش فشار روغن از ۳ تا ۴ بار در سمت خوراک، موجب ایجاد شرایطی می شود که عبور SFA نسبت به امگا-۳ پیشی گرفته و غلظت امگا-۳



شکل ۶- ساختار مولکولی اسیدهای چرب سیر نشده و سیر شده

نرخ هم زدن را نیز می توان به شرایط گرفتگی^۱ در سطح غشاء مربوط دانست.



شکل ۷ - اثر سرعت همزن بر درصد تغلیظ امگا-۳ در فشار و دمای ثابت

اثر سرعت هم زدن بر غلظت امگا-۳

شکل (۷) تغییرات غلظت امگا-۳ را بر حسب سرعت هم زدن در دما و فشار ثابت ۴۰ درجه سانتی گراد و فشار ۴ بار نشان می دهد. غلظت امگا-۳ در شرایط بدون هم زدن ۳۶/۴۱ درصد بوده است که در حالت سرعت همزن برابر با ۱۰۰ دور در دقیقه بهبود یافته و به ۳۶/۶۴ درصد افزایش یافت. با افزایش شدت هم زدن به ۲۰۰ دور در دقیقه، غلظت امگا-۳ کاهش یافته و به مقدار ۳۵/۷۴ درصد می رسد. باید به این نکته توجه داشت که اگرچه نرخ هم زدن طبق تجزیه ANOVA جزء عامل های معنی دار می باشد، اما اثر آن بر فرایند تغلیظ نسبت به دما و فشار کمتر می باشد. یکی از عواملی که بر جداسازی فرایندهای غشایی از تأثیر قابل توجهی برخوردار است گرفتگی سطحی غشاء است. تغییرات غلظت امگا-۳ بر حسب

¹ Fouling

تمیز کردن مجدد تابع قوی از فرایند تغلیظ روغن بوده است. از آنجایی که عوامل فشار و دما در این ۳ آزمایش یکسان بوده است، لذا اثرگذاری شدت همزدن بیشتر محسوس است. غشایی که در فرایند تغلیظ با شدت همزدن ۱۰۰ دور در دقیقه عمل کرده است پس از تمیز کردن سطح آن، مقدار شار آب بیشتری در مقایسه با غشاهایی که در حالت بدون فرایند همزدن و همزدن با نرخ ۲۰۰ دور در دقیقه عمل کرده‌اند، نشان داده است. این پدیده می‌تواند به اثرات گرفتگی غشاء مربوط می‌باشد (Nourbakhsh et al., 2014).

همان‌طور که در جدول (۶) نشان داده شده است، مقاومت گرفتگی به همراه درصد گرفتگی در نرخ همزن ۱۰۰ دور در دقیقه از مقادیر مشابه در حالت‌های بدون همزن و ۲۰۰ دور در دقیقه کمتر است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که تغلیظ امگا-۳ در حالت نرخ همزن برابر با ۱۰۰ دور در دقیقه بهتر از دو حالت دیگر است. نرخ همزن ۱۰۰ دور در دقیقه در مقابل حالتی که نرخ همزن برابر صفر است، موجب حذف یا کاهش شدت تجمع ترکیبات روغنی بر سطح غشاء که کاهش تغلیظ را موجب می‌شوند، می‌گردد. در نتیجه در حالت نرخ همزن ۱۰۰ دور در دقیقه مقدار R_f و درصد F به ترتیب به مقادیر $1/1 \times 10^7$ یک بر متر و $15/3$ کاهش یافته‌اند.

از طرف دیگر مقادیر R_f متفاوت در غشاها می‌تواند به نوع گرفتگی ایجاد شده در سطح غشاها نیز بستگی داشته باشد. رابطه (۷) به منظور مقایسه سازوکارهای گرفتگی ایجاد شده در سطح غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرد (Field et al., 2011).

رابطه (۷)

$$-\frac{dJ}{dt} = k_n(J - J^*)^{2-n}$$

در رابطه (۷)، J^* شار آب پایایی نهایی و k_n ضریب است. بسته به n به دست آمده ۴ نوع سازوکار اصلی در ایجاد گرفتگی تأثیرگذارند که عبارتند از تشکیل لایه کیک، انسداد حد واسط حفره‌ها، انسداد داخل حفره‌ها و انسداد کامل حفره‌ها.

به منظور محاسبه گرفتگی ایجاد شده به واسطه عبور روغن از غشاء، شار آب خالص عبوری (J_w) از غشاء طبق رابطه (۳) محاسبه شده و با برابر قراردادن آن با رابطه (۴) مقاومت ذاتی غشاء محاسبه می‌شود (Nourbakhsh et al., 2014).

رابطه (۳)

$$J_w = Q/A\Delta t$$

رابطه (۴)

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu_w R_m}$$

در رابطه (۳) و (۴)، J_w شار آب عبوری (لیتر بر مترمربع در ساعت)، Q مقدار آب عبور کرده (لیتر)، A سطح مؤثر غشاء (مترمربع)، Δt زمان عبور آب (ساعت)، ΔP اختلاف فشار دوطرف غشاء (پاسکال)، μ_w لزجت آب (پاسکال ثانیه) و R_m مقاومت ذاتی غشاء است.

پس از محاسبه شار آب عبوری از غشاء، فرایند تغلیظ در شرایط نرخ همزن برابر با صفر، ۱۰۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از آن غشاهای مورد استفاده در فرایند تغلیظ با محلول سود $0/2$ نرمال به طور کامل شست‌وشو داده شدند. پس از اطمینان از تمیز شدن مناسب سطح غشاها، مجدداً شار آب خالص عبوری از غشاها اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از رابطه‌های (۵) و (۶) مقاومت گرفتگی و درصد گرفتگی محاسبه شد:

رابطه (۵)

$$R^* = R_m + R_f$$

رابطه (۶)

$$F = \frac{J_w - J_w^*}{J_w}$$

در رابطه‌های (۵) و (۶)، R_f و R^* به ترتیب مقاومت گرفتگی و مقاومت غشای تمیز شده می‌باشند. J_w^* شار آب عبوری از غشای تمیز شده و درصد F برابر با درصد گرفتگی می‌باشد.

طبق داده‌های جدول (۶)، شار غشاها پس از

جدول ۶ - مقادیر مقاومت گرفتگی و درصد گرفتگی غشای پلیمری در سرعت همزنهای متفاوت

درصد F	R_f	J'_w	J_w	شدت همزدن
۲۷/۲	$1/6 \times 10^{-7}$	۱۷/۶	۲۴/۲	صفر
۱۵/۳	$1/1 \times 10^{-7}$	۲۰/۵	۲۴/۲	۱۰۰ دور در دقیقه
۳۵/۱	$1/9 \times 10^{-7}$	۱۵/۷	۲۴/۲	۲۰۰ دور در دقیقه

شرایط آزمون تراوایی ($T = 40$ درجه سانتی گراد، $\Delta P = 4$ بار)

تأثیر و در حالت نرخ همزدن برابر با ۱۰۰ دور در دقیقه انسداد حد واسط حفره‌ها سازوکار غالب بوده است. در حالت نرخ همزدن ۲۰۰ دور در دقیقه نیز انسداد کامل حفره‌ها سازوکار غالب گرفتگی بوده است با این تفاوت که مشخصه قابل توجه این حالت تشکیل لایه کیک است که از اثر بیشتری نسبت به دو حالت نرخ همزدن دیگر برخوردار است.

جدول (۷) مقادیر جذر میانگین تفاوت مربعات^۱ (RMSD) بین داده‌های محاسبه شده و آزمایشگاهی را برای هریک از سازوکارهای گرفتگی موردنظر نشان می‌دهد. نتایج حاصل حاکی از آن است که سازوکار غالب در هریک از غشاهای متفاوت است. با توجه به نتایج گزارش شده در جدول (۷)، درحالتی که نرخ همزدن صفر است سازوکار انسداد کامل حفره‌ها از بیشترین

جدول ۷ - جذر میانگین تفاوت مربعات بین داده‌های آزمایشگاهی شار و داده‌های حاصل از مدل فیلد سازوکار گرفتگی

سازوکار گرفتگی				نرخ همزدن (دور در دقیقه)
انسداد کامل حفره‌ها (n=۲)	انسداد داخل حفره‌ها (n=۱/۵)	انسداد حد واسط حفره‌ها (n=۱)	لایه کیک (n=۰)	
۰/۲۱	۰/۸۹	۰/۷۸	۱/۸۷	۰
۰/۵۶	۰/۷۴	۰/۴۳	۲/۳۸	۱۰۰
۰/۱۴	۰/۸۵	۰/۶۸	۱/۲۶	۲۰۰

مشخص است. به طور کلی هرچه نمودار کانتور از حالت بیضوی بیشتری برخوردار باشد می‌توان نتیجه گرفت که اثر دوگانه بین دو عامل از اهمیت بیشتری برخوردار بوده و از نگاه آماری معنی دارتر است. با توجه به شکل (۶)، نمایش کانتور بین دو عامل فشار و شدت همزن از حالت بیضوی بیشتری برخوردار می‌باشد که در جدول ANOVA نیز این اثر دوگانه معنی دار معرفی شده است.

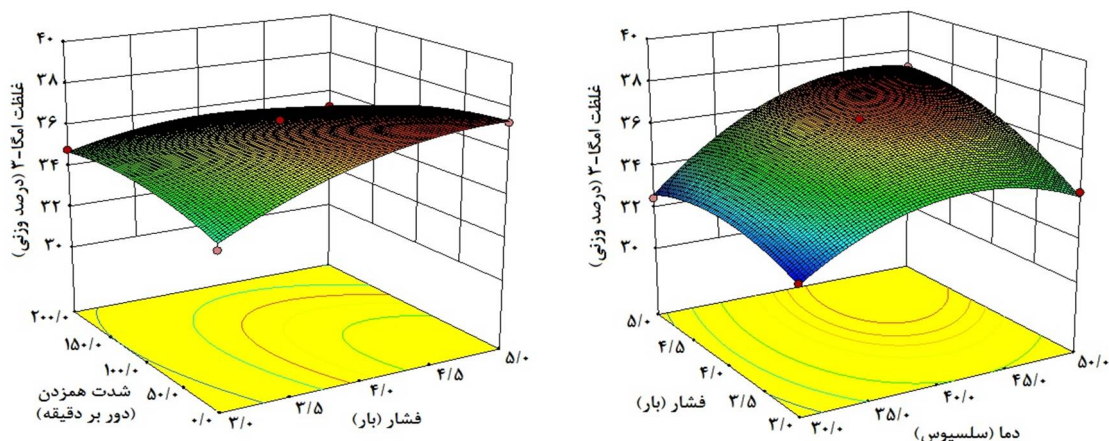
اثر عوامل دوگانه بر غلظت امگا-۳

نمودارهای سطح پاسخ مربوط به غلظت امگا-۳ که از مدل غیرخطی ارائه شده به دست آمده‌اند، در شکل (۸) نشان داده شده است. نمودار سطح پاسخ به همراه نمودار کانتور^۱ نشان دهنده رابطه بین غلظت امگا-۳ و سطوح هریک از عوامل آزمایشگاهی تأثیرگذار می‌باشد.

شکل (۷) همچنین تأثیر هر ۳ عامل آزمایشگاهی را بر تغییرات غلظت امگا-۳ نشان می‌دهد و همان طور که پیداست، هریک از نمودارهای سطح پاسخ از حالت مقعر برخوردار می‌باشند که به دلیل جمله‌های درجه دو موجود در مدل ارائه شده می‌باشد. همچنین اثرات دوگانه هریک از عوامل در نمایش کانتور

^۱ Root Mean Square Difference

^۲ Contour



شکل ۸ - نمودار سطح پاسخ تغییرات غلظت امگا-۳ بر حسب هریک از عوامل دوگانه

در Box-Behnken مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. در بین عوامل ذکر شده، دما از بیشترین تأثیر بر تغلیظ امگا-۳ برخوردار بوده است. بیشترین تغلیظ امگا-۳ برابر با ۳۷/۳۲ درصد وزنی بود که در دمای ۴۰ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار و شدت همزدن صفر به دست آمد. همچنین اثر فرایند تغلیظ بر مقاومت غشاء و درصد گرفتگی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. کمترین درصد گرفتگی در حالت همزدن ۱۰۰ دور در دقیقه گزارش شد که برابر با ۱۷/۲ درصد بوده است.

نتیجه گیری

در این تحقیق غشاء نامتقارن حاصله از اتیلن کوپلیمررزین به کمک جدایش فازی از طریق ترسیب به روش غوطه‌وری ساخته شد. غشای پلیمری ساخته شده از ساختاری کاملاً متخلخل به همراه یک لایه چگال نازک در قسمت بالایی برخوردار بوده است. توانایی غشاء حاصله در تغلیظ اسیدهای بلند زنجیر امگا-۳ موجود در روغن فانوس ماهی مورد ارزیابی قرار گرفت. در فرایند تغلیظ، اثر ۳ عامل دما، فشار و شدت همزدن هریک در ۳ سطح و به روش طراحی آزمایش

منابع

- Abedini, R., Mousavi, S.M., & Aminzadeh, R. (2012). Effect of sonochemical synthesized TiO₂ nanoparticles and coagulation bath temperature on morphology, thermal stability and pure water flux of asymmetric cellulose acetate nanocomposite membranes prepared via phase inversion method. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 18(3), 385-398.
- Abedini, R., Mousavi, S.M., & Aminzadeh, R. (2011). A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO₂ nanoparticles: Preparation, characterization and permeation study. *Desalination*, 277(1-3), 40-45. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.089>
- AOCS. (2009). *Animal and vegetable fats and oils—Determination of Oils and Fats*, Gas chromatography. No Ce 1h-05.
- Azmi, R.A., Goh, P.S., Ismail, A.F., Lau, W.J., Ng, B.C., Othman, N.H., Noor, A.M., & Yusoff, M.S.A. (2015). Deacidification of crude palm oil using PVA-crosslinked PVDF Membrane. *Journal of Food Engineering*, 166, 165-173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.001>
- Chen, Y.Q., Edwards, I.J., Kridel, S.J., Thornburg, T., & Berquin, I.M. (2007). Dietary fat'gene interaction in cancer. *Cancer Metastasis Reviews*, 26(3-4), 535-551. doi:<https://doi.org/10.1007/s10555-007-9075-x>

- Field, R.W., & Wu, J.J. (2011). Modelling of permeability loss in membrane filtration: re-examination of fundamental fouling equations and their link to critical flux. *Desalination*, 283, 68-74. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.035>
- Hibino, M., Sumi, A., & Hatta, I. (1995). Atomic images of saturated and unsaturated fatty acids at liquid/graphite interface and difference of tunneling currents between them observed by scanning tunneling microscopy. *Japanese Journal of Applied physics*, 34(1), 610-619.
- James, B.J., Jing, Y., & Chen, X.D. (2003). Membrane fouling during filtration of milk-a microstructural study. *Journal of Food Engineering*, 60(4), 431-437. doi:[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00066-9)
- Juang, R.S., Chen, H.L., & Chen, Y.S. (2008). Membrane fouling and resistance analysis in dead-end ultrafiltration of bacillus subtilis fermentation broths. *Separation and Purification Technology*, 63(3), 531-538. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.06.011>
- Kolanowski, W., Jaworska, D., & Weissbrodt, J. (2007). Importance of instrumental and sensory analysis in the assessment of oxidative deterioration of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acid-rich foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(2), 181-191. doi:<https://doi.org/10.1002/jsfa.2733>
- Kolanowski, W., & Laufenberg, G. (2006). Enrichment of food products with polyunsaturated fatty acids by fish oil addition. *European Food Research and Technology*, 222(3-4), 472-477. doi:<https://doi.org/10.1007/s00217-005-0089-8>
- Krishna Kumar, N. S., & Bhowmick, D. N. (1996). Separation of fatty acids/triacylglycerol by membranes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(3), 399-401.
- Letisse, M., Rozieres, M., Hiol, A., Sergent, M., & Comeau, L. (2006). Enrichment of EPA and DHA from sardine by supercritical fluid extraction without organic modifier: I. optimization of extraction conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 38(1), 27-36. doi:<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.11.013>
- Mehrpour, A., & Rahimpour, A. (2015). Surface modification of novel polyether sulfone amide (PESA) ultrafiltration membranes by grafting hydrophilic monomers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 359-368. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.016>
- Metcalf, L.D., Schmitz, A.A., & Pelka, J.R. (1966). Rapid preparation of fatty acid esters from lipid for gas chromatography analysis. *Analytical Chemistry*, 38(3), 514-515. doi:<https://doi.org/10.1021/ac60235a044>
- Gamez-Meza, N., Noriega-Rodriguez, J.A., Medina-Juarez, L.A., & Angulo-Guerrero, O. (2003). Concentration of EPA and DHA from fish oil by hydrolysis and urea complexation. *Food Research International*, 36(7), 721-727. doi:[https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(03\)00052-8](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(03)00052-8)
- Nourbakhsh, H., Emam-Djomeh, Z., Mirsaedghazi, H., Omid, M., & Moieni, S. (2014). Study of different fouling mechanisms during membrane clarification of red plum juice. *International Journal of Food Science & Technology*, 49(1), 58-64. doi:<https://doi.org/10.1111/ijfs.12274>
- Rodriguez, N.R., Beltran, S., Jaime, I., de Diego, S.M., Sanz, M.T., & Carballido, J.R. (2010). Production of omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: a review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(1), 1-12. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.10.006>
- Ranjbaran, F., Omidkhan, M.R., & Ebadi Amooghin, A. (2015). The novel Elvaloy4170/functionalized multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes: fabrication, characterization and gas separation study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 220-228. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.032>
- Rupasinghe, H.P.V., Erkan, N., & Yasmin, A. (2010). Antioxidant protection of eicosapentaenoic acid and fish oil oxidation by polyphenolic-enriched apple skin extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(2), 1233-1239. doi:<https://doi.org/10.1021/jf903162k>
- Ruxton, C.H.S., Calder, P.C., Reed, S.C., & Simpson, M.J.A. (2005). The impact of longchain n-3 polyunsaturated fatty acids on human health. *Nutrition Research Reviews*, 18(1), 113-129. doi:<https://doi.org/10.1079/NRR200497>

- Saljoughi, E., Amirilargani, M., & Mohammadi, T. (2009). Effect of poly (vinyl pyrrolidone) concentration and coagulation bath temperature on the morphology, permeability, and thermal stability of asymmetric cellulose acetate membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(5), 2537-2544. doi:<https://doi.org/10.1002/app.29354>
- Shahidi, F. (2005). *Bailey' Industrial Oil and Fat Products*. Wiley and Sons, New York.
- Sotoft, L.F., Lizarazu, J.M., Parjikolaei, B.R., Karring, H., & Christensen, K.V. (2015). Membrane fractionation of herring marinade for separation and recovery of fats, proteins, amino acids, salt, acetic acid and water. *Journal of Food Enginnering*, 158, 39-47. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.02.020>
- Wu, L., Yick, K.L., Ng, S.P., & Yip, J. (2012). Application of the box-behnken design to the optimization of process parameters in foam cup molding. *Expert Systems with Applications*, 39(9), 8059-8065. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2012.01.137>
- Yesudhasan, P., Gopal, T.K., Ravishankar, C.N., Lalitha, K.V., & Kumar, K.N. (2009). Effect of modified atmosphere packaging on chemical, textural, microbiological and sensory quality of seer fish (*scomberomorus commerson*) steaks packaged in thermoformed trays at 0-2°C. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33(6), 777-797. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2008.00311.x>

Synthesis and Performance Evaluation of ELVALOY® 4170 Polymeric Membrane for Separation and Concentration of Omega-3 Fatty Acids

Samaneh Ghasemian¹, Reza Abedini^{2*}

1- Ph.D. of Food Technology, Department of Food Science and Technology, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

* Corresponding author (abedini@nit.ac.ir)

Abstract

Omega-3 is an acid that exists in the structure of some fats and has a vital role in the human health. Thus, the widespread research has been done to concentrate and purify the omega-3 from fish oil. In this research, the performance of membrane process in long chain omega-3 fatty acid concentration of Lantern fish oil which contains 25.23 wt.% omega-3, was investigated. To synthesize the membrane, the ELVALOY®4170 was used and the membrane was prepared through phase inversion method. The morphology of prepared membrane was analyzed using scanning electron microscopy. In concentration process, the effects of three parameters including temperature, pressure and mixing rate were studied through Box-Behnken statistical method. Scanning electron microscopy images showed that the prepared membrane consists of porous structure with thin dense toplayer. The obtained results from concentration process studied through ANOVA method and indicated that between evaluated parameters, temperature had the highest impact on concentration process. Moreover, the fouling behavior of membranes at different mixing rate was studied and outcomes revealed that the lowest fouling occurred at 100 rpm. Among various concentration process parameters, the highest value omega-3 concentration of 37.32% was obtained at temperature of 40 °C, pressure of 5 bar and mixing rate of zero.

Keywords: Fouling, Membrane, Omega-3, Pressure, Temperature