

روش های نوین تولید پودر چربی به عنوان مکمل خوراک دام و راهکارهای بهبود اقتصاد فرایند

محمد توحیدی*^۱، محمد هادی جزینی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان*

۲- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

خلاصه

مکمل های چربی یکی از اجزاء حیاتی جیره غذایی دام و طیور هستند. این مکمل ها بصورت دانه روغنی، کنجاله، روغن هیدروژنه و پودر چربی مورد استفاده قرار می گیرند. در استاندارد ملی ایران، پودر چربی استاندارد مدون و اختصاصی نداشته و مانند سایر روغن ها و چربی ها شناخته می شود. پودرهای چربی که نمک های کلسیمی اسید چرب هستند، در یک فرایند شیمیایی با استفاده از راکتورهای همزن دار تولید می شوند. روش مستقیم با استفاده از CaO در دما و فشار بالا صورت می گیرد. در این مقاله روشی نوین بصورت غیرمستقیم با استفاده از NaOH و CaCl₂ بررسی شده و نسبت به روش مستقیم مورد مقایسه قرار گرفته است. در روش مستقیم نسبت به روش غیرمستقیم تجهیزات گران تر، توان انرژی مصرفی بیشتر، مواد اولیه نسبتاً ارزان تر و زمان واکنش کوتاه تر است. برای بهبود اقتصاد فرایند می توان از پساب های فرایند در سیکل های تولید، استفاده مجدد نمود. همچنین از باقیمانده پساب های فرایند می توان برای کشت میکروارگانیسم های ارزشمند استفاده نمود و اقتصاد فرایند را بهبود بخشید.

کلمات کلیدی: پودر چربی، نمک کلسیمی، اسید چرب، خوراک دام و طیور، راکتور همزن دار، اقتصاد فرایند

۱. مقدمه

نشخوارکنندگان و به خصوص گاوها جهت شیردهی مناسب و رشد مطلوب، به آمینواسیدها، اسیدهای چرب و ویتامین ها به عنوان مکمل غذایی نیاز دارند. جذب موثر این مواد در شیردان اتفاق می افتد [۱]. بدین منظور از مکمل هایی به عنوان پوشش برای عبور آمینواسیدها، اسیدهای چرب و ویتامین ها از شکمبه استفاده می شود تا این مواد مغذی در برابر آب های معدوی شکمبه محافظت شده و در روده و شیردان به راحتی تجزیه و جذب شوند. از منابع مکمل چربی می توان

* Corresponding author: Mohammad Tohidi
Email: Mohammad.Tohidi@ce.iut.ac.ir

به دانه ها و کنجاله های روغنی همچون کنجد و سویا یا پودرهای چربی حفاظت شده همچون نمک های کلسیمی اسیدهای چرب بلند زنجیر یا روغن های هیدروژنه شده اشاره کرد. نمک های کلسیمی اسیدهای چرب که در اسیدیته طبیعی شکمبه نامحلول هستند، در روده و در شیردان جذب می شوند. این رهایش انتخابی باعث بهبود تعادل انرژی، افزایش تولید و درصد چربی شیر می شود [۲،۳].

منبع مورد استفاده در جیره غذایی دام و طیور در صورتی که دانه های روغنی یا کنجاله های آن باشد، بدون فراوری و بطور مستقیم استفاده می شود. اما اگر از روغن های گیاهی یا حیوانی استفاده شود، به دو شکل نهایی قابل مصرف است، یکی روغن هیدروژنه و دیگری نمک کلسیمی اسید چرب [۴]. دانه های روغنی و کنجاله ها علاوه بر محتوای روغنی خود، حاوی مقادیر قابل توجهی فیبرهای غیرقابل هضم هستند که باعث ایجاد مشکل و عوارض نامطلوب بر شیردهی و رشد دام می شود. لذا در جیره نویسی دام ترجیح داده می شود تا از چربی های محافظت شده یا چربی هایی با سرعت رهایش کم استفاده شود [۱]. منظور از سرعت رهایش، سرعت تجزیه تری گلیسریدها به اسیدهای چرب است. آن چه موضوع این چربی های فراوری شده را با موضوع شیمی و مهندسی شیمی مرتبط می کند این است که مواد مذکور به صورت صنعتی و با استفاده از واحدهای عملیاتی تولید می شود و فرایندهای مورد استفاده نیز ماهیت کاملاً شیمیایی دارند.

۲. چربی های فراوری شده صنعتی برای خوراک دام

۲-۱. روغن هیدروژنه

روغن های هیدروژنه، روغن هایی با سرعت رهایش کم هستند. این روغن ها از روغن های گیاهی یا حیوانی و طی فرایند هیدروژنه کردن بدست می آیند. طی این فرایند با استفاده از کاتالیست هایی مثل Ru/Al_2O_3 یا Ni در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و با استفاده از تزریق گاز هیدروژن، تمامی پیوند های دوگانه موجود در ساختار تری گلیسرید را هیدروژنه کرده و این پیوندها به پیوندهای یگانه تبدیل می شود [۵]. با اشباع شدن تری گلیسریدهای مذکور، این روغن ها ساختار جامد به خود گرفته و این قابلیت را پیدا می کند تا با سایر اجزاء جامد تشکیل دهنده جیره، با نسبت مشخص و قابل کنترل مخلوط شود.

۲-۲. نمک کلسیمی اسید چرب

نمک های کلسیمی اسیدهای چرب که به طور عمومی پودر چربی نامیده می شوند در واقع طی فرایندهای شیمیایی و به طور صنعتی تولید می شوند. طی شرایط عملیاتی کنترل شده، این نمک ها از ترکیب برخی مواد شیمیایی معدنی با اسیدهای چرب خالص یا چربی های گیاهی و حیوانی بدست می آیند [۶]. فرایندهای صنعتی تولید پودر چربی در شرایط عملیاتی متنوعی اجرا می گردد که محصول نهایی همه آنها، نمک کلسیمی اسید چرب است. به نمک کلسیمی اسید چرب، صابون کلسیمی نیز گفته می شود. ساختار عمومی این نمک ها $(RCOO)-Ca-(OOCR)$ می باشد و بصورت $(RCOO)_2Ca$ نیز قابل بیان است که در آن $(RCOO)$ بنیان اسید چرب است.

۲-۳. مقایسه روغن هیدروژنه و نمک کلسیمی اسید چرب

فرایند تولید روغن هیدروژنه این مزیت را دارد که از سه جزء تفکیک پذیر تشکیل شده است، روغن، گاز هیدروژن و کاتالیزور. لذا محصول نهایی در صورتی که بطور مناسب هیدروژنه شده باشد، هر سه جزء به راحتی از یکدیگر جدا شده و محصول نهایی فاقد ناخالصی قابل توجه است. اما در فرایند نمک کلسیمی، چون در حین فرایند مواد مختلفی به راکتور اضافه می شود، برای تخلیص محصول نهایی به هزینه اضافی جهت جداسازی نیاز است. اما از سوی دیگر بررسی ها نشان می دهد که استفاده از روغن هیدروژنه باعث ایجاد مشکلاتی در سیستم گوارش دام شده است و برای هضم سایر مواد در بدن حیوان ایجاد اشکال نموده است [۱]. لذا به نظر می رسد استفاده از نمک های کلسیمی اسید چرب، گزینه مناسب تری جهت افزودنی خوراک دام و طیور است. در ادامه به فرایندهای صنعتی تولید پودر چربی از نوع نمک کلسیمی اسید چرب اشاره می گردد.

۳. روش های مهم صنعتی تولید پودر چربی

۳-۱. تولید مستقیم از روغن

در این روش نوین، در یک راکتور همزن دار روغن حیوانی یا گیاهی تا دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده و همزمان به وسیله تزریق نیتروژن، راکتور عاری از اکسیژن می شود. سپس مخلوط کلسیم هیدروکسید که از اختلاط آب و CaO بدست آمده به راکتور اضافه می شود. حرارت به تضعیف پیوند های استری موجود در تری گلیسرید کمک می کند. همچنین عدم حضور اکسیژن باعث می شود تا پیوندهای دوگانه موجود در ساختار برخی اسیدهای چرب مثل امگا۳، اکسید نشود. سپس فشار راکتور در ۳ یا ۴ برابر اتمسفر ثابت نگه داشته می شود. این فشار باعث می شود از تبخیر ناخواسته روغن جلوگیری شود و واکنش در فاز مایع به خوبی انجام شود. در این شرایط، پس از گذشت حدود ۲ ساعت از آغاز واکنش، دمای راکتور تا دماهای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته و پودر چربی تشکیل شده بصورت نامحلول رسوب می کند. پودر مذکور پس از شستشو و خشک شدن، قابلیت استفاده در جیره غذایی دام و طیور را دارد [۷]. واکنش تولید مستقیم پودر چربی در رابطه (۱) نشان داده شده است.

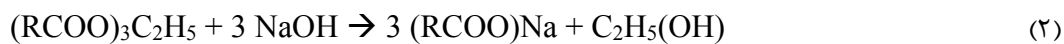


امکان تولید پودر چربی با این روش در صورت استفاده از اسید چرب آزاد به جای روغن نیز وجود دارد [۸]. تولید پودر چربی با استفاده از اسید چرب آزاد این قابلیت را دارد که اسید چرب های تشکیل دهنده آن را می توان بصورت انتخابی و متناسب با نوع دام مورد استفاده قرار داد. بطور مثال می توان از اسید استئاریک خالص استفاده و کلسیم استئارات تولید نمود. در این صورت پودر چربی تولید شده فقط حاوی اسید چرب استئاریک خواهد بود [۹]. البته اسیدهای چرب اشباع و بلند زنجیری مثل استئاریک اسید که جامد نیز هستند، قابلیت استفاده مستقیم به عنوان پودر چربی را نیز دارند.

۳-۲. تولید غیرمستقیم از روغن

تولید غیرمستقیم یک روش نوین دیگر برای تولید پودر چربی است که شرایط عملیاتی متفاوتی نسبت به روش مستقیم دارد. در این روش درون یک راکتور همزن دار در فشار محیط، روغن تا دماهایی کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد

حرارت می بیند. سپس با افزودن محلول غلیظ NaOH واکنش صابونی شدن به مدت ۶ ساعت برای روغن اتفاق می افتد [۱۰]. در واکنش صابونی شدن، ساختار تری گلیسرید به گلیسرول و بنیان اسید چرب تبدیل می شود و بنیان اسید چرب نیز در واکنش با یون های سدیم به نمک سدیمی اسید چرب تبدیل می شوند که بصورت محلول در محتویات راکتور وجود دارد. نمک سدیمی اسید چرب، همان ساختار رایج صابون های جامد است که صابون سدیمی نیز نامیده می شود. در رابطه (۲)، واکنش استوکیومتری صابونی شدن نشان داده شده است.



در ادامه با افزودن $CaCl_2$ به محتویات راکتور، نمک های سدیمی اسید چرب به نمک های کلسیمی تبدیل شده و رسوب می کنند. نمک های کلسیمی اسید چرب که رسوب می کنند، همان پودر چربی هستند که پس از شستشوی نهایی و خشک شدن قابلیت استفاده مستقیم در جیره غذایی دام و طیور را دارند. در رابطه (۳) واکنش استوکیومتری کلسیمی شدن نشان داده شده است.



یکی دیگر از تفاوت های تولید غیرمستقیم نسبت به تولید مستقیم این است که به دلیل پایین تر بودن دمای راکتور، پودر چربی تولیدی به محض تشکیل شدن رسوب می کند و نیازی به کاهش دمای راکتور نیست. در حالی که در روش مستقیم، به دلیل بالا بودن دمای راکتور، پودر چربی تولیدی در حالت کاملاً جامد نبوده و برای استخراج آن، سرد کردن راکتور اجتناب ناپذیر است.

پساب باقی مانده از محتویات راکتور، غنی از گلیسرول است. همچنین حاوی NaOH، NaCl و $CaCl_2$ می باشد. از سوی دیگر مقادیر کمی نمک های اسید چرب و همچنین روغن می باشد. پساب حاصل از شستشوی نهایی نیز موادی مشابه پساب باقی مانده از محتویات راکتور را با تفاوت در ترکیب درصدها دارد.

از نظر تئوری امکان صابونی کردن اسید چرب آزاد نیز وجود دارد، در صورت استفاده از اسید چرب آزاد، تمامی مراحل مشابه تولید غیرمستقیم از روغن است، با این تفاوت که پساب های تولید شده فاقد گلیسرول خواهد بود [۸].

۳-۳ مقایسه روش مستقیم و غیرمستقیم

در روش مستقیم با توجه به دما و فشار بالا، مدت زمان لازم جهت انجام واکنش کمتر از روش غیر مستقیم است و لذا به ازای ظرفیت راکتورهای یکسان، ظرفیت تولید روزانه در روش مستقیم بیشتر است. از سوی دیگر با توجه به اینکه روش غیرمستقیم در فشار اتمسفر و دمای پایین تری صورت می گیرد و همچنین فاقد تجهیزات تزریق نیتروژن است، راکتور مورد نیاز ساده تر و ارزان تر خواهد بود. همچنین در روش غیرمستقیم با توجه به دما و فشار پایین، تجهیزات کنترلی ساده تر و ارزان تری مورد استفاده قرار می گیرد. البته در مقایسه این دو روش، علاوه بر تفاوت سرعت واکنش ها و تفاوت قیمت تجهیزات باید به این نکته توجه داشت که استفاده از NaOH و $CaCl_2$ در روش غیرمستقیم در برابر CaO در روش مستقیم، یک چالش همیشگی در خصوص اقتصاد فرایند ایجاد می کند. لذا توجیه و صرفه اقتصادی هر یک از این فرایندها بسته به شرایط روز در خصوص هزینه مواد و انرژی باید همواره مد نظر باشد و در پژوهشی جداگانه به آن پرداخته شود.

۴. استانداردهای داخلی

گوشت دام و طیور و همچنین شیر تولیدی دامپروری ها روزانه به مصرف انسان می رسد. لذا با توجه به مصرف پودر چربی در جیره غذایی دام و طیور و ارتباط آن با سلامتی انسان، سازمان ملی استاندارد ایران قوانین و استانداردهایی در این زمینه وضع نموده است. بطور مثال در استانداردهای ملی ایران خواص فیزیکی و شیمیایی مربوط به مکمل های خوراک دام و طیور که به صورت پودری تولید و مصرف می شوند را بیان می کند. در خصوص استانداردهای مذکور، این نکته قابل توجه است که محصولاتی مثل پودر گوشت، پودر پر، پودر خون و... به عنوان افزودنی و مکمل خوراک دام و طیور به رسمیت شناخته شده اند [۱۱]. همچنین این پودرها در اسناد و قوانین سازمان دامپزشکی کشور نیز دارای دستورالعمل های مشخص هستند [۱۲]. اما پودر چربی به عنوان یک محصول فراوری شده شناسایی نشده و در متون استاندارد نامی از آن به میان نیامده است. لذا پودرهای چربی، استاندارد منحصر به فردی نداشته و در حال حاضر با نام عمومی چربی شناسایی شده اند. به بیان دیگر، پودرهای چربی یکی از زیر مجموعه های روغن و چربی محسوب شده و از استانداردهایی پیروی می کنند که مربوط به چربی و روغن های مورد استفاده در خوراک دام و طیور باشند [۱۱].

۵. راهکارهای افزایش کیفیت

کیفیت روغن اولیه تاثیر مستقیمی بر کیفیت محصول نهایی دارد. به طور مثال در فرایند غیرمستقیم اگر میزان مواد غیرقابل صابونی شدن در روغن اولیه زیاد باشد، میزان صابون تولیدی در مرحله اول کم شده و در نتیجه علاوه بر کاهش تولید پودر چربی در مرحله دوم، باعث ایجاد ناخالصی در محصول نهایی نیز خواهد شد. همچنین یکی از مهم ترین پارامترها برای هر محصول غذایی، میزان ماندگاری و مقاومت در برابر فاسد شدن است. لذا یکی از راه های حفظ کیفیت محصول پس از تولید، افزودن مواد نگهدارنده مجاز است. استاندارد مرتبط، حداکثر میزان 400ppm مواد نگهدارنده را مجاز اعلام کرده است [۱۱].

۶. راهکارهای بهبود اقتصاد فرایند

در هر دو روش مستقیم و غیرمستقیم دو پساب جانبی از فرایند بدست می آید، یکی پساب ناشی از واکنش انجام شده در راکتور و دیگری پساب ناشی از شستشوی محصول. یکی از راه های پیشنهادی جهت کاهش هزینه ها و بهبود اقتصاد فرایند، استفاده مجدد از پساب های جانبی فرایند است. پساب ناشی از واکنش، یک پساب نسبتا گرم است که انرژی قابل توجهی برای گرمایش آن صرف شده است. لذا می توان از اختلاط مقداری آب تازه و بخشی از پساب برای سیکل های بعدی استفاده کرد. در این صورت علاوه بر صرفه جویی در مصرف آب فرایند، می توان در مصرف انرژی لازم برای گرمایش راکتور نیز صرفه جویی کرد. محتویات موجود در پساب نیز همگی جزئی از واکنش های در حال انجام در راکتور هستند و اختلالی بر سینتیک واکنش در سیکل های بعدی نخواهند داشت.

راه پیشنهادی دیگر استفاده از پساب های اول و دوم برای تهیه یک محیط کشت جهت تکثیر میکروارگانیسم های ارزشمند است. مواد ارزشمندی که از بیومس تولیدی استخراج می شود می تواند اقتصاد فرایند را بهبود بخشد. بسته به نوع میکروارگانیسم کشت داده شده، بیومس به دست آمده قابلیت های متفاوتی می تواند داشته باشد. بطور مثال استفاده از بیومس خشک شده جهت تولید خوارک دام یا کود کشاورزی یکی از راه هاست [۱۳، ۱۴].

این پیشنهاد بر این ایده استوار است که پساب های مذکور با توجه به اینکه حاوی یون های سدیم و کلسیم و همچنین مقادیر قابل توجهی گلیسرول هستند، بستر مناسبی جهت رشد میکروارگانیسم ها به حساب می آیند. یون های سدیم و کلسیم از یون های لازم جهت تکثیر میکروارگانیسم ها بوده و گلیسرول نیز به عنوان یک منبع کربنی سریع الهضم، بستر مناسبی جهت رشد انواع میکروجلبک و مخمرها فراهم می سازد. همچنین تحقیقات بر روی پساب های ناشی از واحدهای تولید بیودیزل نشان می دهد که وجود مقادیر اندک از مواد صابونی و روغن در پساب، موجب تقویت رشد میکروارگانیسم ها بر روی پساب مذکور خواهد شد. محتویات پساب ناشی از تولید پودر چربی نیز شباهت زیادی به پساب ناشی از تولید بیودیزل دارد [۱۵].

۷. نتیجه گیری

با توجه به مقایسه صورت گرفته بین روغن هیدروژنه و پودر چربی، به دلیل تناسب بیشتر پودر چربی با سیستم گوارش دام و طیور، تولید پودر چربی بر تولید روغن هیدروژنه ارجحیت دارد. همچنین با توجه به مقایسه صورت گرفته بین روش مستقیم و روش غیرمستقیم تولید پودر چربی، هزینه های مربوط به مواد اولیه در روش مستقیم کمتر است در حالی که هزینه های مربوط به تجهیزات در روش غیر مستقیم کمتر است. از سوی دیگر توان انرژی مصرفی در روش مستقیم بیشتر و زمان واکنش در روش غیرمستقیم بیشتر است. در هر دو روش مستقیم و غیرمستقیم، در صورت استفاده مجدد از پساب های اول و دوم در سیکل های بعدی، در مصرف آب فرایند و مصرف انرژی صرفه جویی خواهد شد. همچنین در صورت استفاده از باقیمانده پساب ها به عنوان محیط کشت برای رشد میکروارگانیسم های ارزشمند، می توان بیومس های ارزشمندی تولید کرد و اقتصاد فرایند را بهبود بخشید.

۷. قدردانی

از آقای دکتر کیخسرو کریمی دانشیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان به خاطر کمک های صمیمانه تقدیر و تشکر به عمل می آید.

۸. مراجع

۱. ریاسی، ا. (۱۳۸۴)، "ترکیب شیمیایی، ارزش گوارشی و اثرات فیزیولوژیکی گیاهان شورزیست در گوسفندان بلوچی"، پایان نامه دکترا، دانشگاه فردوسی، مشهد.



2. کریم زاده، ص. و محمدزاده، ه. و باقرنیا، م. (۱۳۹۰)، "ارزیابی مقایسه ای سبوس گندم، سبوس برنج خام و سبوس برنج روغن کشی شده بر تولید و ترکیب شیر گاو هلشتاین"، اولین همایش ملی مباحث نوین در کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه.
3. صدیقی وثاق، ر. و ناصریان، ع. و ولی زاده، ر. و طهماسبی، ع. (۱۳۹۲)، "اثر جایگزینی محصولات فرعی پسته بجای یونجه بر تولید و ترکیب شیر و ترکیب اسیدهای چرب شیر بزهای سانن"، اولین همایش سراسری کشاورزی و منابع طبیعی پایدار، موسسه آموزش عالی مهر اروند، تهران.
4. McAskie, W. (1989), "Ruminant Feedstuffs, Their Production and Apparatus for Use Therein", Patent No.4826694, United States Patent.
5. Tike, M. and Mahajani, V. (2007), "Kinetics of Hydrogenation of Palm Stearin Fatty Acid over Ru/Al₂O₃ Catalyst in Presence of Small Quantity of Water", Indian Journal of Chemical Technology, 14, pp 52-63.
6. Tashiro, Y. and Baba, H. (1989), "Process for Producing Fat Powder", Patent No.4855157, United States Patent.
7. Strohmaier, G. (2006), "Calcium Salt Saponification of Polyunsaturated Oils", Patent No.7098352, United States Patent.
8. Ishida, S. (1995), "Method for Manufacturing Calcium Salts of Fatty Acid", Patent No.387023, European Patent Specification.
9. Almilly, R. (2014), "Kinetics of the Saponification of Mixed Fats Consisting of Olein and Stearin", Journal of Engineering, 20, pp 144-159.
10. Ahmed, A. (2010), "Saponification : A Comparative Kinetic Study in a Batch Reactor", M.Sc Thesis, University of Khartoum, Sudan.
11. سازمان ملی استاندارد ایران (۱۳۷۰)، "ویژگی های بهداشتی و میکروبیولوژیکی مواد اولیه تهیه خوراک طیور و دان آماده"، شماره استاندارد ۳۲۰۷، چاپ اول.
11. سازمان دامپزشکی ایران (۱۳۸۷)، "دستورالعمل اجرائی ممنوعیت استفاده از پودر گوشت و پودر استخوان دام در تغذیه نشخوارکنندگان"، اسناد و دستورالعمل ها، شماره ۲۶۰۸۹.
11. خضری، م. و منصوری، ا. و عبدحق، ب. (۱۳۸۸)، "تولید خوراک دام از لجن تصفیه پساب صنایع تولید روغن نباتی" دومین سمپوزیوم بین المللی مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.
11. کافی ملاک، ش. و خضری، م. (۱۳۸۸)، "بررسی استفاده های غیر متعارف از لجن تصفیه فاضلاب و امکان استفاده از آن در تهیه خوراکیهای دامی"، سومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران.
11. فرازنده مهر، ش. و حامدی، ج. (۱۳۹۲)، "تصفیه زیستی پساب بیودیزل حاصل از روغن های پسماند خوراکی با استفاده از باکتری های جدا شده از خاک"، اولین همایش تخصصی زیست پالایی، مرکز همکاریهای فناوری و نوآوری ریاست جمهوری، تهران.