
**ISOLATION OF OIL FROM WHITE MUSTARD (*SINAPIS ALBA L.*) SEEDS BY
ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION**

Martin Stojchevski

Faculty of Technology and metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius" – Skopje, R. Macedonia
martin.stojchevski16@gmail.com

Aleksandar Stavrov

Faculty of Technology and metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius" – Skopje, R.
Macedonia ace_stavrov@yahoo.com

Magdalena Petrovski

Faculty of Technology and metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius" – Skopje, R. Macedonia

Radoslav Grujic

Faculty of Technology, University of East Sarajevo – Zvornik, Republic of Srpska, BiH
radoslav.grujic@ues.rs.ba

Stefan Kuvendziev

Faculty of Technology and metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius" – Skopje, R. Macedonia
stefan@tmf.ukim.edu.mk

Mirko Marinkovski

Faculty of Technology and metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius" – Skopje, R. Macedonia
mirko@tmf.ukim.edu.mk

Kiril Lisichkov

Faculty of Technology and metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius" – Skopje, R. Macedonia
, klisickov@yahoo.com

Abstract: A broad spectrum of solid–liquid extraction techniques is used for isolation of the biological active compounds, for receiving natural products from plant material. For this purpose, different types of polar and non-polar extractive agents (solvents) are used. White mustard seeds are a natural material of which natural oil is extracted. Ultrasound-assisted extraction (UAE) of oil from white mustard (*sinapis alba l.*) seeds was studied, as well as the influence of two working parameters (extraction times and extraction temperature), while using of one polar (ethanol–96 %) and two non-polar solvents (petroleum ether–100 %, methylene chloride–100 %). Ultrasound extraction is performed for duration of 30, 60 and 90 min at 25, 30 and 35 °C, at a constant frequency of ultrasound pulses of 40 kHz, 240 W ultrasound power and module (ratio) between solvent and white mustard seeds (volume of solvent [ml]:seed weight [g] = 33.333:1). In *Statgraphics Centurion XVII*, software optimization is made to determine the influence of the working parameters on the size of the yield [%] of extracted oil. The extracted oil yield ranged within the interval 31.33–40.667 % when petroleum ether is used, 8.667–14.1 % for ethanol and 39.333–50.333 % when methylene chloride is used as solvent.

Keywords: ultrasound-assisted extraction, white mustard seeds, mustard oil, working parameters, optimization results.

**ИЗОЛАЦИЈА НА МАСЛО ОД СЕМЕ НА БЕЛ СИНАП (*SINAPIS ALBA L.*) СО
УЛТРАЗВУЧНА ЕКСТРАКЦИЈА**

Мартин Стојчевски

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет "Св. Кирил и Методиј" – Скопје, Р.
Македонија **Александар Ставров**

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет "Св. Кирил и Методиј" – Скопје, Р.
Македонија **Магдалена Петровски**

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет "Св. Кирил и Методиј" – Скопје, Р.
Македонија **Радослав Грујиќ**

Технолошки факултет, Универзитет во Источно Сарајево – Зворник, Република Српска, БиХ

Стефан Кувенциев

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет "Св. Кирил и Методиј" – Скопје, Р.

Македонија **Мирко Маринковски**

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј” – Скопје, Р.

Македонија **Кирил Лисичков**

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј” – Скопје, Р.
Македонија

Резиме: Широк спектар на цврсто–течни екстрактивни техники се користат за изолација на биолошко активни соединенија, за добивање на природни производи од растителен материјал. За таа цел, се користат различни видови на поларни и не-поларни екстрактивни средства (растворувачи). Семето од бел синап е природен материјал од кое може да се екстрахира природно масло. Екстракција на масло од семе на бел синап (*sinapis alba l.*) со помош на ултразвук била проучувана, како и влијанието на два работни параметри (време на екстракција и температура на екстракција), при користење на еден поларен (етанол–96 %) и два не-поларни растворувачи (петрол етер–100 %, метилен хлорид–100 %). Ултразвучната екстракција е изведувана во времетраење од 30, 60 и 90 min при температура од 25, 30 и 35 °C, при константна фреквенција на ултразвукот од 40 kHz, моќност на ултразвук од 240 W и модул (сооднос) помеѓу растворувач и синапово семе (волумен на растворувач [ml]:маса на семе [g] = 33.333:1). Направена е софтверска оптимизација на влијанието на работните параметри врз големината на принос [%] на екстрахирано масло во *Statgraphics Centurion XVII*. Приносот на екстрахирано масло се движи во интервал 31.33–40.667 % кога бил користен петрол етер, 8.667–14.1 % за етанол и 39.333–50.333 % кога бил користен метилен хлорид како растворувач.

Клучни зборови: ултразвучна екстракција, семе од бел синап, синапово масло, работни параметри, оптимизација на резултати.

1. ВОВЕД

Природна состојка (природен производ, англ. *natural product*) е хемиска компонента или супстанца произведена од жив организам во природата, што вообичаено има определена фармаколошка или биолошка активност и се користи како во производството на медицински производи, така и во дизајнот и во откривањето на нови лекови. Исто така, определени природни состојки имаат голема употреба и во козметичкото и во парфимериското производство, во прехранбената индустрија и во други комерцијални цели. Иако тие не претставуваат природни производи во смисла на горе наведената дефиниција, сепак претставуваат компоненти од интерес и нивната екстракција и изолација се одвива со одредени методи и процедури. Најголем дел на активни природни соединенија се компоненти од групата секундарни метаболити. Иако јаглехидратите, белковините и липидите претставуваат примарни метаболити, некои од овие соединенија можат да бидат фармаколошко и биолошко активни и да претставуваат компоненти од интерес за екстракција и изолација [1]. Исто така, во групата на биоактивни компоненти припаѓаат и одредени т.н., нутриенти кои содржат битни состојки за човековата исхрана и поседуваат биолошка активност [2].

Екстракција е постапка на извлекување на некои супстанции од цврсти или течни смеси врз база на нивната растворливост во растворувачи, во кои останатите составни делови на смесата не се расторуваат [3]. Најчесто се користи како операција за извлекување на компоненти од интерес од растителен материјал. Генерално гледано, со оглед дека природниот материјал е во цврста состојба и содржи цврсти нерастворени компоненти, ова претставува цврсто–течна екстракција. Целокупниот процес на цврсто–течна екстракција вклучува подготовка на материјалот кој подлежи на екстракција, одделување и обновување на растворувачот од екстрактот и сепарација и обновување на растворувачот за негова повторна употреба во екстракцијата [4].

2. СИНАП

Синапот припаѓа во *Brassicaceae* фамилијата и постојат различни видови на синап. Најмногу застапени се белиот и жолтиот синап кои веројатно потекнуваат од Медитеранскиот регион [5]. Белиот синап (*sinapis alba l.*) е годишно растение кое исто така е познато и како *Brassica alba* или *B.hirta* и денес е широко распространето низ целиот свет. Жолтите цветови од растението продуцираат влакнесто семе. Неговото семе може да се користи за добивање на сенф, масло, да се употребува во исхраната итн. Семето од синап е во форма на круг со дијаметар 1–1.5 mm, со боја која се движи од жолта до светло кафеава [6].

Семето од синап содржи голем процент на селениум и магнезиум. Исто така е богато со *B*-комплекс витамини како фолати, ниацин, тијамин, рибофлавин, особено содржи високи количества на ниацин и витамин *B3*. Одличен извор е на каротени, зеаксантини и лутеин (исто така наречени флавоноид и каретоноид антиоксиданти), фитонутриенти, витамини *A*, *C*, *K*. Семето содржи уникатна состојка наречена муцилажа, потоа сулфур итн. Синаповото масло е богато со различни масни киселини и хранливи материи и е едно од најкористените масла. Претставува добро антисептично средство и содржи големо количество на витамини *A* и *B* комплекси, *D*, *E*, *L*, *P*, *PP*, омега-3 и омега-6 масни киселини, бета-керотен и бета-ситостерол, гликозиди, фосфолипиди, синигрин. Маслото од синапово семе не претставува само силен хранлив продукт, туку и совршено средство со широк спектар на терапевтски ефекти.

3. УЛТРАЗВУЧНА ЕКСТРАКЦИЈА

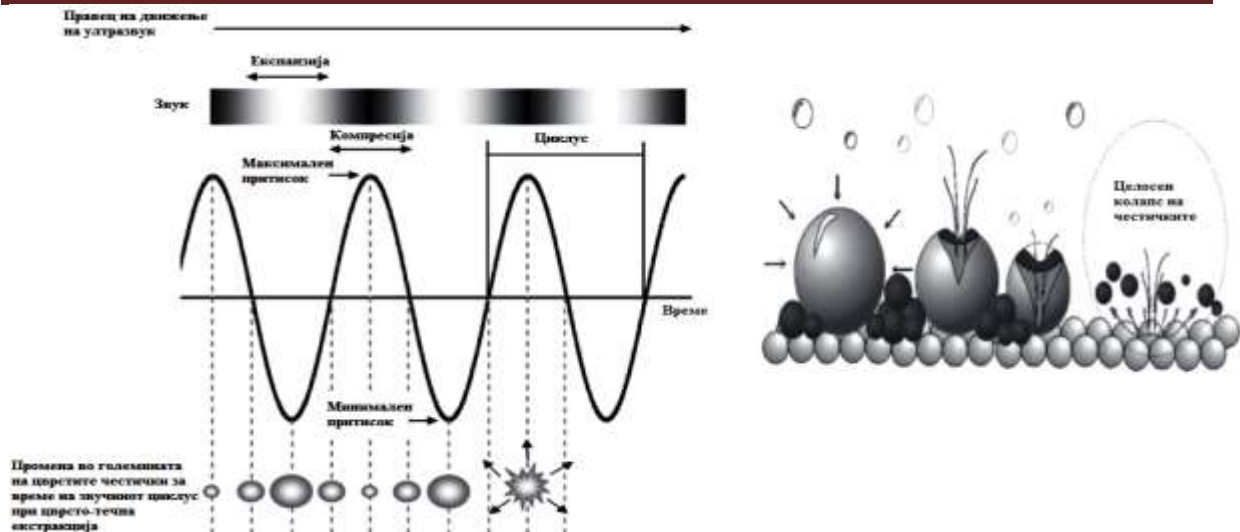
Звукот се пренесува преку медиум со поттикнување на вибрационо движење на молекулите кои се под негово дејство [7]. Ултразвукот е звук чија фреквенција е над горната граница за слушање на човековото уво која изнесува над 20 kHz [8], односно ултразвукот се состои од бранови должини со фреквенции помеѓу 18 kHz–100 MHz. Овој широк регион може да се подели на две дополнителни различни области: моќен ултразвук (20–100 kHz) и дијагностички ултразвук (1–10 MHz). Класификација се однесува на способноста за пренос на енергија во медиум при пониски фреквенции, со што се предизвикува кавитација [7]. Во последните неколку години, ултразвукот исто така се смета за потенцијален извор за подобрување на хемиската реактивност, односно ултразвучното зрачење е моќно средство за забрзување на различни чекори на аналитички процеси [9]. Вибрациите предизвикани од ултразвучните бранови обично се претставуваат како серија на вертикални линии, а растојанието меѓу нив го претставува интензитетот. Исто така вибрациите може да бидат претставени како синусен бран, кај кој интензитетот е во релација со амплитудата на бранот. Ултразвучното зрачење во течен медиум доведува до создавање на звучен притисок (P_a), кој се надоврзува на хидростатичкиот притисок (P_h) кој е присутен во течниот медиум. Звучниот притисок зависи од времето, во согласност со следниот израз:

$$P_a = P_A \sin 2 \pi f t$$

каде: f – фреквенција на бранот (> 16 kHz); t – време; P_A – максимален амплитуден притисок на бранот.

На местото каде што линиите се блиску една до друга, притисокот е повисок од нормалниот (т.н. регион на компресија), додека пак на местото каде линиите се далеку една од друга, притисокот е помал од нормалниот (т.н. регион на експанзија). Кога големиот негативен притисок (P_c) се пренесува низ течноста, каде $P_c = P_a - P_h$, растојанието меѓу молекулите може да го надмине критичното растојание R при што се формираат кавитациски меурчиња, каде $P_c = 2\sigma/R$, σ – површинска тензија. Почетокот на кавитацијата се намалува со зголемувањето на хидростатичкиот притисок [7].

Во случај на хетерогени средини постојат два типа на кавитациски колапси кои можат да влијаат на површината на цврстите материи [10]: кавитациски колапс на површина на цврсти честички и кавитациски колапс во близина на површината на цврстите честички. Се забележува дека ултразвучното зрачење може да предизвика раздвојување на честичките (односно нарушување), што резултира со намалување на големината на честичките и зголемување на површината на реакција. Алтернативно, кавитацискиот колапс кога се случува во средина која содржи течности кои не се мешаат помеѓу себе може да предизвика формирање на емулзија.



Слика 1. Движење на ултразвук низ цврсто–течна смеса (екстракција) и создавање на микрокавитација

4. ЦЕЛИ

Главна цел, е да се одреди како се менува приносот [%] на екстрахирано масло од семе на бел синап, со менување на времето и температурата при користење на ултразвучна екстрактивна техника и одреден растворувач, при останати утврдени константни работни параметри, како и софтверска оптимизација на добиените резултати во *Statgraphics Centurion XVII* и нивна дискусија.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ПОДАТОЦИ

За екстракција на различни органски поларни и не-поларни активни соединенија во форма на масло е користена ултразвучна екстракција. Ултразвучната екстракција е изведувана во ултразвучна бања со волумен од 20 L и моќност на генератор од 240 W, при користење на константна фреквенција на ултразвукот од 40 kHz. Сите истражувани експерименти се извршени на оваа фреквенција. Како променливи фактори (параметри) се применети три различни растворувачи, времиња и температури на ултразвучна екстракција. За таа цел како растворувачи се користени: петрол етер, метилен хлорид и етанол. Додека пак, секоја одделна екстракцијата е изведена со времетраење од 30, 60 или 90 min при температура од 25, 30 или 35 °C.

Кај сите експериментални постапки е користен исти модул (сооднос) помеѓу синаповото семе и растворувачот и тоа: маса на семе [g]:волумен на растворувач [ml] = 1:33.333. Физичките и хемиските карактеристики на добиеното масло, неговата потенцијална употреба и влијанието врз здравјето на луѓето и екосистемите нема да бидат обработени.

5.1. МАТЕРИЈАЛИ

Како природен материјал е користено иситнето семе од бел синап со дијаметар помал 0.5 mm. Истото е чувано во темно изолирано место на собна температура (≈ 20 °C), заштитено од надворешни влијаниа. Како растворувачи се користени:

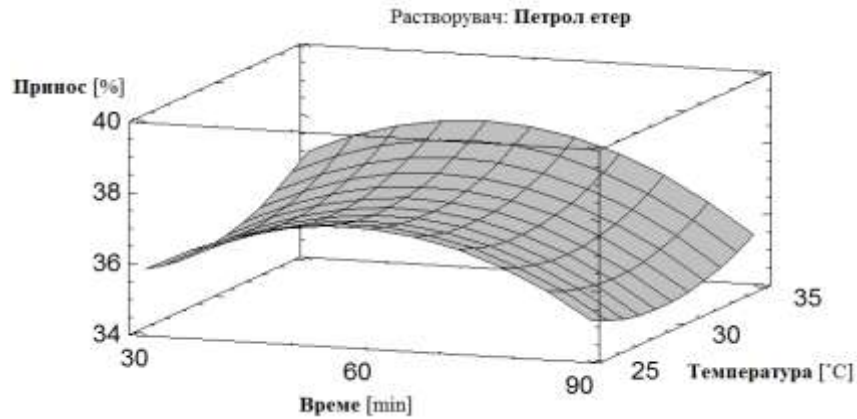
- петрол етер (≈ 100 %), со температурен интервал на вриење 42–62 °C;
- метилен хлорид (≈ 100 %), со температура на вриење од 39.6 °C;
- етанол (96 %), со температура на вриење од 78.4 °C.

Растворувачите се набавени од фармацевската компанија Алкалоид АД – Скопје. Сите апарати и уреди кои се користени во оваа истражувачка работа се сопственост на Технолошко–металуршкиот факултет, Скопје.

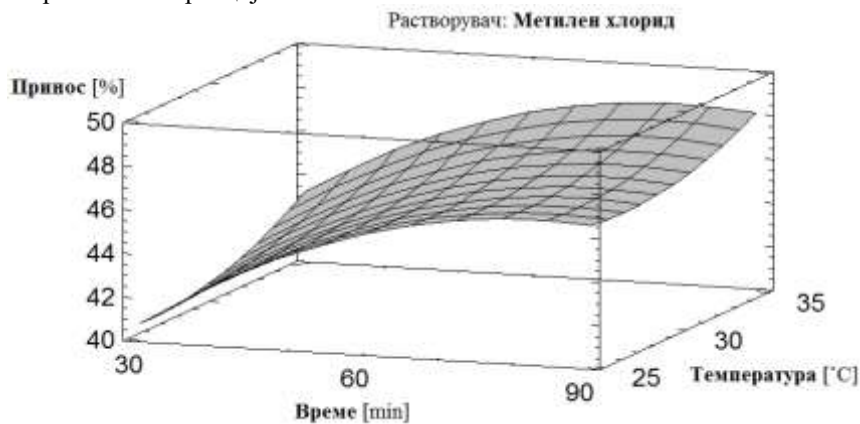
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Од добиените резултати може да се потврди дека најголемо количество, односно најголем принос на масло од синапово семе при екстракција со константна фреквенција на агитирање со ултразвук е добиена, кога е користен метилен хлорид. Додека пак, најмал принос на масло е добиено со користење на етанол како растворувач.

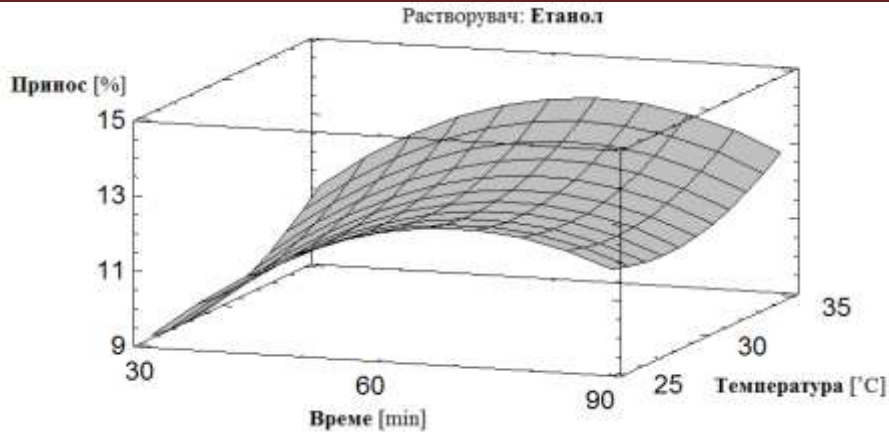
Како граници за прикажување на резултатите се земени најмалата и најголемата вредност на принос [%] на масло, кое е добиено при екстракција со разгледуваниот растворувач. На тој начин се овозможува подетално да се разгледаат промените на истиот со менување на температурата и времето на екстракција во граници од 25–35 °C и 30–90 min, соодветно. Најмалата и најголемата земена вредност на приносот за секој растворувач (интервал на оптимизација) се следниве: 31.33–40.667 % за петрол етер, 39.333–50.333 % за метилен хлорид и 8.667–14.1 % за етанол.



Слика 2. Промена на приносот при промена на времето и температурата кога е применет петрол етер. Оптимизацијата на добиените резултати добиени при користење на петрол етер како растворувач, покажува дека со зголемување на времето од 30 до 60 min се зголемува приносот на екстрахирано масло, додека пак од 60 до 90 min количеството на принос се намалува. Во однос на температурата, со зголемување на истата од 25 до 30 °C количеството на принос се намалува, а од 30 до 35 °C повторно се зголемува. Според извршената анализа може да се констатира дека најголем принос на екстрахирано масло од синапово семе при користење на петрол етер се добива кога ултразвучната екстракција се врши на температура ≈ 35 °C и времетраење ≈ 60 min. Но, за економска оправданост се препорачува да се користи пократко време на екстракција.



Слика 3. Промена на приносот при промена на времето и температурата кога е применет метилен хлорид. Кога при ултразвучна екстракција на маслото се применува метилен хлорид како растворувач, зголемувањето на температурата и времето на екстракција значително влијаат врз зголемувањето на приносот. Така, со зголемување на температурата од 25 до 35 °C и времето на екстракција од 30 до 90 min речиси линеарно се зголемува и приносот на екстрахираното масло. Најголемо количество се добива при температура околу 35 °C и време на екстракција од 75 до 90 min. Доколку е неопходно да се применува метилен хлорид, тогаш препорачливо е екстракцијата да се изведува на пониска температура (≈ 30 °C) и пократко време на екстракција (≈ 60 min).



Слика 4. Промена на приносот при промена на времето и температурата кога е применет етанол. Промената на температурата и времето при ултразвучна екстракција на масло од синапово семе, кога како растворувач се користи етанол има поголемо влијание врз количеството на добиено масло, односно промената на приносот. Количеството на екстрахирано масло значително се зголемува со зголемување на температурата и времето на екстракција. Па така, најголем принос се добива на температура од 32–35 °C и време од 60 до 75 min. Но, ова значително зголемување сепак е во помал интервал. И доколку екстракцијата се изведува во вакви услови, за економска оправданост се препорачува да се применува пократко време на одвивање на истата.

7. ЗАКЛУЧОК

Во овој труд е определено влијанието на менуваните истражувани работните параметри врз процесот на екстракција на масло од семе од бел синап, при користење на ултразвучна екстракција, растворувач и утврдени константни други параметри, како и софтверска оптимизација на добиените резултати. Покрај извршената оптимизација на процесите на екстракција од технички аспект, за целосна инженерска анализа дадени се препорачливи совети за најоптимално техничко–економско искористување на процесите на екстракција. Од обработените податоци и добиените резултати може да се заклучи дека:

1. При ултразвучна екстракција на масло од семе на бел синап, со зголемување на температурата и времетраењето се зголемува и приносот [%] за сите три истражувани растворувачи. Но, зголемувањето на приносот се разликува по големина и интензитет, соодветно.
2. Покрај природата на растворувачот, исто така влијание има и времетраењето на екстракцијата, а најмало влијание има температурата.
3. Петрол етерот, а особено метилен хлоридот се доста погодени растворувачи за екстракција на масло од синапово семе, додека пак етанолот не е многу погоден.

РЕФЕРЕНЦИ

- [1] К. Лисичков, Сепарација на активни компоненти од лихенофлората со примена на суперкритична флуидна екстракција, Докторска дисертација, Технолошко-металуршки факултет, Скопје, 2002,
- [2] H. K. Biesalski, L. O. Dragsted, I. Elmadfa, R. Grossklaus, M. Muller, D. Schrenk, P. Walter, P. Weber, Bioactive compounds: Definition and assessment of activity, Consensus Meeting I, Nutrition, 2009, 1–4.
- [3] M. Maksimović, Tehnološke operacije, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2007, 263.
- [4] T. Gamse, Extraction, Graz University of Technology, Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, 2015, 20.
- [5] P. Di Mascio, L. F. Yamaguchi, Natural Products as Sources of Apices, Dyes and Cosmetics, University of São Paulo, Department of Fundamental Chemistry, Phytochemistry and Pharamcognosy, São Paulo, 2013, 8.
- [6] D. Balke, Rapid aqueous extraction of mucilage from whole white mustard seed, Food Research International 33, Toronto, 2000, 347.

Eleventh International Scientific Conference
KNOWLEDGE IN PRACTICE
16-18 December, 2016 Bansko, Bulgaria

- [7] C. Bendicho, I. Lavilla, II/Extraction/Ultrasound Extractions, Universidad de Vigo, Facultad de Ciencias, Vigo, 2000, 1448–1454.
- [8] V. Chan, A. Perlas, Basics of Ultrasound Imaging 2, University of Toronto, Department of Anesthesia, Toronto, 2011, 13–19.
- [9] P. Dobiáš, P. Pavlíková, M. Adam, A. Eisner, B. Beňová, K. Ventura, Comparison of pressurized fluid and ultrasonic extraction methods for analysis of plant antioxidants and their antioxidant capacity, *Cent. Eur. J. Chem.*, 8, 2010, 87–95.
- [10] M. Brnčić, B. Tripalo, A. Penava, D. Karlović, D. Ježek, D. Vikić Topić, S. Karlović, T. Bosiljkov, Primjena ultrazvuka visokog intenziteta pri obradi hrane, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam*, 2012, 32–37.