

## مروری بر استخراج با آب فوق گرم و کاربرد آن در استحصال مواد موثره گیاهان دارویی

فرشته گل محمد<sup>۱\*</sup>، محمد حسن ایکانی<sup>۲</sup>، سهیلا شکراله زاده<sup>۳</sup>

۱- مربی پژوهش، گروه شیمی آلی، پژوهشکده صنایع شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران  
۲- استادیار، گروه صنایع غذایی، پژوهشکده صنایع شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران  
۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، پژوهشکده صنایع شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران  
\*آدرس مکاتبه: تهران، خیابان انقلاب، خیابان فرصت (شهید موسوی) شماره ۷۱، صندوق پستی: ۳۵۳۸-۱۵۸۱۵  
تلفن و نمابر: ۸۸۸۳۸۳۲۴ (۰۲۱)  
پست الکترونیک: fgolmohamady@yahoo.com

### اهداف آموزشی

- گروه هدف: داروسازان و پزشکان عمومی
- ۱- آشنایی افراد با روش استخراج با آب فوق گرم
- ۲- کاربردهای روش استخراج با آب فوق گرم
- ۳- مقایسه با سایر روش‌های استخراج و مزایا و معایب آن
- ۴- آشنایی افراد با مطالعات انجام شده در زمینه استخراج با آب فوق گرم



**چکیده**

در این مقاله سعی شده است تا مقدمه‌ای بر خواص آب فوق گرم<sup>۱</sup>، اصول اولیه فرآیند استخراج و برخی از دیگر کاربردهای آن بررسی شود. هم‌چنین به طور خاص، تجهیزات موردنیاز جهت استخراج با استفاده از آب فوق گرم، مزایا و معایب آن در مقایسه با سایر روش‌ها از جمله تقطیر با بخار و سوکسله ارایه شده است. یکی از مهم‌ترین کاربردهای آب فوق گرم به عنوان فرآیندی نوین، استخراج مواد موثره گیاهی است. این فرآیند به دلیل استفاده از آب به عنوان حلالی سازگار با محیط زیست و با کارایی بالا در چارچوب فناوری‌های شیمیایی سبز<sup>۲</sup> قرار می‌گیرد. در این راستا، به برخی از فعالیت‌های پژوهشی صورت گرفته در زمینه طراحی و ساخت واحد آزمایشگاهی استخراج به روش آب فوق گرم و مطالعه تجربی استحصال مواد موثره گیاهان گشنیز، زیره سبز و اسطوخودوس اشاره شده است.

**کل واژگان:** استخراج با آب فوق گرم، روغن‌های اسانسی، گشنیز، زیره سبز، اسطوخودوس

<sup>1</sup> Superheated water

<sup>2</sup> Green Chemical Technologies



## مقدمه

دی الکتریک بسیار کمتری نسبت به آب فوق گرم دارد. هم‌چنین خواصی چون سرعت نفوذ و ویسکوزیته آن نیز به گازها شبیه بوده و در نتیجه در مقایسه با آب به عنوان حلالی کاملاً متفاوت عمل می‌کند.

اثرات دمایی یادشده بدین معنی است که آب فوق گرم می‌تواند خواص الکتریکی بسیار شبیه به حلال‌های آلی قطبی از خود نشان دهد. برای مثال، در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار ۴ برای آب برابر ۳۰ و برای متانول در دمای اتاق برابر ۳۳ است. در شکل شماره ۱ مقایسه تغییرات ثابت دی الکتریک آب خالص و مخلوط آب و متانول در دامنه دمایی از ۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. نزدیکی بسیار زیاد اعداد یاد شده به یکدیگر این نتیجه را دربردارد که در این شرایط، آب فوق گرم نیز می‌تواند طیف وسیعی از حل شونده‌های با قطبیت متوسط تا کم را در خود حل نماید. در سال‌های اخیر، استفاده از آب فوق گرم به عنوان حلالی ارزان، غیرسمی و تمیز به طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته است.

## استخراج با آب فوق گرم

روش استخراج با آب فوق گرم با اسامی دیگری مانند استخراج با آب زیر بحرانی<sup>۱</sup> و استخراج توسط آب تحت فشار با قطبیت کم<sup>۲</sup> و استخراج با آب داغ تحت فشار<sup>۳</sup> نیز معرفی شده است [۵، ۶]. آب در حالت مایع و در دماهای بالاتر از دمای نقطه جوش نرمال، سال‌هاست که به عنوان یک حلال صنعتی و عامل تمیزکننده<sup>۴</sup> در مواردی چون افزایش استخراج فرآورده‌های نفتی مانند روغن [۷]، استخراج گوگرد از سنگ معدن در فرآیند فرآش<sup>۵</sup> [۸] و گریس‌زدایی کاربرد داشته است. آب در حالت بخار، در فرآیندهایی چون تقطیر با بخار آب برای جداسازی اجزای موثره مواد گیاهی مانند روغن‌های اسانس‌ی مورد استفاده بوده است. در چند سال اخیر، این روش برای جداسازی آفت‌کش‌های کشاورزی از خاک و

آب به واسطه سطح وسیع پیوندهای هیدروژنی، حلالی منحصر به فرد به شمار می‌آید. بالا بودن نقطه جوش، ثابت دی الکتریک بالا و قطبیت شدید از دیگر خصوصیات آب به شمار می‌رود. در عین حال، با گرمادهی آب، به دلیل تضعیف شبکه پیوندهای هیدروژنی و افزایش انرژی جنبشی مولکولی، خصوصیات این حلال به طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. با افزایش دما، کاهش قابل ملاحظه و در عین حال منظم در خواص الکتریکی آب به وقوع می‌پیوندد. هم‌چنین افزایش دما باعث افزایش سرعت نفوذ و کاهش ویسکوزیته و کشش سطحی آب می‌شود [۱]. اگر فشار تا حدی افزایش یابد که آب در حالت مایع باقی بماند، این تغییرات در فراتر از نقطه جوش نرمال آب و تا محدوده نقطه بحرانی در ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد و ۲۱۸ bar و حتی در بیشتر از آن هم‌چنان ادامه خواهد داشت. در سراسر این محدوده وسیع از تغییرات، دانسیته در مقایسه با سایر خواص با کاهش اندک روبرو است. روشن است که ثبات نسبی دانسیته در محدوده تغییرات یاد شده می‌تواند به معنای اثر محدود فشار بر خواص آب تلقی شود. در جدول شماره ۱ برخی از خواص فیزیکی آب خالص شامل جرم مخصوص [۲]، ثابت دی الکتریک [۳] و ثابت تجزیه<sup>۱</sup> [۴] آورده شده است.

آب فوق گرم به آب مایع در محدوده دمایی بین ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تا دمای بحرانی اشاره دارد. در اغلب مواقع، این فاز به عنوان آب زیربحرانی<sup>۲</sup> شناخته می‌شود، ولی به دلیل تشابه اسم با فرآیند استخراج فوق بحرانی<sup>۳</sup>، در مراجع علمی ترجیح داده شده است تا از نام آب فوق گرم استفاده شود.

فشار لازم برای حفظ آب در حالت مایع نسبتاً پایین است. برای مثال اعمال فشار ۵ bar در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۵ bar در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۸۵ bar در ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مایع ماندن آب کفایت می‌کند. چنانچه در هر دمایی، فشار به زیر مقدار متناظر با نقطه جوش کاهش یابد، بخار آب فوق گرم<sup>۴</sup> ایجاد می‌شود. بخار آب فوق گرم ثابت

<sup>1</sup> Subcritical water extraction

<sup>2</sup> Pressurized low polarity water extraction, PLPWE

<sup>3</sup> Pressurized hot water extraction, PHWE

<sup>4</sup> Cleaning agent

<sup>5</sup> Frasch

<sup>1</sup> Dissociation constant

<sup>2</sup> Subcritical water

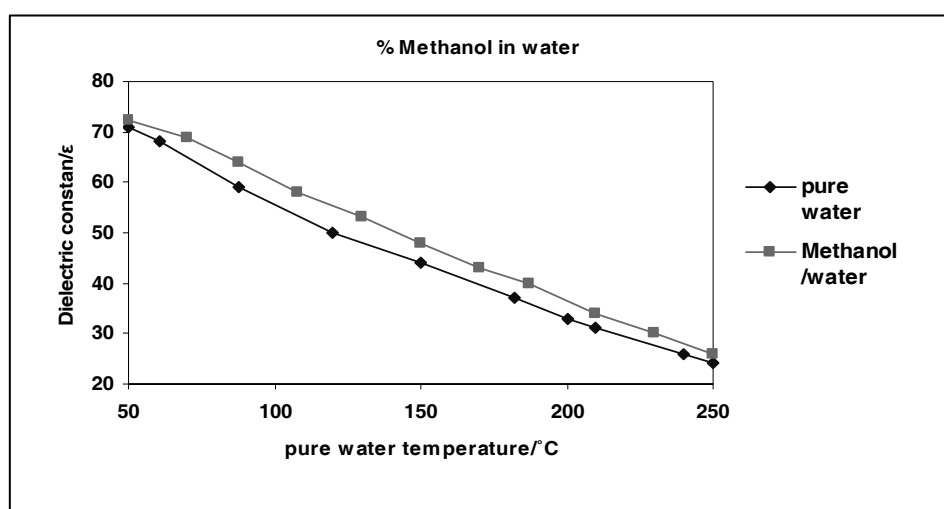
<sup>3</sup> Supercritical fluid extraction

<sup>4</sup> Superheated steam



جدول شماره ۱ - خواص فیزیکی آب در شرایط تجربی

ثابت تجزیه	ثابت دی الکتریک (ε)	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	فشار (bar)	دما (درجه سانتی گراد)
۱۰ <sup>-۱۴</sup>	۷۹/۷۳	۱/۰۰۰۰	۱	۲۲
۱۰ <sup>-۱۱/۵۵</sup>	۴۴/۷۷	۰/۹۲۹۳	۲۳۰	۱۵۰
۱۰ <sup>-۱۱/۳۳</sup>	۳۹/۹۶	۰/۹۰۶۰	۲۳۰	۱۷۵
۱۰ <sup>-۱۱/۱۹</sup>	۳۵/۵۱	۰/۸۷۸۰	۲۰۰	۲۰۰
۱۰ <sup>-۱۱/۱۸</sup>	۳۵/۵۸	۰/۸۷۹۳	۲۲۰	۲۰۰
۱۰ <sup>-۱۱/۱۷</sup>	۳۵/۶۳	۰/۸۸۰۱	۲۳۰	۲۰۰
۱۰ <sup>-۱۱/۱۶۶</sup>	۳۵/۶۸	۰/۸۸۱۰	۲۴۰	۲۰۰
۱۰ <sup>-۱۱/۰۷</sup>	۳۱/۷۰	۰/۸۵۱۳	۲۳۰	۲۲۵
۱۰ <sup>-۱۱/۰۳۳</sup>	۲۸/۰۹	۰/۸۱۹۲	۲۳۰	۲۵۰
۱۰ <sup>-۱۱/۰۵۹</sup>	۲۴/۷۱	۰/۷۸۲۷	۲۳۰	۲۷۵
۱۰ <sup>-۱۱/۱۶۸</sup>	۲۱/۴۷	۰/۷۴۰۱	۲۳۰	۳۰۰
۱۰ <sup>-۱۱/۴۶۵</sup>	۱۷/۵۵	۰/۶۷۵۸	۲۳۰	۳۳۰



شکل شماره ۱ - تغییر ثابت دی الکتریک آب و متانول با دما [۳]

معمولاً به شرایط ساختاری خوراک وابسته است.

### حلالیت در آب فوق گرم

هاتورن<sup>۱</sup> و همکاران وی، تغییرات حلالیت نمونه‌های مشخص را با دما آزمایش و اثر متقابل تعدادی از ترکیبات قطبی و نیمه قطبی را با جاذب‌های متفاوت بررسی کردند [۹]. آنها دریافتند که آب در دمای پایین می‌تواند پیوند قطبی و یا

گیاهان و برای استخراج مواد طعم‌دهنده و معطر از مواد اولیه گیاهی استفاده شده است. شاید بتوان مهمترین مزیت استفاده از آب فوق گرم را کاهش به کارگیری حلال‌های آلی به شمار آورد. روش استخراج با دی اکسید کربن<sup>۱</sup> فوق بحرانی که به عنوان رقیبی جدی در این زمینه مطرح است، به فشارهایی بالاتر نیازمند بوده و به دلیل ضعف حلال مورد استفاده میزان بازدهی فرآیند

<sup>1</sup> Hawthorne

<sup>1</sup> CO<sub>2</sub>



SFE قابل مقایسه است، اگر چه روش اول سریع تر نیز است [۱۲،۱۳]. برعکس رفتار نرمال آلکانها کاملاً متفاوت است و SWE بازیابی ضعیف تری نشان می‌دهد. به هر حال با کاهش فشار، نرمال آلکانها در بخار آب فوق گرم و دماهای ۲۵۰ یا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد استخراج می‌شوند. به نظر می‌رسد این امر ناشی از ثابت دی الکتریک پایین بخار باشد (مثلاً  $\epsilon=1$ ) که با میزان قطبیت هیدروکربن‌ها نیز سازگار است. ون باول<sup>۱</sup> و همکارانش روش‌های آب و بخار تحت فشار را برای استخراج بی بنزوفوران‌های کلردار و نفتالن‌ها از خاک‌های صنعتی بررسی کردند. شرایط بهینه بخار در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵۰ اتمسفر تعیین شد که در این حالت با نتایج سوکسله قابل مقایسه بود [۱۴]. مزیت استخراج با آب مایع در همان دما و فشار ۲۵۰ اتمسفر به ثابت دی الکتریک پایین بخار مربوط است. در دماهای بالاتر به دلیل اکسید شدن و تجزیه مقداری نمونه از دست می‌رود. موفقیت آنان در جداسازی آلاینده‌های کلردار نشان‌دهنده پتانسیل خوب این روش در اصلاح خاک است. اگر چه به طرق مشابه نتایج متعددی با گیاهان با قطبیت متفاوت به دست آمده است. تفاوت اصلی در این است که آب قطبیت زیاد دارد و استخراج بر مبنای فراریت نیست. بنابراین، ترکیبات اکسیژنه که از نظر اقتصادی اهمیت زیادی دارند بیشتر استخراج می‌شوند. در حالی که روش تقطیر با بخار و SFE آلکانها را به صورت انتخابی تر استخراج می‌کنند.

### پایداری

با توجه به دماهای بالا و احتمال اکسیداسیون و هیدرولیز نمونه‌های مورد آزمون، با روش آب فوق گرم تا دماهای بیش از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد پایدار هستند و در اکثر موارد در این روش تجزیه‌ای رخ نمی‌دهد، این موضوع به وسیله کروماتوگرافی انجام شده از نمونه‌های حاصل از استخراج با آب فوق گرم تایید شده است به طوری که گروه‌های عاملی مانند فنل‌ها و استرها عموماً پایدار می‌مانند [۱۵]. به عنوان مثال، استخراج فینل اوره موجود در علف‌کش‌ها در دمای

خشتی میان نمونه و ماتریس را بشکنند، اما برای شکستن پیوندهای واندروالس به آب با دمای بیشتر و جهت شکستن پیوندهای  $\pi-\pi$  به آب با دماهای خیلی بیشتر نیاز است. در بررسی‌های انجام شده روی تعدادی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای<sup>۱</sup> مشخص شد که افزایش دما در محدوده ۲۰۰ - ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد حلالیت را تا ۲۰۰۰۰ برابر افزایش می‌دهد [۱۰]. برخلاف روش استخراج با سیال فوق بحرانی<sup>۲</sup> تغییرات فشار نقش چندانی در این مورد ندارد. عدم وابستگی به فشار به این معنی است که در اکثر تحقیقات انجام شده کنترل فشار منحصراً به این دلیل انجام می‌شود که از حالت متراکم شده آب اطمینان حاصل شود.

### شرایط استخراج

در اکثر استخراج‌های انجام شده از آب مقطر و یا دیونیزه شده به عنوان حلال استخراج استفاده می‌شود. به منظور پیش‌گیری از انجام واکنش‌های جانبی، در حضور اکسیژن هوازادایی صورت می‌گیرد. کنترل pH محیط باعث می‌شود که میزان استخراج اجزای موردنظر افزایش یابد. این موضوع در تحقیقی توسط کرسنزی<sup>۳</sup> و همکارانش بر روی تعدادی از آفت‌کش‌های قطبی و نیمه قطبی بررسی شده است [۱۱]. در مواردی خاص که میزان استخراج مطلوب نباشد، حلال آلی به آب اضافه می‌شود تا استخراج آب فوق گرم افزایش یابد.

### مقایسه با سایر روش‌های استخراج

گزارش‌های بسیاری در ارتباط با مقایسه تکنیک SWE با روش‌های متداول از جمله استخراج گیاهان به وسیله سوکسله، استخراج تحت فشار با حلال<sup>۴</sup>، SFE و تقطیر با بخار ارایه شده است. در اکثر نمونه‌های زیست محیطی نتایج بسیار مشابه روش‌های قبلی بوده است، اگر چه تغییرات جالبی نیز نشان داده است. یانگ<sup>۵</sup>، هاتورن و همکاران وی دریافتند که نتایج اندازه‌گیری PAHها در روش‌های آب فوق گرم<sup>۶</sup>، سوکسله و

<sup>1</sup> Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH

<sup>2</sup> Supercritical fluid extraction, SFE

<sup>3</sup> Crescenzi

<sup>4</sup> Pressurised solvent extraction (PSE)

<sup>5</sup> Yang

<sup>6</sup> SWE

<sup>1</sup> Van Bavel



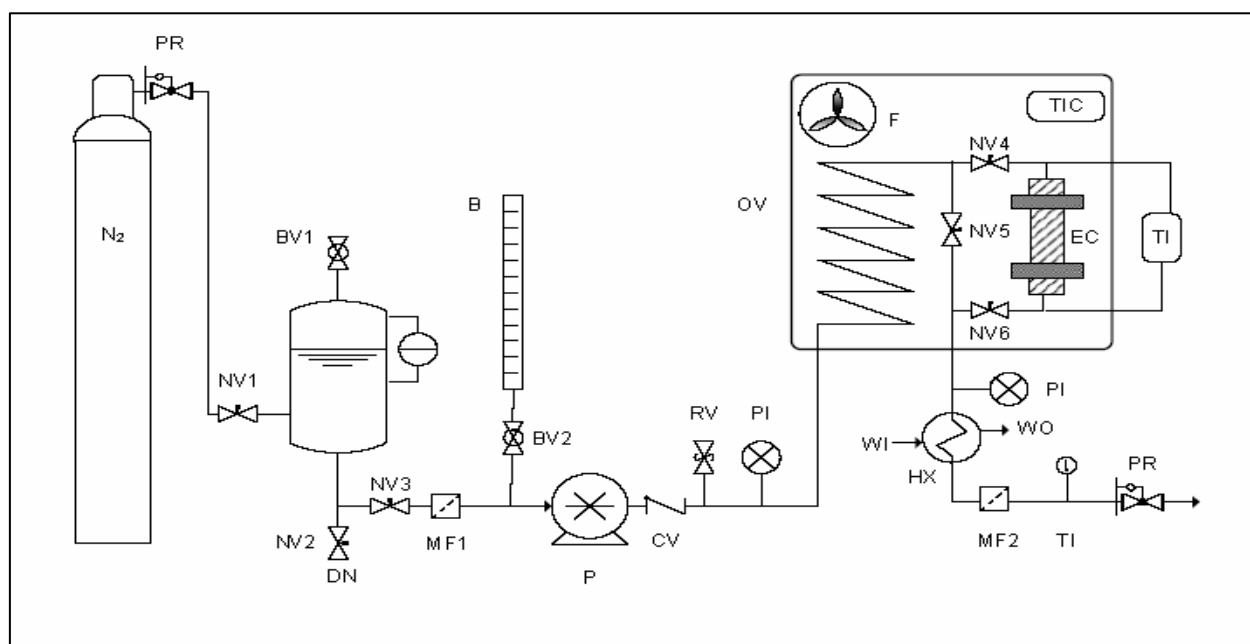
وظیفه تامین آب از یک مخزن حاوی آب دیونیزه و انتقال آن به درون ظرف استخراج را به عهده دارد. ظرف استخراج در آون قرار می‌گیرد. سیستم مجهز به یک رگلاتور فشار می‌باشد که وظیفه آن ثابت نگهداشتن فشار است. همچنین سیستم دارای یک مبدل حرارتی می‌باشد که عصاره حاصله توسط آن به سرعت سرد می‌شود. فرآیند استخراج عمدتاً به صورت ناپیوسته<sup>۳</sup> انجام می‌گیرد و در برخی مواقع نیز از اتصال مستقیم آن به دستگاه‌های آنالیز سود برده شده است [۱۷].

۱۲۰ درجه سانتی‌گراد منجر به از دست دادن ترکیب می‌شود حال آن‌که این ترکیب در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است. در تحقیق دیگری که توسط لو<sup>۱</sup> و همکارانش در زمینه استخراج اسیدهای کلره و استرهای مربوطه در علفکش‌ها، مشخص شد که هیدرولیز صورت گرفته و تمام اسیدهای موجود به اسید آزاد تبدیل شده و می‌توان آن را در رزین تعویض یون در تله<sup>۲</sup> جدا نمود [۱۶]. در هر حال پیشنهاد شده است که بایستی به کمک بازیابی محصولات فرعی و اصلی، پایداری نمونه‌ها را قبل از انتخاب روش بررسی نمود.

<sup>۱</sup> Lou                            <sup>۲</sup> Trap  
<sup>۳</sup> Batch

### تجهیزات مورد نیاز

وسایل مورد نیاز جهت انجام استخراج به روش آب فوق گرم در شکل شماره ۲ ارایه شده است. یک پمپ فشار بالا



شکل شماره ۲- دیاگرام سیستم استخراج با آب فوق گرم

B: بورت، BV: شیرتویی، CV: شیر یک طرفه، DN: خروجی، EC: ظرف استخراج، F: فن، HX: مبدل حرارتی

MF: صافی ریز، NV: شیرسوزنی، OVN: آون، P: پمپ، PI: نمایشگر فشار، PR: تنظیم کننده فشار،

RV: شیراطمینان، TI: نمایشگر دما، TIC: کنترل کننده نمایشگر دما، WI: ورودی آب، WO: خروجی آب [۱۸]

متصل باشد. می‌توان SWE را به طور غیرمستقیم به دستگاه کرماتوگرافی مایع<sup>۱</sup> یا مستقیم به دستگاه کرماتوگرافی با دتکتور طیف بینی جرمی<sup>۲</sup> متصل نمود. در اکثر تحقیقات انجام شده از سیستم‌های اندازه‌گیری کرماتوگرافی گازی<sup>۳</sup> به طور مستقیم استفاده شده است.

### کاربردهای آب فوق گرم

آب فوق گرم به دلیل خصوصیات جالب توجه خود در پانزده سال گذشته در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. عمده تحقیقات در این زمینه در مقیاس آزمایشگاهی بوده و مواردی نیز در مقیاس نیمه صنعتی<sup>۴</sup> هستند. مهم‌ترین زمینه‌های به کارگیری آب فوق گرم تاکنون در ارتباط با استخراج از جامدات (مانند خاک) و نمونه‌های پودر شده (مانند گیاهان) و نیز انجام واکنش‌های سنتز مواد آلی و یا تجزیه مواد آلی به اجزای پایه‌ای آنها بوده است. موارد یاد شده را می‌توان به ترتیب زیر تقسیم‌بندی نمود:

- استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH) و پسماندهای هالوژنه از خاک
- استخراج آفت‌کش‌ها از خاک
- مطالعات مربوط به اصلاح خاک
- نمونه‌های حاوی یون‌های فلزات واسطه
- انجام واکنش‌های شیمیایی در محیط آب فوق گرم
- استخراج از گیاهان

### استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای و پسماندهای هالوژنه از خاک

اگرچه استفاده از یک حلال قطبی برای جداسازی اجزای غیرقطبی غیرعادی به نظر می‌رسد، ولی در عین حال این روش در سال‌های گذشته یکی از مهم‌ترین زمینه‌های به کارگیری آب فوق گرم بوده است. در تحقیقی مقایسه‌ای که توسط هاتورن و همکارانش در سال ۲۰۰۰ میلادی برای استخراج

### استخراج به منظور اندازه‌گیری کمی

یکی از مشکلات استخراج با آب فوق گرم محلول مایی نسبتاً رقیق نهایی است. این امر ناشی از حلالیت نمونه و احتمال ترسیب آن و از دست رفتن نمونه بر اثر جذب ماتریس اولیه می‌باشد. زمانی که تفاوت حلالیت‌ها چشم‌گیر باشد، مشکل بروز می‌کند. به منظور جداسازی مقادیر بیشتر نمونه باید از ستون‌های با قطر کم دوری جست، زیرا ممکن است بر اثر رسوب بسته شود. ضروری است قبل از انجام هر گونه اندازه‌گیری محلول تغلیظ شود.

بنابراین، به دلیل این‌که محلول استخراج ماتریس تمیزی است، جابه‌جایی نمونه و تغلیظ آن به مراتب ساده‌تر از مواد موجود در نمونه اصلی است.

### استخراج با حلال

این روش شامل جمع‌آوری تمام حلال مائی استخراج‌کننده و استخراج آن با حداقل حلال آلی است. نمونه‌ای از این روش در استخراج گیاه مرزنجوش<sup>۱</sup> با هگزان به کار برده شده است [۱۹]. زمان استخراج تمام اجزا ۱۵ دقیقه است حال آن‌که روش تقطیر با بخار ۳ ساعت طول می‌کشد و بازده نیز به مراتب کمتر است.

### استخراج به وسیله فاز جامد<sup>۲</sup> و میکرو فاز جامد<sup>۳</sup>

یکی از اهداف اصلی روش SWE استفاده نکردن از حلال‌های آلی یا استفاده کم از آنها است. در این روش محلول مائی استخراج از کارتریج استخراج فاز جامد عبور داده شده و نمونه تغلیظ شده با حلال آلی بازیابی می‌شود. در روش دیگر محلول مایی با به کارگیری روش استخراج میکرو فاز جامد جداسازی می‌شود. نمونه‌ای از این روش توسط محققین با نمونه‌های متفاوت انجام شده است [۲۰،۲۱].

### سیستم‌های مرتبط

قبل از انجام استخراج و یا جداسازی نمونه موردنظر بهتر است سیستم استخراج مستقیماً به سیستم‌های اندازه‌گیری

<sup>1</sup> Liquid chromatography

<sup>2</sup> LC-MASS

<sup>3</sup> Gas chromatography

<sup>4</sup> Pilot plant scale

<sup>1</sup> Oregano

<sup>2</sup> Solid phase extraction, SPE

<sup>3</sup> Solid phase micro extraction (SPME)



هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای‌ها و آفت‌کش‌ها با آب فوق گرم در ۲۵۰ تا ۲۷۵ سانتی‌گراد در ۳۵ دقیقه می‌تواند در مقایسه با روش استخراج فوق بحرانی، خاک غیرحاصلخیز را به خاک حاصلخیز که قادر است رشد گیاهان را تشدید نماید، تبدیل کند [۲۴]. در تحقیق دیگری جهت اصلاح خاک‌های آلوده به بی‌فنیل‌های چند کلره<sup>۱</sup> با استفاده از آهن با ظرفیت صفر به عنوان معرف کلرزی و استخراج با استفاده از آب فوق گرم به عنوان محیط انتقال<sup>۲</sup> توسط یاک<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۹ میلادی انجام شده است [۲۵].

### استخراج نمونه‌های یون‌های فلزات واسطه

مشابه با استخراج آلاینده‌های آلی، مطالعاتی نیز در زمینه استخراج یون‌های فلزات واسطه و فلزات سمی با استفاده از آب فوق گرم و سپس به کارگیری روش‌های آنالیز همچون پلاسما یوج شده القایی<sup>۴</sup> و طیف‌سنجی جرمی<sup>۵</sup>، انجام پذیرفته است.

### انجام واکنش‌های شیمیایی در محیط آب فوق گرم

از جمله زمینه‌های بسیار جالب توجه در استفاده از آب فوق گرم، انجام واکنش‌های شیمیایی در این محیط است. قیمت پایین و طبیعت غیرآلوده‌کننده آب از جمله دلایل استفاده از آن برای دامنه وسیعی از واکنش‌های آلی به شمار می‌آید. انجام واکنش‌های شیمیایی در آب فوق گرم به دلیل تغییر خواص آن نسبت به آب معمولی در بسیاری از موارد امکان‌پذیر است. چنان‌که پیش از این بیان شد، ثابت دی‌الکتریک آب با افزایش دما، کاهش یافته و حلالیت مواد آلی در آن افزایش می‌یابد. چاندلر<sup>۶</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۸ میلادی واکنش آلکیلاسیون فنل و پارا - کرسول را با ترشیری - بوتیل‌الکل در شرایط آب فوق گرم را بررسی کرده‌اند. نتایج کار ایشان نشان می‌دهد که توزیع محصولات به دست آمده برای رسیدن به گزینش‌پذیری موردنظر، با تغییر دما امری امکان‌پذیر است

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از نمونه خاک مجاور یک پالایشگاه گازی با استفاده از روش‌های مختلفی چون سوکسله، آب فوق گرم، سیال فوق بحرانی و استخراج با فاز جامد صورت گرفت، نشان داده شد که مقدار میزان استخراج در روش‌های مختلف نسبتاً یکسان ولی کیفیت استخراج با یکدیگر متفاوت است [۲۲]. نتایج نشان داد که گزینش‌پذیری روش استخراج با آب فوق گرم برای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای نسبت به دیگر روش‌ها بیشتر است.

### استخراج آفت‌کش‌ها از خاک

در سال‌های گذشته این زمینه کاربردی برای استخراج با آب فوق گرم نیز بسیار متداول بوده است. دلیل این امر را بایستی در سازگاری این روش با نمونه‌های جامد جستجو کرد. یکی از تحقیقات جالب توجه در این زمینه توسط کریگر<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۰ میلادی برای استخراج یک نوع علف‌کش از خاک به دو روش استخراج فوق بحرانی و استخراج با آب فوق گرم صورت گرفته است. نتیجه این تحقیق نشان می‌دهد که انجام استخراج با کربن دی‌اکسید فوق بحرانی نسبتاً ناکارآمد است ولی استخراج با آب فوق گرم به بازدهی معادل با حلال‌های آلی منجر می‌شود. نکته قابل توجه این‌که استخراج با آب فوق گرم، نمونه‌هایی آبی را در اختیار می‌گذارد که تمیز بوده و بدون انجام هرگونه پیش‌نیاز، مستقیماً با روش HPLC قابل آنالیز است. در این بررسی، بازدهی استخراج با افزایش دما، افزایش یافت ولی در بیش از ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد مشکل هیدرولیز ماده علف‌کش تحت استخراج به وجود آمد. تغییر فشار در دامنه ۶۵ تا ۵۰۰ bar اثر اندکی در استخراج برجای گذاشت [۲۳].

### بررسی و مطالعات بهبود خاک

در گسترش مطالعات استخراجی، امکان به کارگیری استفاده از آب فوق گرم در اصلاح خاک<sup>۲</sup> نیز مدنظر قرار گرفت. یک تحقیق در مقیاس نیمه صنعتی به وسیله لاگادک<sup>۳</sup> و همکارانش در این زمینه انجام شد. ایشان دریافته‌اند که استخراج

<sup>1</sup> Polychlorinated Biphenyls (PCB)

<sup>2</sup>Transporting media

<sup>4</sup> ICP

<sup>6</sup> Chandler

<sup>3</sup> Yak

<sup>5</sup> AAS

<sup>1</sup> Krieger

<sup>3</sup> Lagadec

<sup>2</sup> Soil remediation





مختلف توسط آب فوق گرم در دو زمینه کاملاً مجزا شامل: ۱- استخراج مواد موثره خصوصاً اسانس‌ها از گیاهان و ۲- تعیین میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در گیاه گسترش یافته است. سابقه استخراج اسانس‌های گیاهی به وسیله آب فوق گرم چندان طولانی نبوده و اولین گزارش‌های علمی در این زمینه به سال ۱۹۹۸ میلادی باز می‌گردد. از آن زمان، تعدادی از گیاهان توسط محققین مختلف برای استخراج اسانس آزمایش شده‌اند. در جدول شماره ۲ موارد گزارش شده در مراجع علمی همراه با بیان شرایط کاری دیده می‌شوند.

[۲۶]. مروری بر فعالیت شیمیایی مواد آلی دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در آب فوق گرم توسط سیسکین<sup>۱</sup> و کاتریتزکی<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۰ میلادی صورت گرفته است. در واکنش‌های بررسی شده آب می‌تواند نقش کاتالیست، واکنش‌گر و حلال را داشته باشد. هم‌چنین در این تحقیق، به استفاده از آب فوق گرم در بازگردانی پلاستیک‌ها، سنتز مواد شیمیایی و تولید سوخت‌های مایع از منابع طبیعی اشاره شده است [۲۷]. مقالات متعدد دیگری تاکنون در این زمینه به چاپ رسیده و هر یک به بررسی امکان استفاده از آب فوق گرم در انجام واکنش‌های شیمیایی پرداخته‌اند [۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱].

### استخراج اسانس از گیاهان به وسیله آب فوق گرم

در سال‌های اخیر، مطالعات استخراج بر روی گیاهان

<sup>1</sup> Siskin

<sup>2</sup> Katritzky

جدول شماره ۲- استخراج روغن‌های اسانسی از گیاهان به روش آب فوق گرم

ردیف	گیاه	شرایط استخراج (°C)	شماره مرجع
۱	اکلیل کوهی (Rosemary)	۱۷۵ - ۱۲۵	۳۲ و ۳۳
۲	شکوفه میخک (Clove buds)	۱۵۰	۳۳ و ۳۴
۳	اکالیپتوس (Eucalyptus)	۱۵۰	۳۵
۴	نعناع (Peppermint)	۱۵۰ - ۱۰۰	۳۶ و ۳۷
۵	مرزنجوش (Marjoram)	۱۵۰	۳۸
۶	رازیانه (Fennel)	۱۵۰	۳۹
۷	برگ بو (Laurel)	۱۵۰	۴۰
۸	مرزه (Savory)	۱۵۰ - ۱۰۰	۳۷ و ۴۱
۹	برگ مرزنجوش (Oregano leaves)	۱۲۵ و استخراج با هگزان	۴۲ و ۴۳
۱۰	آویشن (Thymbra spicata)	۱۵۰	۴۴
۱۱	برگ رز (Rosa canina)	۱۵۰ - ۵۰	۴۵
۱۲	پوست لیمو (Lime peel)	۱۳۰	۴۶ و ۳۳
۱۳	اکالیپتوس (Eucalyptus)	۱۵۰	۴۷
۱۴	گشنیز (Coriander)	۱۷۵ - ۱۰۰	۴۹
۱۵	زیره سبز (Cumin)	۱۷۵ - ۱۰۰	۵۰
۱۶	اسطوخودوس (Lavandula)	۱۷۵ - ۱۰۰	۵۱



را با هدف‌گذاری دو جزء مهم اوژنول و اوژنیل استات ابا استفاده از آب فوق گرم انجام دادند [۳۵]. نتایج نشان داد که در دمای ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تنها در ۱۵ دقیقه این دو جزء بدون تخریب حرارتی به طور کامل استخراج شدند. در ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد این میزان استخراج در ۸۰ دقیقه عملی شد. در سال ۱۹۹۹ میلادی، خیمنز کارمونا<sup>۶</sup> و کاسترو<sup>۷</sup> برگ گیاه اکالیپتوس را تحت استخراج با آب فوق گرم قرار دادند [۳۶].

در سال ۱۹۹۹، آمان<sup>۸</sup> و همکاران، استخراج اسانس از گیاه نعناع<sup>۹</sup> با استفاده از آب فوق گرم را در کنار دو روش تقطیر با بخار آب و استخراج با سیال کربن دی‌اکسید فوق بحرانی مطالعه کردند [۳۷]. در این آزمایش‌ها، از برگ گیاه نعناع منطقه واشنگتن آمریکا استفاده شد. این برگ‌ها در هوا خشک شد، آسیاب و در ظروف پلی اتیلن قرار داده شد. در جدول شماره ۳ اجزای شناسایی شده این اسانس نشان داده شده است.

اولین بار استفاده از آب فوق گرم برای استخراج اسانس گیاه اکلیل کوهی توسط بازیل<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۸ میلادی گزارش شد [۳۲]. هم‌چنین این گروه در سال ۱۹۹۸ استخراج با آب فوق گرم را برای استخراج اسانس از گیاهان و برای برگ گیاه اکلیل کوهی<sup>۲</sup> برداشت شده در کشور انگلستان مورد استفاده قرار دادند [۳۳].

عصاره گیاه میخک قرن‌هاست که در صنایع غذایی، تولید عطر و ساخت داروهای گیاهی به کار برده شده است. در سال ۱۹۹۹، کلیفورد<sup>۳</sup> و همکاران استخراج شکوفه گیاه میخک<sup>۴</sup> را به چهار روش استخراج با آب فوق گرم، سیال کربن دی‌اکسید فوق بحرانی، تقطیر با بخار آب و استخراج با سوکسله مطالعه کردند [۳۳، ۳۴]. در این تحقیق، استخراج با دستگاه آب فوق گرم در شرایط عملیاتی شدت جریان ۲ mL/min، دما ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار ۴ گرم نمونه گیاه از شکوفه خشک شده میخک تولید شده در کشور ماداگاسکار انجام شد. آزمایش‌های سینتیکی استخراج با آب فوق گرم در ۱۰۰ دقیقه به انجام رسید. نتایج برای استخراج سه جزء اصلی کاریوفیلن، اوژنول و اوژنیل استات نشان داد که کاریوفیلن بسیار سریع‌تر از دو جزء اصلی دیگر استخراج شده است. این امر ممکن است به سبب غیرقطبی بودن این جزء باشد. هم‌چنین در سال ۱۹۹۹ میلادی روویو<sup>۵</sup> و همکاران، استخراج اسانس گیاه میخک

<sup>1</sup> Basile  
<sup>3</sup> Clifford  
<sup>5</sup> Roviov  
<sup>7</sup> Luque de Castro  
<sup>9</sup> *Mentha piperita*

<sup>2</sup> *Rosmarinus officinalis*  
<sup>4</sup> *Syzygium aromaticum*  
<sup>6</sup> Jimenez-Carmona  
<sup>8</sup> Ammann

جدول شماره ۳- اجزای شناسایی شده اسانس نعناع [۳۷]

ترکیب	ماده اصلی	ترکیب	ماده اصلی
۱	$\alpha$ -Pinene	۸	Menthofuran
۲	$\beta$ -Pinene	۹	Menthol
۳	Limonene	۱۰	Pulegone
۴	Eucalyptol	۱۱	Piperitone
۵	Sabinene hydrate	۱۲	Menthyl acetate
۶	Menthone	۱۳	$\beta$ -Caryophyllene
۷	Isomenthone	۱۴	Germacrene-D



حدود ۱۰۰ تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد در شدت جریان ۱ ml/min و فشار حدود ۵۰ bar بررسی شد. با افزایش دما تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بازدهی مرتباً افزایش یافت. با افزایش دما تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد شرایط نسبتاً بدون تغییر ماند. در نتیجه دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. انجام آزمایش در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و شدت جریان ۱ ml/min در فشارهای ۲۰، ۹۰ و ۲۰۰ bar صورت گرفت و تغییر محسوسی در کروماتوگرام‌های حاصله مشاهده نشد. لذا فشار متوسط ۵۰ bar به عنوان بهترین انتخاب در نظر گرفته شد. آزمایش‌های سینتیکی در شرایط بهینه نشان داد که منوترین‌ها دیرتر از همه اجزای استخراج شده‌اند. به طور کلی، رابطه خوبی بین حلالیت اجزاء در آب و سرعت استخراج می‌توان مشاهده کرد. جالب توجه این‌که سینتیک استخراج متناسب با حجم آب عبور کرده از روی گیاه است. نتیجه این‌که سرعت استخراج با تقسیم‌پذیری<sup>۴</sup> اجزای بین ماده گیاهی و آب و نه با سرعت نفوذ اجزاء در درون گیاه کنترل می‌شود. سینتیک فرآیند استخراج با آب فوق گرم در شرایط بهینه در شکل شماره ۳ دیده می‌شود.

مقایسه‌ای بین سینتیک استخراج سه جزء اصلی اسانس نعناع<sup>۱</sup> با سه روش استخراج با سیال فوق بحرانی، آب فوق گرم و تقطیر با بخار آب صورت گرفت. مشخص شد که روش استخراج با سیال فوق بحرانی پایین‌ترین بازدهی را به دست داده است. در میان دو روش دیگر، تقطیر با بخار آب وضعیت مناسب‌تری داشت. در روش استخراج با آب فوق گرم، ملاحظه شد که افزایش فشار بر خلاف اطلاعات ارائه شده توسط دیگر محققین، باعث افزایش بازدهی فرآیند شده است. در سال ۱۹۹۹، Jimenez-Carmona<sup>۲</sup> و همکاران استخراج اسانس گیاه مرزنجوش<sup>۳</sup> را با دو روش استخراج با آب فوق گرم و تقطیر با بخار آب مطالعه کردند [۳۸]. برگ گیاه مرزنجوش منطقه کور دوبا در جنوب اسپانیا نگهداری شده، در ۴ درجه سانتی‌گراد در آزمایش‌ها استفاده شد. مقدار گیاه برای آزمایش استخراج با آب فوق گرم و تقطیر با بخار آب به ترتیب ۱/۴ و ۱۴۰ گرم در نظر گرفته شد. گیاه دقیقاً پیش از هر آزمایش آسیاب شد. در آزمایش تقطیر با بخار آب که در یک دستگاه از نوع Clevenger انجام شد، ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب برای ۱۸۰ دقیقه استفاده شد. مقدار اسانس به دست آمده ۶/۷ میلی‌لیتر بوده است. استخراج با آب فوق گرم در دمای

<sup>1</sup> 1-menthol, menthone, eucalyptol

<sup>2</sup> Jimenez-Carmona

<sup>3</sup> *Thymus mastichina*

<sup>4</sup> Partitioning

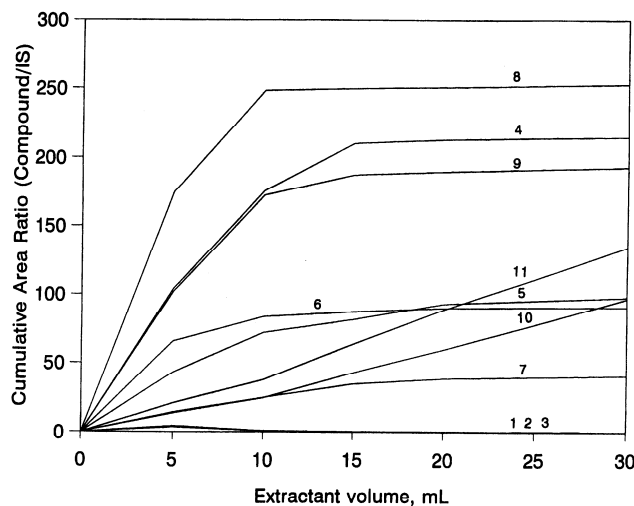


Fig. 2. Kinetic curves obtained by SWCE under optimum working conditions for (1)  $\alpha$ -pinene; (2)  $\beta$ -pinene; (3)  $\beta$ -myrcene; (4) eucalyptol; (5) linalool; (6) 2-methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; (7) terpinen-4-ol; (8)  $\alpha$ -terpineol; (9) geraniol; (10) geranyl acetate and (11) 4-ethenyl- $\alpha,\alpha$ , 4-trimethyl-3-(1-methylethenyl) cyclohexanemethanol (11). Eucalyptol peaks were divided by 8 in order to fit them into the scale.

شکل شماره ۳- منحنی‌های سینتیکی در شرایط بهینه استخراج بر گیاه مرزنجوش [۳۸]



پیشین گزارش شد، در این تحقیق فشار برابر ۲۰ bar در نظر گرفته شد.

اثر شدت جریان در حدود ۰/۵ تا ۳ ml/min بررسی شد. افزایش دبی استخراج اکثر ترکیب‌های منوترپنی را تشدید نمود، در حالی که برای ترکیب‌های اکسیژنه استخراج در شدت جریان ۲ ml/min حداکثر شد. مقایسه بین سه روش به کارگرفته شده از حیث سرعت، بازدهی استخراج، سبب بودن روش و احتمال تعیین ترکیب درصد محصول انجام شد. واضح است که روش استخراج با آب سریع‌تر از دو روش معمول دیگر است. استخراج در این روش ۵۰ دقیقه به طول می‌انجامد، در حالی که روش تقطیر و استخراج با حلال به ترتیب ۴ و ۲۴ ساعت طول کشید. بازدهی استخراج در روش آب فوق گرم از نظر کمی بیش از دو روش دیگر است. این ادعا در شکل شماره ۴ با کروماتوگرام‌های عصاره به دست آمده برای مقدار مشابهی از نمونه و مقادیر نسبت سطح زیر پیک برای ترکیب‌های اصلی نسبت به استاندارد داخلی ثابت شود.

در سال ۲۰۰۰ میلادی گامز گارسیا<sup>۱</sup> و کاسترو<sup>۲</sup> فرآیند استخراج با آب فوق گرم را همراه با دو روش معمول تقطیر با بخار آب و استخراج با حلال، برای گیاه رازیانه<sup>۳</sup> آزمایش کردند [۳۹]. برای انجام آزمایش‌های استخراج به سه روش آب فوق گرم، تقطیر با بخار آب و استخراج با حلال، از ۴ گرم گیاه رازیانه منطقه جنوب اسپانیا<sup>۴</sup> که تا زمان آزمایش در ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری می‌شد، استفاده شد. مقادیر بهینه به دست آمده برای متغیرها در جدول شماره ۴ آمده است.

دمای ظرف استخراج عاملی کلیدی در استخراج مداوم تشخیص داده شد. با افزایش دما تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بازدهی استخراج افزایش یافت. در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد، بازدهی استخراج ترکیب‌های منوترپنی افزایش یافت، ولی برای ترکیب‌های اکسیژنه احتمالاً به واسطه تجزیه حرارتی آنها، کاهش مشاهده شده است. برای دماهای بیشتر از ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد، بوی شدید سوختگی از عصاره استشمام شد. لذا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان بهترین دما انتخاب شد. به دلیل اثر کم فشار بر بازدهی که در مقالات

<sup>۱</sup> Gamiz-Gracia<sup>۲</sup> Luque de Castro<sup>۳</sup> Foeniculum vulgare<sup>۴</sup> Cordoba

جدول شماره ۴- نتیجه بهینه‌سازی متغیرها در روش استخراج با آب فوق گرم [۳۹]

متغیر	محدوده مطالعه	مقدار بهینه
<i>SWE</i>		
Temperature (°C)	۵۰ - ۲۰۰	۱۵۰
Pressure (bar)	—	۲۰
Flow rate	۰/۵ - ۳/۰	۲/۰
Amount of sample (g)	۲/۰ - ۵/۰	۴/۰
<i>Gas chromatography</i>		
Carrier		Helium
Injection volume (μl)		۲
Split ratio	۱:۳۰/۱:۶	SGL-۵
Carrier flow rate (ml min <sup>-1</sup> )		۱:۶
Temperature gradient (°C min <sup>-1</sup> )		۱/۰
Ramp 1	۱-۵	۱
Ramp 2	۱-۵	۵



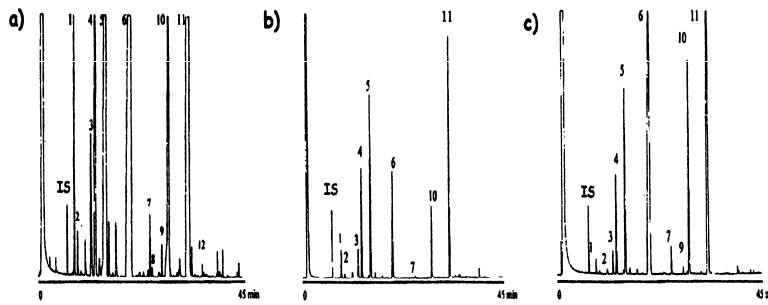


Fig. 4. Chromatograms of the SWE (a), dichloromethane extraction (b) and hydrodistillation (c) of fennel essential oil. Peaks identification: (1)  $\alpha$ -pinene; (2)  $\beta$ -pinene; (3)  $\beta$ -myrcene; (4)  $\alpha$ -phelandrene; (5) limonene; (6) unknown; (7) camphor; (8) terpinen-4-ol; (9) linalyl propanoate; (10) unknown; (11) anethol; (12): copaene.

شکل شماره ۴- کروماتوگرام‌های حاصل از روش‌های استخراج با آب فوق گرم (a)، استخراج با دی کلرومتان (b) و تقطیر با بخار آب (c) برای اسانس گیاه رازیانه [۳۹]

تقطیر با آب و استخراج فوق بحرانی نشان‌دهنده آن است که گزینش‌پذیری نسبی استخراج اسانس گیاه مرزه با آب فوق گرم، نسبت به اجزای اکسیژن‌دار بیش از دو روش تقطیر با بخار آب و استخراج با حلال است. در سال ۲۰۰۱، آیالا<sup>۱</sup> و کاسترو<sup>۲</sup> استخراج مداوم روغن اسانسی گیاه پونه کوهی را مطالعه کرده و با روش معمول تقطیر با بخار آب مقایسه نمودند [۴۲]. پونه، گیاهی دارویی به شمار می‌آید و در تهیه بسیاری از انواع غذاها نیز کاربرد دارد. برگ‌های پونه کشت شده در کشور اسپانیا پس از آسیاب شدن، همگن شدن و نگهداری در دمای ۴- درجه سانتی‌گراد در این تحقیق استفاده شدند. در انجام هر آزمایش، ظرف استخراج با ۱/۸ گرم برگ گیاه پونه پر شد. در این تحقیق عوامل موثر بر استخراج شامل دما، فشار و دبی حلال آب در نظر گرفته شد. نتیجه بررسی سینتیکی استخراج نشان داد که در ۱۵ دقیقه ابتدای کار، بخش عمده اجزا استخراج شده‌اند. برای مقایسه نتایج با روش تقطیر با آب، آزمایش‌های جداگانه‌ای با ۳۰ گرم برگ آسیاب شده پونه و ۵۰۰ میلی‌لیتر آب انجام شد. مقدار اسانس حاصله پس از زمان ۳ ساعت، ۰/۷۵ میلی‌لیتر بوده است.

علاوه بر تحقیق فوق، در سال ۲۰۰۲ میلادی، کوبوتووا<sup>۳</sup> و همکاران مدل‌سازی سینتیکی و ترمودینامیکی استخراج اسانس گیاه مرزه با آب فوق گرم را انجام دادند [۴۳]. در سال ۲۰۰۳، اوزل<sup>۴</sup> و

پریز<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۰ میلادی، با روش استخراج با آب فوق گرم، اسانس گیاه برگ بو<sup>۲</sup> استخراج نموده و با روش‌هایی چون استخراج بادی کلرومتان فوق گرم، تقطیر با بخار آب و استخراج معمولی با دی کلرومتان مقایسه نمودند [۴۰]. مقایسه اجزای استخراج شده با دو روش آب فوق گرم و دی کلرومتان در شرایط بهینه نشان داده است که الف) مقدار اسانس در روش آب فوق گرم بیشتر است و ب) به طور اساسی مقدار بیشتری از اجزای اکسیژنه و مقدار کمتری از اجزای تریپنی در عصاره آبی وجود دارند.

در سال ۲۰۰۱ میلادی، کوباتووا<sup>۳</sup> و همکاران، فرآیند استخراج با آب فوق گرم، استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی و تقطیر با بخار آب را بر دو گیاه مرزه<sup>۴</sup> و نعناع<sup>۵</sup> بررسی کردند [۴۱]. استخراج در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ۳۰ دقیقه از نظر کمی با ۴ ساعت تقطیر برابری نموده است. همچنین به صورت انتخابی بیشتر اجزای اکسیژنه استخراج شده‌اند. مقدار مورد مصرف از هر یک از گیاهان برای روش‌های استخراج با آب فوق گرم، استخراج با سیال فوق بحرانی و تقطیر با بخار آب به ترتیب ۰/۸، ۱/۰ و ۲۵ گرم بوده است. کلیه آزمایش‌های استخراج با آب فوق گرم با شدت جریان ۱ ml/min و در فشار ۶۰ تا ۷۰ bar انجام شد. میزان غلظت اجزای موثره گیاه مرزه با سه روش آب فوق گرم،

<sup>1</sup> Ayala  
<sup>3</sup> Kubatova

<sup>2</sup> Luque de Castro  
<sup>4</sup> Ozel

<sup>1</sup> Per  
<sup>3</sup> Kubatova  
<sup>5</sup> Mentha piperita

<sup>2</sup> Laure  
<sup>4</sup> Satureja hortensis



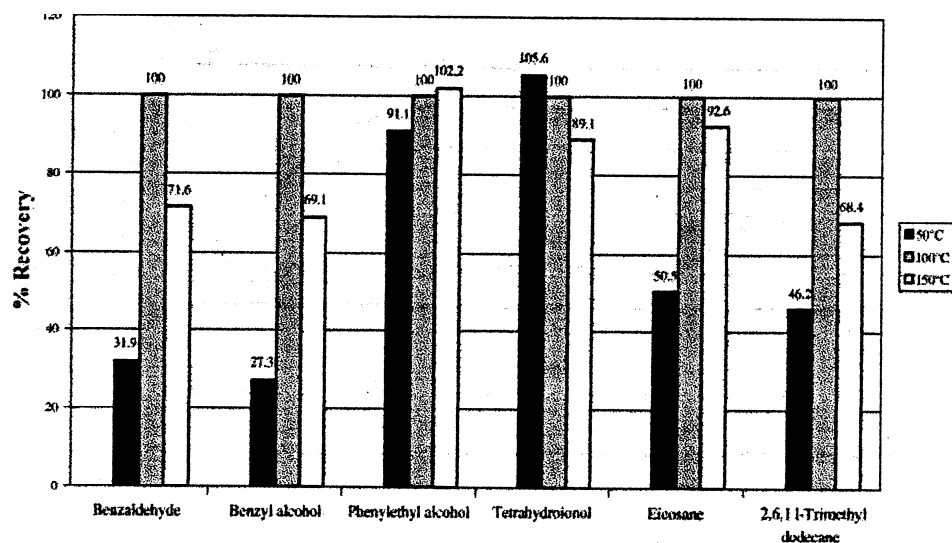
در سال ۲۰۰۴، اوزل و کلیفورد<sup>۲</sup> روش استخراج با آب فوق گرم را برای برگ گیاه رز<sup>۳</sup> با هدف تعیین شرایط بهینه استخراج شامل دما، فشار و شرایط سینتیکی در حالت مداوم بررسی کردند [۴۵]. روش‌های معمول استخراج اسانس از گیاه رز، استخراج با حلال، تقطیر با بخار آب و تقطیر با آب است. برای جداسازی اسانس از فاز آبی استخراجی از روش استخراج با فاز جامد<sup>۴</sup> استفاده شد. دلیل این امر، عدم کارایی روش استخراج مایع - مایع با حلال هگزان در این مورد خاص ذکر شده است. آنالیز اجزای اسانس با روش GC-FID و GC-TOF/MS انجام شد. برگ گیاه رز منطقه Leeds کشور انگلستان برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد. برگ‌های تازه گیاه در ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری و در فاصله زمانی حداکثر دو ماه آزمایش شدند. برای بررسی اثر فشار، فشارهای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ bar استفاده شد و نتیجه، عدم تاثیر قابل توجه آن بر روند استخراج اجزا بود. فشار ۵۰ bar به عنوان نمونه انتخاب شد. بررسی اثر دما در ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و در فشار ۵۰ bar انجام شد. اثر دما بر بازدهی استخراج شش جزء اصلی اسانس گیاه رز با روش آب فوق گرم در شکل شماره ۵ نشان داده شده است.

همکاران استخراج اسانس گیاه آویشن<sup>۱</sup> را به روش آب فوق گرم مطالعه کردند [۴۴]. این تحقیق برای دستیابی به شرایط بهینه استخراج از جمله دما، زمان استخراج، فشار و شدت جریان آب انجام شد. در این مطالعه، اثر دما بر ترکیب درصد اسانس این گیاه نیز بررسی شد. برگ‌های گیاه آویشن روئیده در مناطق جنوب شرقی کشور ترکیه، جمع‌آوری شد و در معرض هوا خشک شد و در کیسه‌های پلی اتیلن تا زمان آزمایش نگهداری شد. آزمایش‌ها، برای ۳۰ دقیقه و به منظور دستیابی به حداکثر تعداد ۱۵ تا ۱۶ جزء اسانسی انجام شد. ملاحظه شد که استخراج کامل در ۱۵ دقیقه انجام شده است. در ۵ دقیقه اول استخراج، ۶۸ تا ۸۶ درصد از مقدار پنج جزء اصلی ذکر شده، جداسازی شده و در این میان، دو جزء کارواکول و تیمول در زمان ۲۰ دقیقه به حداکثر جداسازی رسیدند. بقیه اجزا در ۵ دقیقه اول، استخراج شدند. نتایج آزمایش‌های سینتیکی به روشی نشان داد که روش استخراج با آب فوق گرم بسیار سریع‌تر از روش‌های معمول عمل می‌کند. عطر اسانس استخراج شده با این روش، بسیار غلیظ‌تر و قوی‌تر از خود گیاه به نظر رسیده ولی با دیگر روش‌های معمول مقایسه نشد.

<sup>1</sup> *Thymbra spicata* L.      <sup>2</sup> Clifford

<sup>3</sup> *Rosa canina*

<sup>4</sup> Solid phase extraction, SPE



شکل شماره ۵- اثر دما بر بازدهی استخراج شش جزء اصلی اسانس گیاه رز با روش آب فوق گرم [۴۵]



گیاه اسطوخودوس [۵۳،۵۴]. صورت گرفته است. در انجام کلیه آزمایش‌ها، پارامترهای موثر بر فرآیند استخراج مانند دما، فشار، شدت جریان، اندازه ذرات و زمان استخراج بررسی و شرایط بهینه فرآیند تعیین شد. اولین گونه بذر تحت بررسی بذر گشنیز بود. از نکات قابل توجه در مورد بذر گشنیز آن است که بخش عمده‌ای از اسانس را ماده لینالول<sup>۱</sup> تشکیل می‌دهد، به همین دلیل برای تعیین بهترین شرایط عملیاتی از جمله دما، شدت جریان، اندازه ذرات و فشار حداکثر شدن جزء اصلی اسانس گشنیز یعنی لینالول مدنظر قرار گرفت. بهترین شرایط به دست آمده برای بذر گشنیز شامل فشار (۲۰ bar)، دما (۱۲۵ درجه سانتی‌گراد) و شدت جریان (۲ ml/min) با ۵۰۰ μm اندازه ذرات است. در طول زمان استخراج، جهت بررسی سینتیک استخراج نمونه‌های متعدد گرفته شد. نتیجه انجام آزمایش و روند استخراج لینالول با زمان برای اندازه‌های مختلف ذرات در شکل شماره ۶ دیده می‌شود. میزان استخراج اسانس برای اندازه ذرات ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ میلی‌لیتر به ترتیب ۰/۲۲۹، ۰/۲۲۳ و ۰/۱۳۹ (v/w) بر مبنای خشک است.

هم‌چنین ترکیب درصد اسانس بذر گشنیز برحسب درصد اجزا به کل اسانس برای سه روش استخراج با آب فوق گرم در شرایط بهینه، تقطیر با آب (۳ ساعت) و استخراج با حلال به روش سوکسله<sup>۲</sup> (۱۲ ساعت) مقایسه شد. نتایج نشان‌دهنده آن است که تعداد قابل توجهی از اجزای اکسیژن‌دار مهم مانند لینالول، دکانال، کومین آل‌دییدوترپین - ۷ - ال با روش استخراج با آب فوق گرم به میزان بیشتری استخراج قرار گرفته‌اند. مشاهده می‌شود که یکی از ترپن‌های شاخص به نام پارا- سیمن دارای مقدار بیشتری برای روش آب فوق گرم است و چنان‌که پیش از این آمد، احتمال می‌رود محصول تجزیه بخشی از اجزای اکسیژن‌دار مانند لینالول باشد. با توجه به کیفیت اسانس‌های گیاهی که بستگی مستقیمی به میزان اجزای اکسیژن‌دار آن دارد، در مجموع می‌توان اسانس گشنیز به دست آمده از فرآیند استخراج با آب فوق گرم را دارای کیفیتی مناسب ارزیابی نمود.

در سال ۲۰۰۴ میلادی تحقیقی مقایسه‌ای لیمو<sup>۱</sup> به روش استخراج با آب فوق گرم و تعدادی از روش‌های معمول انجام شد [۴۶]. در این تحقیق اثر عواملی چون دما، زمان استخراج دینامیک و استاتیک و شدت جریان حلال را بررسی شد. محققین فوق، روش استخراج با آب فوق گرم را با روش‌های تقطیر با بخار آب و استخراج با حلال دی کلرومتان با استفاده از امواج صوتی<sup>۲</sup> مقایسه نمودند. مقایسه به عمل آمده برای مقدار مشخصی از عصاره نشان داد که بیشترین مقدار اجزای اکسیژنه متعلق به روش آب فوق گرم است. شایان ذکر است کلیفورد<sup>۳</sup> و همکاران، استخراج lemon oil را نیز توسط آب فوق گرم گزارش کرده‌اند [۳۳].

هم‌چنین اوزل<sup>۴</sup> و کایماز<sup>۵</sup> در سال ۲۰۰۴، با سه روش استخراج با آب فوق گرم، تقطیر با بخار آب و استخراج با سوکسله، گیاه پونه<sup>۶</sup> را تحت اسانس‌گیری قرار دادند [۴۷]. استخراج با آب فوق گرم در چهار دمای ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بیشترین مقدار اسانس در این تحقیق برای آب فوق گرم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۶۰ bar و شدت جریان ۲ ml/min و ۳۰ دقیقه زمان استخراج به دست آمد. اجزای اصلی شناخته شده شامل بورنئول، ترپین-۴-ال و کارواکرول بوده و مقدار اسانس استخراجی در حد ۳/۷۶ تا ۴/۱۱ درصد بر مبنای ۱۰۰ گرم برگ گیاه خشک به دست آمد.

در سال ۲۰۰۵ میلادی گوگوس<sup>۷</sup> و همکاران، استخراج اسانس بخش‌های مختلف گیاه<sup>۸</sup> شامل برگ‌ها و گل‌های آن را با آب فوق گرم بررسی کردند [۴۸].

در این راستا یک طرح پژوهشی در پژوهشکده صنایع شیمیایی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران به اجرا در آمده و طی آن، طراحی و ساخت یک واحد آزمایشگاهی استخراج با آب فوق گرم به انجام رسیده است [۱۸]. در این تحقیق، استخراج در شرایط آب فوق گرم بر بذر گیاه گشنیز [۴۹،۵۰] و بذر زیره سبز [۵۱،۵۲] و بخش‌های گل و برگ‌های

<sup>1</sup> Citrus aurantifolia

<sup>3</sup> Clifford

<sup>5</sup> Kaymaz

<sup>7</sup> Gogus

<sup>2</sup> Sonication

<sup>4</sup> Ozel

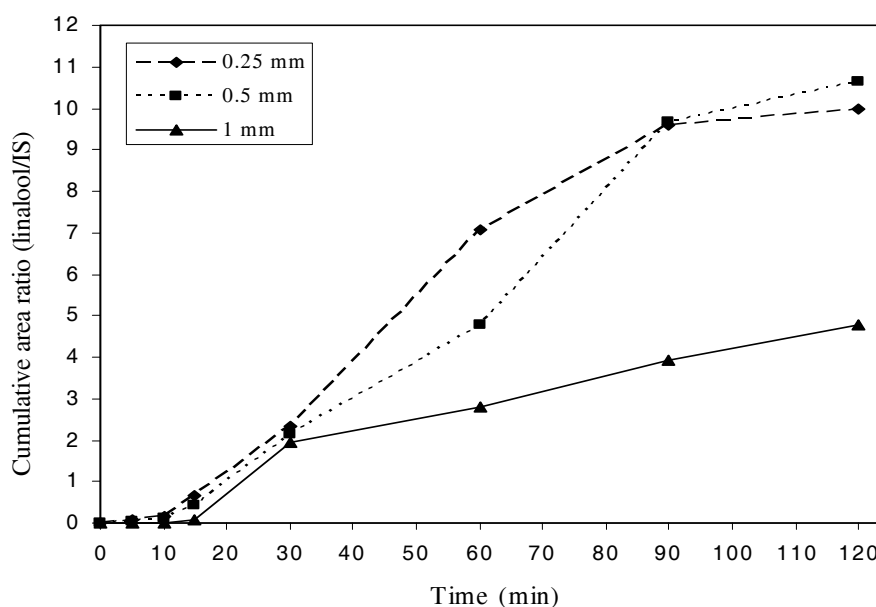
<sup>6</sup> Origanum onites

<sup>8</sup> Achillea monocephala

<sup>1</sup> Linalool

<sup>2</sup> Soxhle





شکل شماره ۶- روند استخراج لینالول از بذر آسیاب شده گشنیز با اندازه ذرات ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ mm [۴۹]

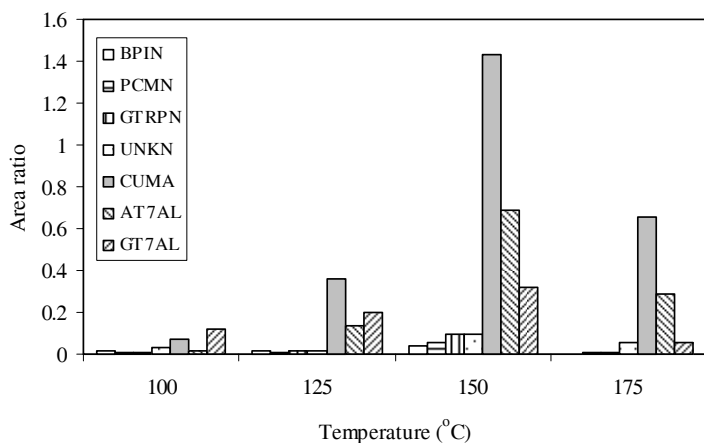
دستگاه استاندارد Soxhlet) مقایسه شد. در شکل شماره ۸ سینتیک استخراج برخی از مهم‌ترین اجزای اسانس گیاه اسطوخودوس شامل بورنتول، لینالول، ۱- ۸ سینتول، آلفا- تریپنتول، کامفر، لینالیل استات، کاریوفیلین، تریپنن-۴- ال ولواندولیل استات مشاهده می‌شود. نتیجه حاصله گویای آن است که بین ۶۰ تا ۸۰ min برای تکمیل استخراج کافی است.

با مقایسه ترکیب درصد اسانس حاصل از گیاه اسطوخودوس به دست آمده از سه روش مشاهده می‌شود که تعداد قابل توجهی از اجزای اکسیژن‌دار اسانس مانند سابینن هیدرات، کامفر، بورنتول، تریپنن-۴- ال، آلفا- تریپنتول، ایزوبورنیل فورمات، کومین آلدئید، لینالیل استات و ولواندولیل استات با روش استخراج با آب فوق گرم به میزان بیشتری استخراج شده‌اند. در عین حال، اجزای هیدروکربنی فاقد اکسیژن مانند ترپن‌ها و اجزای سنگینی مانند آلفا- فارنسن، کادینول و بیسابولول استخراج نشده‌اند. برخی از ترپن‌ها مانند سابینن و پارا- سیمن احتمالاً محصولات حاصل از تجزیه بخشی از اجزای اکسیژن دارمانند لینالول هستند. با توجه به این‌که کیفیت اسانس‌های گیاهی بستگی مستقیمی به میزان اجزای اکسیژن‌دار آنها دارد، در مجموع می‌توان اسانس اسطوخودوس حاصل از فرآیند استخراج با آب فوق گرم را دارای کیفیتی بالاتر ارزیابی کرد.

دیگر گونه مورد بررسی زیره سبز بوده است. به دلیل اهمیت دمای استخراج در روش استخراج با آب فوق گرم، اثر دما بین ۱۰۰ تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. دماهای انتخابی شامل ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد است. نتایج حاصله در شکل شماره ۷ مشاهده می‌شود. شرایط عملیاتی آزمایش انجام شده شامل، وزن نمونه ۴/۰ گرم، شدت جریان ۲ mL/min، اندازه ذرات معادل ۰/۵ mm، فشار سیستم ۲۰ bar و زمان استخراج ۶۰ min بوده است. بر اساس نتایج به دست آمده، دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بهترین گزینه برای انجام استخراج تعیین شد. در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد کاهش بازده و بوی نامطلوب حاصل از تجزیه اجزاء ملاحظه شد. در ارتباط با بازده این روش در مقایسه با روش‌های تقطیر با آب و سوکسله، مشاهده شد که راندمان بیش از روش سوکسله و معادل با روش تقطیر با آب می‌باشد.

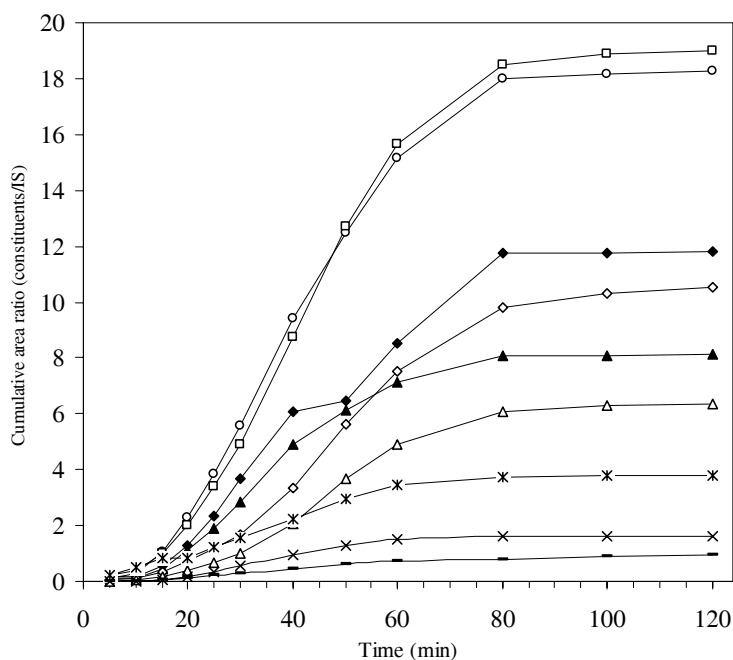
آخرین گونه مورد بررسی اسطوخودوس بود که پس از انتخاب بهترین شرایط برای این گیاه شامل فشار (۲۰ bar)، دما (۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) و شدت جریان (۳ mL/min)، سینتیک استخراج بررسی شد. برای این آزمایش‌ها، مقدار ۴ گرم گیاه آسیاب شده با اندازه ذرات بین ۲۵۰ تا ۵۰۰ μm استفاده شد. هم‌چنین، نتایج حاصل از استخراج با روش آب فوق گرم برای هر نمونه، با دو روش متداول تقطیر با آب (به وسیله دستگاه استاندارد Cleavenger) و استخراج با حلال (به وسیله





شکل شماره ۷- اثر دمای استخراج بر روند استخراج اجزای تشکیل دهنده اسانس بذر زیره سبز [۵۱]

Pinene, PCMN: p-cymene, GTRPN:  $\gamma$ -Terpinene, UNKN: unknown, CUMA: cuminaldehyde, AT7AL:  $\alpha$ -BPIN:  $\beta$ -Terpinen-7-al, GT7AL:  $\gamma$ -Terpinen-7-al



شکل شماره ۸- سینتیک استخراج اجزای اسانس گیاه اسطوخودوس با زمان در شرایط فرآیندی بهینه (فشار: ۲۰ bar، دما: ۱۵۰ درجه سانتی گراد، شدت

جریان: ۳ ml/min) [۵۳]

□ Borneol, ○ Linalool, ◆ 1,8-Cineole, ◇  $\alpha$ -Terpineol, ▲ Camphor, Δ Linalyl acetate, \* Caryophyllene, × Terpinene-4-ol, - Lavandulyl acetate



## نتیجه گیری

با علاقه روز افزون در به کارگیری حلال‌های آلی کم‌خطر و بی‌خطر جهت استخراج به ویژه در زمینه‌های استخراج ترکیبات خاص یا فعال از گیاهان دارویی، روش استخراج با آب فوق گرم به عنوان روشی سهل و ساده معرفی و شناخته شده است. تجهیزات مورد نیاز این روش نیز ساده است و همانند تکنیک استخراج فوق بحرانی نیاز به فشارهای بالا وجود ندارد. به رغم وجود مراحل اضافی در تهیه نمونه نیز روش استخراج آب فوق گرم روشی تکرارپذیر با میزان بازیابی مناسب است. براساس فعالیت‌های پژوهشی و مقالات چاپ شده روش آب فوق گرم با استفاده از مقادیر کم حلال‌های آلی مانند اتانول یا بدون آن برای استاندارد کردن مواد شیمیایی و کنترل کیفی گیاهان دارویی بسیار کارآمد است. اخیراً نیز تجهیزات این روش در مقیاس پیلوت (نمونه ۴ کیلوگرم) پیشنهاد شده است.

همچنین براساس تحقیقات صورت گرفته طی سال‌های ۱۹۹۸-۲۰۰۵ میلادی مشخص شده است که استفاده از روش استخراج با آب فوق گرم به ویژه در زمینه استخراج روغن‌های اسانسی دارای مزیت‌های مهم و متعددی در مقایسه با سایر روش‌های معمول از قبیل تقطیر با آب و استخراج با حلال‌های آلی است. زمان کم صرف شده جهت عملیات استخراج، کیفیت بالای جزء استخراج شده به ویژه در روغن‌های اسانسی، قیمت پایین معرف‌های موردنیاز جهت استخراج و از همه مهم‌تر بهره‌گیری از روشی که با محیط زیست سازگار و بی‌خطر است، از مزایای برجسته این روش هستند.

در مقایسه با روش‌های متداول مانند تقطیر با آب و یا تقطیر با بخار آب، از بعد فنی و اقتصادی موارد متعددی قابل طرح

است. شایان ذکر است که روش تقطیر برای تولید اسانس‌های گیاهی، یکی از متداول‌ترین و معمول‌ترین روش‌ها به شمار می‌آید. هم‌اکنون تعداد زیادی از واحدهای تولیدی در سطح کشور به همین روش مشغول به کار هستند. از مزایای روش آب فوق گرم نسبت به تقطیر در هر یک از انواع تقطیر با آب و یا تقطیر با بخار آب، مصرف انرژی بسیار پایین‌تر آن است. در روش تقطیر بایستی حلال آب به وسیله گرما، به بخار آب تبدیل شده و در کندانسور، پس از سردسازی، همراه با اسانس تبخیر شده، به طور مجدد به مایع تبدیل شود. در ظروف جمع‌آوری محصول، اسانس بر روی فاز آبی قابل استحصال است. لزوم تامین انرژی نهان تبخیر حجم زیادی از آب در واحدهای صنعتی، بسیار انرژی بر بوده و در یک مقایسه ساده، انرژی مصرف شده حداقل پنج برابر انرژی لازم برای گرمادهی همان مقدار آب با تا دمای حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد است. در روش آب فوق گرم، آب تغییر فاز نمی‌دهد و لذا مصرف انرژی و نیاز به تجهیزات ایجاد گرما به میزان بالا که به وسایلی چون بویلر وابسته است، بسیار تعدیل شده تر خواهد بود. از معایب روش آب فوق گرم نسبت به تقطیر می‌توان از مصرف بیشتر آب نام برد. روش تقطیر اگر چه به انرژی بیشتری نیاز دارد، ولی مصرف آب کمتری دارد. این نقیصه با توجه به این نکته که در روش تقطیر مصرف آب کندانسور برای میعان بخارات به دست آمده را نیز بایستی در محاسبات فنی و اقتصادی در نظر داشت، تا حدی جبران می‌شود.

## تشکر و قدردانی

از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران برای تامین اعتبار مالی طرح پژوهشی صمیمانه تشکر می‌شود.

## منابع

1. Smith RM. Extraction with superheated water: Review. *J. Chromatography A*. 2002; 975: 31 - 46.
2. Haar L, Gallagher JS, Kell GS. NBS/NRC Steam Tables, Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and

- Liquid States of Water in SI Units; Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1984.
3. Uernatsu M, Franck EU. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1980; 9: 1291 - 306.



4. Marshall WL, Franck EU. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1980; 10: 295 - 304.
5. Cacace JE, Mazza G. Pressurized low polarity water extraction from whole faxseed. *J. of Food Eng.* 2006; 77: 1087 - 95.
6. Ong ES, Cheong JSH, Goh D. Pressurized hot water extraction of bioactive or marker compound in botanicals and medicinal. *J. Chromatography A.* 2006; 1112: 92 - 102.
7. Ogunsola OM, Berkowitz N. Extraction of oil shales with sub-and near critical water, *Fuel Processing Technology* 1995; 45: 95 - 107.
8. Williams DD, Lee MK, Crawford JL, Tyree PO. Analysis of convective heat transfer in deformed and stratified aquifers associated with Frasch thermal mining. *Ground Water* 1999; 37: 517 - 22.
9. Yang Y, Belghazi M, Lagadec A, Miller DJ, Hawthorne SB. Elution of organic solutes from different polarity sorbents using subcritical water, *J. Chromatography. A.* 1998; 810: 149 - 59.
10. Miller DJ, Hawthorne SB, Gizir AM, Clifford AA. Solubility of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in subcritical from 298 K to 498K. *J. Chem. Eng. Data* 1998; 43: 1043 - 7.
11. Crescenzi C, Di Corcia A, Nazzari M, Samperi R. Hot phosphate-buffered water extraction coupled on-line with liquid chromatography/mass spectrometry for analyzing contaminants in soil. *Anal. Chem.* 2000; 72: 3050 - 5.
12. Yang Y, Hawthorne SB, Miller DJ. Subcritical water extraction of polychlorinated biphenyls from soil and sediment. *Analytical Chemistry* 1995; 67: 4571 - 6.
13. Hawthorne SB, Yang Y, Miller DJ. Extraction of organic pollutants from environmental solid with sub- and supercritical water. *Analytical Chemistry* 1994; 66: 2912 - 20.
14. Van Bavel B, Hartonen K, Rappe C, Rickkola M-L. Pressurised hot water/steam extraction of polychlorinated dibenzofurans and naphthalenes from industrial soil. *Analyst* 1999; 124: 1351 - 4.
15. Smith RM, Burgess RJ. Superheated water as an eluent for reverse-phase high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1997; 785: 49 - 55.
16. Lou XW, Miller DJ, Hawthorne SB. Static subcritical water extraction combined with anion exchange disk sorption for determining chlorinated acid herbicides in soil. *Anal. Chem.* 2000; 72: 481 - 8.
17. Herreroi M, Cifuentes A, Ibanez E. Sub-and Supercritical Fluid Extraction of Functional Ingredient From Different Natural Sources. *Food Chem.* 2006; 98: 136 - 48.
18. Eikani MH, Golmohammad F, Shokrollahzadeh S. Report for prototype project "Experimental study on superheated extraction", Research Institute of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology, 1385.
19. Jimenez-Carmona MM, Uebera JL, Luque de Castro MD. Comparison of continuous subcritical water extraction and hydrodistillation of marjoram essential oil. *J. Chromatography A.* 1999; 855: 625 - 32.
20. Wennrich L, Popp P, Moder M. Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid-phase microextraction, *Anal. Chem.* 2000; 72: 546 - 51.
21. Hawthorne SB, Grabanski CB, Hageman KJ, Miller DJ. Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A.* 1998; 814: 151 - 60.
22. Hawthorne SB, Grabanski CB, Martin E, Miller DJ. Comparison of soxhelt extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction. *J. Chromatography A.* 2000; 892: 421 - 33.
23. Krieger MS, Wynn JL, Yoder RN. Extraction of cloransulam-methyl from soil with subcritical water and supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Chromatography A.* 2000; 897: 405 - 13.



24. Lagadec AJM, Miller DJ, Lilke AV, Hawthorne SB. Pilot-Scale Subcritical Water Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon And Pesticide Contaminated Soil. *Environmental Science and Technology* 2000; 34: 1542 - 8.
25. Yak HK, Bruce J, Chiu K, Wai CM. Supercritical fluid extraction  $\gamma$ -radiolysis of PCBs from contaminated soils. *J. of Hazardous Materials* 1999; 69: 209 - 16.
26. Chandler K, Liotta CL, Eckert CA, Schiraldi D. Tuning alkylation reactions with temperature in near-critical water. *AICHE J.* 1998; 44 (9): 2080 - 7.
27. Siskin M, Katritzky AR. A review of the reactivity of organic compounds with oxygen-containing functionality in superheated water. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000; 54: 193 - 214.
28. Siskin M, Katritzky AR. Reactivity of organic compounds in superheated water: General background. *Chemical Reviews* 2001; 101 (4), 825 - 36.
29. Kuhlmann B, Arnett EM. Classical organic reactions in pure superheated water. *J. Organic Chemistry*, 1994; 59 (11): 3098 - 101.
30. Katritzky AR, Nichols DA, Siskin M, Murugan R, Balasubramanian M. Reactions in high-temperature aqueous media. *Chemical Reviews* 2001; 101 (4): 837 - 93.
31. RJP. Run organic reactions in superheated water. *Chemtech.* 1994; 24 (11): 4.
32. Basile A, Jimenez-Carmona MM, Clifford AA. Extraction of rosemary by superheated water. *J. Agric. Food Chem.* 1998; 46: 5205 - 9.
33. Clifford AA, Basile A, Jimenez-Carmona MM, Al-Saidi SHR. Extraction of natural products with superheated water. *High Pressure Chemical Engineering* 1999; 6271: 189 - 92.
34. Clifford AA, Basile A, Al-Saidi SHR. A comparison of the extraction of clove buds with supercritical carbon dioxide and superheated water. *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 1999; 364: 635 - 7.
35. Rovio S, Hartonen K, Holm Y, Hiltunen R, Riekkola ML. Extraction of clove using pressurized hot water. *Flavour and Fragrance J.* 1999; 14: 399 - 404.
36. Jimenez-Carmona MM, Luque de Castro MD. Isolation of eucalyptus essential oil for GC-MS analysis by extraction with subcritical water. *Chromatographia* 50 1999; 50: 578 - 82.
37. Ammann A, Hinz DC, Addleman RS, Wai CM, Wenclawiak BW. Superheated water extraction, steam distillation and SFE of peppermint oil. *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 1999; 364: 650 - 3.
38. Jimenez-Carmona MM, Ubera JL, Luque de Castro MD. Comparison of continuous subcritical water extraction and hydrodistillation of marjoram essential oil. *J. Chromatography A.* 1999; 855: 625 - 32.
39. Gamiz-Gracia L, Luque de Castro MD. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. *Talanta*, 2000; 1179 - 85.
40. Fernandez-Perez V, Jimenez-Carmona MM, Luque de Castro MD. An approach to the static-dynamic subcritical water extraction of laurel essential oil: comparison with conventional techniques. *Analyst* 2000; 125: 481 - 5.
41. Kubatova A, Legadec AJM, Miller DJ, Hawthorne SB. Selective extraction of oxygenates from savory and peppermint using subcritical water. *Flavour and Fragrance J.* 2001; 16 (1), 64 - 73.
42. Ayala RS and Luquede Castro MD. Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils. *Food Chemistry* 2001; 75: 109 - 13.
43. Kubatova A, Jansen B, Vaudoisot JF, Hawthorne SB. Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Chromatography A.* 2002; 975 (1): 175 - 88.



44. Ozel MZ, Gogus F, Lewis AC. Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata*. *Food Chemistry* 2003; 82: 381 - 6.
45. Ozel MZ and Clifford AA. Superheated water extraction of fragrance compounds from *Rosa canina*. *Flavour and Fragrance J.* 2004; 19: 354 - 9.
46. Chienthavorn O, Insuan W. Superheated water extraction of lime peel: A comparison with conventional methods. *Analytical Letters* 2004; 37 (11): 2393 - 409.
47. Ozel MZ, Kaymaz H. Superheated water extraction, steam distillation and soxhlet extraction of essential oils of *Origanum onites*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004; 379 (7-8): 1127 - 33.
48. Gogus F, Ozel MZ, Lewis AC. Extraction of Essential oils of leaves and flowers of *Achillea monocephala* by superheated water. *Flavour and Fragrance J.* 2006; 21: 122 - 8.
49. Eikani MH, Golmohammad F, Rowshanzamir S. Subcritical Water extraction of essential oils from coriander seed s. *J. of Food Engineering* 2007; 80: 735 -40.
50. Eikani MH, Golmohammad F, Rowshanzamir, Namdar, SWE of essential oil from coriander, 17<sup>th</sup> international congress of chemical and process engineering, praha Czech republic, 26 - 31 August 2006.
51. Eikani MH, Golmohammad F, Mirza M, Rowshanzamir S. Subcritical Extaction of volatile oil from cumin with superheated water, *J. of Food Process Engineering* 2007; 30: 255 - 66.
52. Eikani MH, Golmohammad F, Rowshanzamir. Extraction of Volatile Oil from Cumin with PLPW, 17<sup>th</sup> international congress of chemical and process engineering, praha Czech republic, 26 - 31 August 2006.
53. Eikani MH, Golmohammad F, Shokrollahzadeh S, Mirza M, Rowshanzamir S. Superheated water extraction of *Lavandula latifolia* Medik essential oil: comparison with conventional techniques, In press.
54. Eikani MH, Golmohammad F, Rowshanzamir S. Superheated Water Extraction of Lavanda essential Oil, 17<sup>th</sup> international congress of chemical and process engineering, praha Czech republic, 26 - 31 August 2006.



**توجه: مطابق بند ۲-۶ مصوبات هفدهمین جلسه شورای عالی، کسب حداکثر ۵۰ درصد امتیاز آموزش مداوم از طریق شرکت در برنامه‌های خودآموزی (۶۲/۵ امتیاز از ۱۲۵ امتیاز ۵ ساله) مجاز می‌باشد.**

۱- کدام جمله صحیح است؟

- الف- آب فوق گرم دمایی بین ۱۰۰ تا ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد دارد.
- ب- آب فوق گرم همان آب زیر بحرانی است.
- ج- با افزایش دما، کاهش قابل ملاحظه در خواص الکتریکی آب به وقوع نمی‌پیوندد.
- د- هیچ‌کدام

۲- استخراج با آب زیر بحرانی در کدام مورد کاربرد ندارد؟

- الف- استخراج مواد قیری
- ب- استخراج گوگرد از سنگ
- ج- گریس‌زدایی
- د- استخراج روغن

۳- شکستن کدام یک از پیوندهای زیر نیاز به آب با دمای بالاتر دارد؟

- الف- پیوندهای  $\Pi-\Pi$
- ب- پیوند واندروالسی
- ج- پیوندهای قطبی
- د- پیوندهای خشتی

۴- کدام یک جزء سیستم‌های مرتبط با SWE نمی‌باشد؟

- الف- دستگاه کروماتوگرافی مایع
- ب- دستگاه پلاریمتری
- ج- کروماتوگرافی گازی
- د- کروماتوگرافی با دتکتور طیف‌بین جرمی

۵- کدام یک جزء نقش‌های آب در واکنش‌های شیمیایی محیط آب فوق گرم نمی‌باشد؟

- الف- کاتالیست
- ب- واکنش‌گر
- ج- حلال
- د- هیچ‌کدام



۶- کدام جمله صحیح است؟

- الف- رابطه‌ای بین حلالیت اجزاء در آب و سرعت استخراج وجود ندارد.
- ب- استخراج متناسب با حجم آب عبور یافته از روی گیاه نمی‌باشد.
- ج- سرعت استخراج با سرعت نفوذ اجزاء در درون گیاه کنترل نمی‌شود.
- د- سرعت استخراج با تقسیم‌بندی اجزای بین ماده گیاهی و آب کنترل نمی‌شود.

۷- کدامیک از جمله عوامل کلیدی در استخراج مداوم با آب فوق گرم نمی‌باشد؟

- الف- فشار
- ب- دمای ظرف
- ج- شدت جریان
- د- هیچ کدام

۸- کدام یک از اجزای اسانس بیشتر بوسیله استخراج با آب فوق گرم عصاره‌گیری می‌شوند؟

- الف- اجزاء ترپنی
- ب- اجزاء اکسیژن‌دار
- ج- هر دو به یک میزان
- د- هیچ کدام

۹- کدام یک از اجزاء اسانسی بیشتر در کیفیت اسانس موثر هستند؟

- الف- ترکیبات هیدروکربن فاقد اکسیژن
- ب- ترکیبات اکسیژن‌دار
- ج- هر دو
- د- هیچ کدام

۱۰- کدام یک از مزایای روش استخراج با آب فوق گرم نمی‌باشد؟

- الف- کیفیت بالا
- ب- قیمت پایین
- ج- سازگاری با محیط
- د- درصد بالاتر اسانس



پاسخ نامه

خودآموزی شماره (مشخصات مجله):

رشته و مدرک تحصیلی:

نام خانوادگی:

نام:

شماره نظام پزشکی:

آدرس:

پست الکترونیک:

شماره تلفن:

سؤال	الف	ب	ج	د
۱				
۲				
۳				
۴				
۵				
۶				
۷				
۸				
۹				
۱۰				

\* پس از تکمیل پاسخنامه، مبلغ ۱۵/۰۰۰ ریال به شماره حساب ۱۳۵۸۵۱۹۱۴ بانک تجارت شعبه اردیبهشت به نام پژوهشکده گیاهان دارویی جهاددانشگاهی واریز و پاسخنامه و اصل فیش را به آدرس دفتر فصلنامه ارسال فرمایید.

