

## کاربردهای استخراج با آب فوق داغ

مریم خواجه نوری، علی حقیقی اصل\*، فرامرز هرمزی  
دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی  
پست الکترونیکی: ahaghighi@semnan.ac.ir

### چکیده

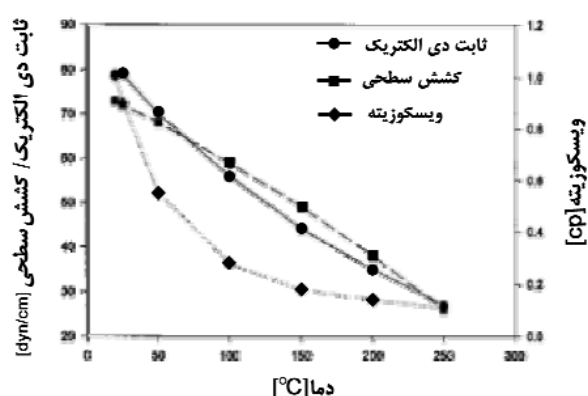
هنگامی که دمای آب مایع تحت فشار، بین  $374^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  افزایش می یابد، قطبیت آن به طور محسوسی کاهش می یابد و آب مایع می تواند به عنوان حلال استخراج برای محدوده وسیعی از نمونه های تجزیه ای (آنالیت ها) استفاده شود. بیشترین استفاده آن برای تعیین مقدار بی فنیل چند کلره<sup>۱</sup>، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای<sup>۲</sup> و آفت کش ها<sup>۳</sup> در نمونه های محیطی است که نتایج مشابهی را با روش استخراج سوکسله<sup>۴</sup> می دهد. اما خیلی سریع تر و بدون استفاده حجم زیادی از حلال های آلی است. در حالی که در استخراج سیال فوق بحرانی آلکان های نرمال بدون این که فشار کاهش یابد، استخراج نمی شود و باید از بخار آب استفاده شود. از کاربردهای دیگر آب فوق داغ استخراج اسانس ها از مواد گیاهی است که بیشترین اهمیت آن از نظر اقتصادی در مقایسه با روش تقطیر بخار آب برای ترکیبات اکسیژن دار است. در موارد زیادی استخراج آب فوق داغ بسیار تمیز تر، سریع تر و ارزان تر از شیوه های استخراج متداول است.

واژگان کلیدی: آب فوق داغ، استخراج، تجزیه محیطی، آفت کش ها، اسانس ها

### مقدمه

آب به واسطه سطح وسیع پیوندهای هیدروژنی، حلالی منحصر به فرد به شمار می آید. بالا بودن نقطه جوش، ثابت دی الکتریک بالا و قطبیت شدید از دیگر خصوصیات آب به شمار می آید. در عین حال، با گرمادهی آب، به دلیل تضعیف شبکه پیوندهای هیدروژنی و افزایش انرژی جنبشی ملکولی، خصوصیات این حلال به اندازه قابل توجهی تحت تأثیر قرار می گیرد.

با افزایش دما، کاهش قابل ملاحظه و در عین حال منظم در خواص الکتریکی آب به وقوع می پیوندد. هم چنین افزایش دما باعث افزایش سرعت نفوذ و کاهش ویسکوزیته و کشش سطحی آب می شود (شکل ۱) [۱].



شکل ۱- تغییرات در قطبیت آب (ثابت دی الکتریک ε)

ویسکوزیته و کشش سطحی با دما در فشار مناسب که حالت مایع آب را نگه دارد [۲].

- 1-Poly chlorinated-biphenyls (PCBs)
- 2-Poly cyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)
- 3-Pesticides
- 4-Soxhlet

استخراج به همراه نداشت. انجام موفقیت‌آمیز این آزمایش‌ها و نتایج حاصل از آن، با مطالعه استخراج PCB ها در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  و جداسازی موفق آن‌ها با آب فوق‌داغ توسط این تیم تحقیقاتی ادامه یافت [۶]. بدین ترتیب، راهی جدید در بررسی جداسازی آلاینده‌ها از خاک آغاز شد. در حال حاضر، این روش برای جداسازی آفت‌کش‌های کشاورزی از خاک و گیاهان و برای استخراج مواد طعم دهنده و معطر از مواد اولیه گیاهی مورد استفاده قرار گرفته است. شاید بتوان مهم‌ترین مزیت استفاده از آب فوق‌داغ راکاهش به‌کارگیری حلال‌های آلی به شمار آورد. روش استخراج با دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی 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 معمولاً به شرایط ساختاری خوراک وابسته خواهد بود.

### ۳- مروری بر کاربردهای آب فوق‌داغ

آب فوق‌داغ به دلیل خصوصیات جالب توجه خود در پانزده سال گذشته در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. عمده تحقیقات در این زمینه در حد آزمایشگاهی بوده و مواردی نیز در حد پایلوت هستند. مهم‌ترین زمینه‌های به‌کارگیری آب فوق‌داغ 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 اجزاء پایه‌ای آن‌ها بوده است. موارد یاد شده را می‌توان به ترتیب زیر تقسیم‌بندی نمود:

- استخراج PAH ها 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 فوق‌داغ
  - تفکیک بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن<sup>۷</sup> و PAHs بین سوخت و آب
  - استخراج از گیاهان
- در ادامه هر یک از موارد ذکر شده تشریح شده است.

#### ۳-۱- استخراج PAH ها و پسماندهای هالوژن دار از خاک

اگر چه استفاده از یک حلال قطبی برای جداسازی اجزاء غیر قطبی غیرعادی به نظر می‌رسد، ولی در عین حال این روش در سال‌های گذشته یکی از مهم‌ترین زمینه‌های به‌کارگیری آب فوق‌داغ بوده است. در تحقیقی مقایسه‌ای که توسط هاتورن و همکارانش در سال ۲۰۰۰ برای استخراج PAH ها از نمونه خاک مجاور یک پالایشگاه‌گازی با استفاده از روش‌های مختلفی چون سوکسله، آب فوق‌داغ، سیال فوق‌بحرانی و

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  $374^{\circ}\text{C}$  و  $218\text{ bar}$  و حتی در بیشتر از آن هم چنان ادامه خواهد داشت. در این محدوده وسیع از تغییرات، دانسیته در مقایسه با سایر خواص باکاهشی اندک روبروست. روشن است که ثابت نسبی دانسیته در محدوده تغییرات یاد شده می‌تواند به معنای اثر محدود فشار بر خواص آب تلقی شود.

آب فوق‌داغ، به عنوان اصطلاحی عمومی به آب مایع در محدوده دمایی بین  $100^{\circ}\text{C}$  تا دمای بحرانی اشاره دارد. در اغلب مواقع، این فاز به عنوان آب زیر بحرانی<sup>۱</sup> شناخته می‌شود ولی به دلیل تشابه اسم با فرآیند استخراج فوق‌بحرانی<sup>۲</sup> در مراجع علمی ترجیح داده شده است تا از نام آب فوق‌داغ استفاده شود.

### ۲- استخراج با آب فوق‌داغ<sup>۳</sup>

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 کاربردهایی چون افزایش استخراج فرآورده‌های نفتی همچون [oil shale]، استخراج گوگرد از سنگ معدن در فرآیند [Frasch]، و گریس‌زدایی<sup>۵</sup> مورد استفاده قرار گرفته است. آب در حالت بخار، در فرآیندهایی چون تقطیر با بخار آب برای جداسازی اجزاء مؤثره مواد گیاهی هم چون روغن‌های اسانسی<sup>۶</sup> مورد استفاده بوده است.

علاقه روزافزون ایجاد شده در سال‌های گذشته در زمینه استفاده از آب فوق‌داغ در کاربردهای تجزیه‌ای با تحقیق هاتورن و همکارانش برای یافتن روشی سازگار با محیط زیست در زمینه استخراج آلاینده‌ها از خاک و جامدات دیگر آغاز شد. در سال ۱۹۹۴، او و همکارانش جداسازی ترکیبات قطبی و غیرقطبی از نمونه‌های آلوده خاک به وسیله آب فوق‌داغ در دامنه دمایی تا  $400^{\circ}\text{C}$  را گزارش کردند [۵]. آزمایش‌های ایشان در حداکثر دمای به کار رفته در ناحیه فوق‌بحرانی ( $\epsilon=0.8$ ) به استخراج کامل هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، نرمال آلکان‌های از  $\text{C}_{13}$  تا  $\text{C}_{30}$  و کلیه اجزاء قطبی باقی‌مانده منتهی شد. در شرایط آزمایشی استفاده از آب فوق‌داغ در  $250^{\circ}\text{C}$  ( $\epsilon=29$ )، تمام PAH ها و بیشتر ترکیبات قطبی تا بیش از ۹۷٪ استخراج شدند ولی میزان استخراج نرمال آلکان‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کرد. این کاهش که در واقع نمودی از ایجاد نوعی گزینش‌پذیری در انجام استخراج با آب فوق‌داغ تلقی می‌شود، مورد توجه قرار گرفت. این گزینش‌پذیری آنالیزهای GC بعدی را ساده‌تر کرده و تخریب PAH ها بدین شکل منتفی شد. با کاهش دما تا  $200^{\circ}\text{C}$  و کمتر از آن، باز یافت PAH ها با کاهش همراه شد. تغییر فشار از ۵۰ تا  $600\text{ bar}$  در  $250^{\circ}\text{C}$  با حفظ حالت مایع آب، اثر قابل ملاحظه‌ای بر بازدهی

1-subcritical water

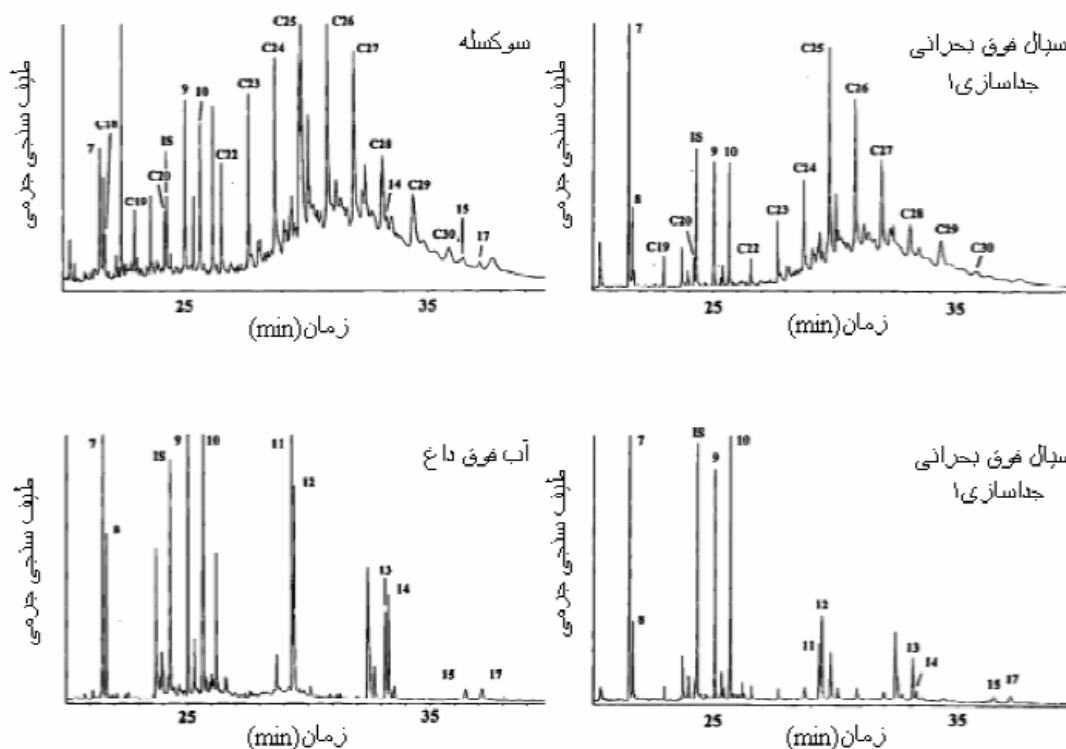
2-supercritical fluid extraction (SFE)

3- Superheated water extraction (SWE)

4-cleaning agent 5-degreasing

6-essential oils

7- BTEX



شکل ۲- مقایسه آنالیزهای MS-GC برای گزینش پذیری استخراج فوق بحرانی با دی اکسید کربن (الاسمت راست ۲۰۰ bar و ۵۰°C و پایین سمت راست ۴۰۰ bar و ۱۵۰°C)، استخراج با سوکسله (دی کلرومتان-استن در ۱۸ ساعت) و استخراج با آب فوق داغ (۲۵۰°C). (C<sub>n</sub> طول زنجیره نرمال آلکان‌ها، اعداد مربوط به PAH ها است)

را در اختیار می‌گذارد که تمیز بوده و بدون انجام هرگونه پیش نیاز، به طور مستقیم با کروماتوگرافی مایع فشار بالا قابل آنالیز است. در این تحقیق، بازدهی استخراج با افزایش دما افزایش یافت ولی در بیش از ۱۲۵°C مشکل هیدرولیز ماده علف‌کش تحت استخراج به وجود آمد. فشار در دامنه ۶۵ تا ۵۰۰ bar اثر اندکی در استخراج بر جای گذاشت.

### ۳-۳- مطالعات مربوط به اصلاح خاک

در گسترش مطالعات استخراجی، امکان به کارگیری استفاده از آب فوق داغ در اصلاح خاک<sup>۲</sup> نیز مد نظر قرار گرفت. یک تحقیق در مقیاس پایلوت به وسیله لاگاد و همکارانش در این زمینه انجام شد [۹]. ایشان دریافتند که استخراج PAH ها و آفت‌کش‌ها با آب فوق داغ در ۲۵۰ تا ۲۷۵°C برای ۳۵ دقیقه می‌تواند در مقیاسه با روش استخراج فوق بحرانی، خاک غیر حاصل خیز را به خاک حاصل خیز که قادر است رشد گیاهان را تشدید نماید، تبدیل کند.

استخراج با فاز جامد صورت گرفت، نشان داده شد که مقدار کمی استخراج در روش‌های مختلف نسبتاً یکسان ولی کیفیت استخراج با یکدیگر متفاوت بوده است [۷]. نتایج نشان داد که گزینش پذیری روش استخراج با آب فوق داغ نسبت به دیگر روش‌ها برای PAH ها بیشتر است، شکل ۲. در جدول گزارش‌های علمی ارائه شده در مجلات در این زمینه به طور خلاصه آورده شده است.

### ۳-۲- استخراج آفت‌کش‌ها از خاک

در سال‌های گذشته این زمینه کاربردی برای استخراج با آب فوق داغ نیز بسیار متداول بوده است، جدول ۲. دلیل این امر را باید در سازگاری این روش با نمونه‌های جامد جستجو کرد. یکی از تحقیقات جالب توجه در این زمینه توسط کریگر و همکارانش در سال ۲۰۰۰ برای استخراج یک نوع علف‌کش از خاک به دو روش استخراج فوق بحرانی و استخراج با آب فوق داغ صورت گرفته است [۸]. نتیجه این تحقیق نشان می‌دهد که انجام استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی به نسبت ناکارآمد بوده ولی استخراج با آب فوق داغ به بازدهی معادل با حلال‌های آلی منجر می‌شود. نکته قابل توجه این‌که استخراج با آب فوق داغ نمونه‌هایی آبی

1-HPLC  
2-soil remediation

جدول ۱- کاربرد استخراج با آب فوق داغ در تعیین مقدار آلکیل بنزن ها، PAH ها و PCB ها در نمونه های خاک [۱].

شیوه آنالیز	شرایط SWE	شبکه	نمونه تجزیه ای
ماسه	بنزن، اتیل بنزن و نفتالین	C:۲۰	آبی UV-LC
GC-MS	۳۵۰-۳۰۰ °C به عنوان آب یا بخار	خاک صنعتی و ماسه دریا	بنزوفوران های چندکلره و نفتالین
GC-MS	۲۵۰-۴۰۰ °C و ۵ rab	جامدهای محیطی	IPAH
GC-MS	۵۰-۳۰ °C	خاک، کاتالیست و لجن	ترکیبات آلی قطبی، نیمه قطبی و غیر قطبی
GC-MS HPLC یا	آفت کش ها: ۱۱۰ °C HAP: ۱۵۰ °C	جامدات بی مصرف شهری کود ترکیبی	IPAH یا آفت کش ها
GC-MS	۲۵۰-۳۰ °C	خاک و رسوبات	IPCB
LC-F	۱۵۰ °C با مایسل	خاک	IPAH
GC-MS	۲۵۰ °C	جامدات محیطی	IPAH
GC-MS LC-GC	۲۵۰ °C (دیسک استخراج) ۳۰۰ °C	جامدات محیطی رسوبات	PAH ها
GC	۲۵۰ °C	ماسه دریایی	آلکان ها و PAH
GC-MS	۲۷۵ °C	خاک	اصلاح PAH ها
GC-MS	۴۰۰-۲۰۰ °C و بخار	خاک	بنزوفوران های چندکلره و نفتالین
LC و GC-MS	۲۵۰ °C یا ۱۵۰ °C	خاک	مواد اکسیژن دار
GC-ECD	۲۵۰ °C	خاک	PCB ها
SPME	۲۵۰ °C	جامدات محیطی	مواد آلی نیمه فرار
شیوه آنالیز	شرایط SWE	شبکه	نمونه تجزیه ای
Enzyme Immunoassay	SWE	خاک محلی و رسوب	PAH ها
FIA-Fluorescence	۳۰۰ °C	نمونه	پیرن
-	۴۵۰-۴۰۰ °C	oil shales	هیدروکربن ها
GC-ECD	۲۵۰ °C	روغن ها	کلرزدایی PCB ها
LC مستقیم	۲۰۰-۱۰۰ °C	ماسه و خاک ها	PAH و BTEX ها

جدول ۲- کاربرد استخراج با آب فوق داغ در آنالیز آفت کش ها [۱].

شیوه آنالیز	شرایط SWE	شبهه	نمونه تجزیه ای
LC و GC-MS	۲۵۰ °C و ۲۰ atm	خاک	تری کلرو پریدونول
GC و Ethylation	۵۰ °C و ۲۰ bar (دیسک AXS)	خاک	داکتال و متابولیت های اسیدی
LC-MS	۹۰ °C	خاک	علف کش های اسیدی
LC-MS	۱۰۰ °C، با فرسفات	خاک	تریوتیلازین (CBET) و متابولیت ها
SPME / GC-MS	۲۰۰ °C، ۳ min	خاک	پیرتین های هیدرولیز شده
GC و Silylation	۱۵۰-۱۰۰ °C، دیسک مبادله کننده آنیونی	خاک	علف کش های اسیدی کلردار
LC-radioactivity	۱۵۰ °C برای نمونه های فرسوده	خاک و رسوبات	تری سیکلازول
-	۱۵۰ °C	خاک	کلر نسلام - متیل
PH	LC-MS ۷/۵، ۹۰ °C	خاک	آفت کش ها و علف کش ها
HPLC یا GC-MS	آفت کش ها: ۱۱۰ °C PAH ها: ۱۵۰ °C	جامدات بی مصرف شهری کود ترکیبی	PAH ها یا آفت کش ها
SPME	GC-MS / ۱۲۵ °C	خاک ها	کلرو فنول ها
GC-MS	مقیاس پایلوت ۲۵۰-۲۷۵ °C	خاک	درمان آفت کش ها

جدول ۳- کاربرد استخراج با آب فوق داغ در جداسازی یون های فلزات واسطه [۱].

شیوه آنالیز	شرایط SWE	شبهه	نمونه تجزیه ای
LC و GC-MS	۲۵۰ °C و ۲۰ atm	نمونه های لجن	سلنیم (IV)، سلنیم (V) و ترکیبات ارگانوسلنیم
طیف سنجی فلورانس اتمی	۱۸۰ °C، آب اسیدی شده	زغال سنگ	آرسنیک، سلنیم و جیوه
AAS	۱۸۰-۳۰۰ °C اسیدی شده HNO <sub>3</sub>	زغال سنگ	عناصر تشکیل دهنده خاکستر
GC-MS / SPE	-	شبهه های جامد	آلکیل جیوه
GC	۳۲۵ °C	رسوب	بازدانه های شعله ای برم دار
تله و فاز نرمال LC	۳۲۵ برای ۴ min	رسوب	بازدانه های شعله ای برم دار
GF-AAS	جریان مایع-مایع ۱۵۰ °C	روغن های موتور	یون های فلزی واسطه

۴-۲- نمونه‌های حاوی یون فلزات واسطه

مشابه با استخراج آلاینده‌های آلی، مطالعاتی نیز در زمینه استخراج یون‌های فلزات واسطه و فلزات سمی با استفاده از آب فوق‌داغ و سپس به کارگیری روش‌های آنالیز هم‌چون ICP و AAS، انجام پذیرفته است، جدول ۳.

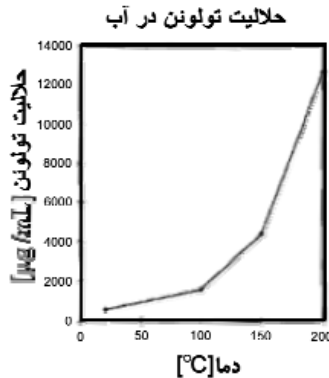
۵-۳- انجام واکنش‌های شیمیایی در محیط آب فوق‌داغ

از جمله زمینه‌های بسیار جالب توجه در استفاده از آب فوق‌داغ، انجام واکنش‌های شیمیایی در این محیط است. قیمت پایین و طبیعت غیر آلوده‌کننده آب از جمله دلایل استفاده از آن برای دامنه وسیعی از واکنش‌های آلی به‌شمار می‌آید. انجام واکنش‌های شیمیایی در آب فوق‌داغ 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. چندلر و همکارانش در سال ۱۹۹۸ واکنش آلکیلاسیون فنل و پارا-کرسول را با تشریحی- بوتیل‌الکل در شرایط آب فوق‌داغ مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۰]. نتایج کارایشان نشان می‌دهد که توزیع محصولات به دست آمده برای رسیدن به گزینش پذیری مورد نظر، با تغییر دما امری امکان‌پذیر است. مروری بر فعالیت شیمیایی مواد آلی دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در آب فوق‌داغ توسط سیسکین و کتریتکی در سال ۲۰۰۱ صورت گرفته است [۱۱]. در واکنش‌های بررسی شده آب می‌تواند نقش کاتالیز، واکنش‌گر و حلال را داشته باشد. هم‌چنین در این تحقیق، استفاده از آب فوق‌داغ در بازگردانی پلاستیک‌ها، سنتز مواد شیمیایی و تولید سوخت‌های مایع از منابع طبیعی مورد اشاره قرار گرفته است. مقالات متعدد دیگری تاکنون در این زمینه به چاپ رسیده و هر یک به بررسی امکان استفاده از آب فوق‌داغ در انجام واکنش‌های شیمیایی پرداخته‌اند.

۶-۳- تفکیک BTEX و PAHs بین سوخت و آب

به علاوه استخراج ترکیبات آلی از جامدات، آزمایش‌های ابتدایی برای تعیین قابلیت آب فوق‌داغ برای استخراج انتخابی در سیستم‌های مایع/مایع انجام شده است. یانگ و همکارانش در سال ۱۹۹۸ آزمایش‌های اولیه را برای تعیین اثر

دمایی آب روی حلالیت تولوئن انجام دادند [۱]. روش کار و تجهیزات به منظور امکان تعیین حلالیت در آب فوق‌داغ تا ۲۰۰ °C و فشار تا ۳۰۰ atm توسعه داده شد. در شکل ۲ حلالیت تولوئن از ۵۴۰ ppm در ۲۱ °C به نزدیک ۱۳۰۰۰ ppm در ۱۳۰۰ °C (افزایش تقریباً ۲۳ برابر) افزایش می‌یابد.



شکل ۳- اثر دما روی حلالیت تولوئن در آب فوق‌داغ در ۵ atm [۲]

از آن جایی‌که حلالیت تولوئن به‌طور قابل ملاحظه‌ای با دما در آب فوق‌داغ افزایش می‌یابد و آلکان‌ها نیز به سختی در مثال‌های قبلی استخراج می‌شدند (نشان دهنده حلالیت پایین)، آزمایش‌های بعدی به منظور تعیین تفکیک نسبی BTEX بین بنزین و آب (نسبت ۲:۱) هدایت شدند. هنگامی‌که بنزین با آب فوق‌داغ به تعادل می‌رسند، جزء هر ترکیب BTEX در واقع در آب افزایش می‌یابد. برای مثال جزء بنزین یافت شده در فاز آب هنگامی‌که دمای آب به ۲۰۰ °C می‌رسد به بیش از ۱۰ برابر افزایش می‌یابد. در مقایسه با ترکیبات غیر آروماتیکی مثل ترکیبات آلکان بنزین تفکیک قابل ملاحظه‌ای داخل آب بدون توجه به دمای آب را نشان نمی‌دهد. چنان‌چه این مورد با استفاده از نتایج اکتان نرمال در شکل ۳ اثبات شده است، نتایج یکسانی برای PAHs از سوخت‌های سنگین به دست آمده است. این نتایج پیشنهاد می‌دهد که تفکیک سوخت‌ها با آب فوق‌داغ شیوه‌های ماندگار برای حذف انتخابی هیدروکربن‌های آروماتیک (مثلاً بنزن) از سوخت است.

۷-۳- استخراج از گیاهان

در سال‌های اخیر، مطالعات استخراجی بر روی گیاهان مختلف توسط

جدول ۴- کاربرد استخراج با آب فوق‌داغ در جداسازی آفت‌کش‌ها از گیاهان [۱].

آزمایش	دما (°C)	گیاه	اجزاء شناسایی شده
MS-GC	۱۲۰	توت‌فرنگی	سموم ارگانوکلره و کلروبنزن‌ها
MS-GC	۱۲۰	میوه‌ها و سبزیجات	سموم ارگانوکلره و کلروبنزن‌ها
F/UV-LC	۷۵-۱۰۰	موز، لیمو، پرتقال، برنج و قارچ	تیابندازول و کاربندازیم

مرغوب تر است. همچنین فایده انتخاب پذیری دارد چون به وسیله آزمایش های سینتیکی، امکان کنترل اجزای ماده استخراج شده تحت انتخاب شرایط کاری است.

#### ۴- بررسی اقتصادی فرآیند استخراج با آب فوق داغ

##### ۴-۱- هزینه انرژی و آب

در استخراج با آب فوق داغ برای گرم کردن آب از  $Co$  ۳۰ به  $OC$  ۱۵۰ تحت فشار ۱۵ bar به  $kg/kj$  ۵۰۵ انرژی نیاز است. در مقابل در تقطیر با بخار آب که یکی از شیوه های متداول استخراج اسانس هاست برای تبدیل آب در  $OC$  ۳۰ به بخار در  $OC$  ۱۰۰ به  $kg/kj$  ۲۵۵ انرژی نیاز است. به علاوه مقدار حرارت در فرآیند استخراج با آب فوق داغ می تواند دوباره برگشت داده شود ولی در تقطیر با بخار آب مقدار کمی از آن بازیافت می شود. مقداری که می تواند بازیافت شود بستگی به اندازه مبدل های حرارتی انتخابی دارد. برای مثال اگر اختلاف  $OC$  ۳۰ در دمای جریان ها در مبدل حرارتی طراحی شود، ۷۵ درصد حرارت می تواند بازیافت شود. در تقطیر با بخار آب، آب سرد کننده کندانسور می تواند در بویلر استفاده شود اما دمای ماکزیمم احتمالاً  $OC$  ۷۰ می تواند باشد. به این معنی که تنها ۶/۵ درصد از حرارت می تواند بازیافت شود. فایده حرارتی استخراج با آب فوق داغ حدود ۲۰ برابر در هر کیلوگرم آب فوق داغ نسبت به تقطیر با بخار آب است.

استخراج با آب فوق داغ اکیلوگرم رزماری با ۱۰ اکیلوگرم آب، با تقطیر با بخار آب با نسبت وزنی ۱:۱۰ مقدار بازده یکسانی دارند. هر چند در روش آب فوق داغ ۱۰ برابر مقدار آب مورد نیاز بیشتر است ولی برتری حرارتی این شیوه ارجحیت دارد.

##### ۴-۲- هزینه نیروی انسانی

تقریباً در همه گزارش ها سرعت استخراج با آب فوق داغ سریع تر از شیوه های متداول گزارش داده شده است و این شیوه زمان کمتر و نیروی

آب فوق داغ در دو زمینه کاملاً مجزا شامل: الف) استخراج مواد مؤثره به خصوص اسانس ها از گیاهان ب) تعیین میزان باقی مانده آفتکش ها در گیاه گسترش یافته است. در جدول ۴ موارد کاربرد استخراج با آب فوق داغ برای جداسازی آفتکش ها از برخی از گیاهان نشان داده شده است.

اولین بار استفاده از آب فوق داغ برای استخراج اسانس گیاه رزماری توسط باسیل و همکارانش در سال ۱۹۹۸ گزارش شد [۱۳]. از آن تاریخ تعداد زیادی از گیاهان با استفاده از آب فوق داغ تحت استخراج قرار گرفته اند، جدول ۵.

دو نتیجه اجتناب ناپذیر کاربرد آب فوق داغ برای جداسازی اسانس ها از گیاهان یکی طبیعت واکنش دار آب در این شرایط که مضر برای استخراج کننده است ولی می تواند با استفاده از آب خالص و جداسازی گازها از آب برای اجرای استخراج از این ضرر جلوگیری شود و دیگری دمای به نسبت بالای مورد نیاز است که مطالعات مقدماتی درباره پایداری حرارتی ترکیبات استخراج شده مجبور می کند ولی با وجود این جنبه های منفی این شیوه فوایدی را در برابر سایر شیوه ها دارد.

این مطالعه پیشنهاد می کند که SWE شیوه مؤثری برای به دست آوردن ترکیبات آروماتیک از گیاهان است و این در حالی است که مونوترپن ها و هیدروکربن های سنگین و لیپیدها بر جای می مانند. این شیوه فایده های محیطی نسبت به استخراج با حلال دارد. مقدار کل ترکیبات اکسیژن دار قابل استخراج با این شیوه خیلی بیشتر از تقطیر آبی است چون ترکیبات غیر اکسیژن دار فشار بخار کمتری را نسبت به ترکیبات اکسیژن دار دارند و از این جهت محتوایش در عصاره تقطیر آبی زیاد می شود.

آب فوق داغ نیز حلال قطبی است و در نتیجه مقدار ترکیبات اکسیژن دار SWE خیلی بیشتر است. در استخراج با حلال نیز چون هگزان حلال غیر قطبی است ترکیبات غیر اکسیژن دار در مقایسه با آب فوق داغ افزایش می یابد. بنابراین اسانس به دست آمده از SWE نسبت به سایر شیوه ها

#### جدول ۵- برخی از گیاهان استخراج شده به وسیله آب فوق داغ

ردیف	جزء استخراج شده	گیاه	شماره مرجع
۱	روغن اسانسی	اکلیل کوهی (Rosemary) ۱۳	۱۳
۲	لاکتون های Kava	لفل (Piper methysticum) ۱۴	۱۴
۳	روغن اسانسی	برگ پونه (Oregano leaves) ۱۵	۱۵
۴	روغن اسانسی	برگ رز (Rosa canina) ۱۶	۱۶
۵	روغن اسانسی	نعناء (Peppermint) ۱۷	۱۷
۶	روغن اسانسی	مرزنجوش (Marjoram) ۱۸	۱۸
۷	روغن اسانسی	رازبانه (Fennel) ۱۹	۱۹
۸	روغن اسانسی	شکوفه میخک (Clove buds) ۲۰	۲۰
۹	روغن اسانسی	تمبر (Thymbra spicata) ۲۱	۲۱
۱۰	روغن اسانسی	مرزه (Savory) ۲۲	۲۲
۱۲	روغن اسانسی	برگ بو (Laurel) ۲۳	۲۳

انسانی کمتری را نیاز دارد.

#### ۳-۴- سرمایه گذاری اولیه

آن چه مسلم است در استخراج با آب فوق داغ به دلیل عدم نیاز به تغییر فاز حجم دستگاه کمتر است. بنابراین هزینه سرمایه گذاری اولیه کمتری نیاز دارد. طبق برآوردی که در شرکت باریج اسانس شد هزینه اولیه تقطیر با بخار آب ۲۰ گیاه به طور تقریبی ۲۵۰ میلیون ریال برآورد شد و این در حالی است که در مورد استخراج با آب فوق داغ این مبلغ ۱۵۰ میلیون ریال است.

#### ۴-۴- راندمان

مطالعات پیشنهاد می کنند که SWE شیوه مؤثری برای به دست آوردن ترکیبات آروماتیک از گیاهان است و این در حالی است که مونوترپن ها و هیدروکربن های سنگین و لیپیدها بر جای می ماند. مقدار کل ترکیبات اکسیژن دار قابل استخراج با این شیوه خیلی بیشتر از تقطیر آبی است چون ترکیبات غیر اکسیژن دار فشار بخار کمتری را نسبت به ترکیبات اکسیژن دار دارند و از این جهت محتوایش در عصاره تقطیر آبی زیاد می شود. آب فوق داغ نیز حلال قطبی است و در نتیجه مقدار ترکیبات اکسیژن دار SWE خیلی بیشتر است. در استخراج با حلال نیز چون هگزان حلال غیر قطبی است ترکیبات غیر اکسیژن دار در مقایسه با آب فوق داغ افزایش می یابد. بنابراین اسانس به دست آمده از SWE نسبت به سایر شیوه ها مرغوب تر است و با قیمت بالاتری به فروش می رسد. همچنین فایده انتخاب پذیری دارد و امکان کنترل اجزای ماده استخراج شده را با تغییر دادن پارامترهای استخراج مثل دما، سرعت جریان و یا زمان استخراج استاتیکی را می دهد و این در شیوه های مرسوم غیر امکان پذیر است.

#### ۵- نتیجه گیری

استخراج با آب فوق داغ نشان داده است که سود ویژه ای در پرهیز از نیاز برای حلال های آلی در استخراج های محیطی یا در نمونه های غذایی دارد. این روش از نظر محیطی مساعد، ارزان و غیر سمی است. تجهیزات مورد نیاز به نسبت ساده است و نیاز به استفاده از فشار های بالا مثل روش استخراج با سیال فوق بحرانی را ندارد. فایده دیگر این روش متصل کردن به سیستم های کروماتوگرافی است و بر خلاف دی اکسید کربن هیچ مشکلی در چگالش و خنک سازی وجود ندارد. بیشتر نمونه ها شبکه های جامد مانند خاک ها و ماده های گیاهی هستند. استخراج با آب فوق داغ در زمینه استخراج اسانس ها شیوه آینده داری است که هنوز نیاز به توسعه دارد. در واقع این روش شیوه مؤثری برای به دست آوردن ترکیبات آروماتیک از گیاهان است در حالی که مونوترپن ها و هیدروکربن های سنگین و لیپیدها را بر جای می گذارد. هزینه انرژی و آب این روش با شیوه تقطیر بخار آب رقابت آمیز است. هزینه سرمایه گذاری اولیه آن نیز یقیناً با استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی قابل مقایسه است. مطالعات عمیقی که شاید در آینده ای نزدیک برای محصولات اسانس صنعتی انجام شود در نهایت فواید زیاد و قابل توجه این شیوه نسبت به بقیه شیوه ها را نشان خواهد داد.

#### مراجع

- [1] Smith, R. M., "Extraction with superheated water: Review." *Journal of chromatography A.*, 975, 31-46 (2002).
- [2] "Selective subcritical water extraction of aromatic and aliphatic organic pollutant s from petroleum industry soils and sludges." API Publication No.4 July (1998).
- [3] O.M. Ogunsola, N. Berkowitz, *Fuel. Proc. Technol.* 45 (1995)
- [4] D. D. Williams, M. K. Lee, J. E. Crawford, P.O. Tyree, *Ground Water* 37 (1999)
- [5] S.B. Hawthorne, Y. Yang, D. J. Miller, *Anal. Chem.* 66 (1994).
- [6] Y. Yang, S. Bøwadt, S. B. Hawthorne, D.J. Miller, *Anal. RiekChem.* 67 (1995)
- [7] S.B. Hawthorne, C. B. Grabanski, E. Martin, D. J. Miller, *J. Chromatogr. A* 892 (2000).
- [8] M.S. Krieger, J. L. Wynn, R. N. Yoder, *J. Chromatogr. A* 897 (2000)
- [9] A.J.M. Lagadec, D. J. Miller, A.V. Lilke, S. B. Hawthorne, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1542.
- [10] K. Chandler, Ch. L. Liotta, Ch. A. Eckert, D. Schiraldi, *AIChE.* 44(9), (1998)
- [11] M. Siskin, A.R. Katritzky., *Reactivity of organic compounds in superheated water.*, *Chemical Reviews*, 101(4), pp.825-835 (2001)
- [12] Y. Yang, D.J. Miller, S.B. Hawthorne. "Organic Partitioning from Gasoline and Diesel Fuel into Water and Toluene Solubility at Elevated Temperatures and Pressures." Accepted for publication in *J. Chem. Eng. Data* (1998).
- [13] A. Basile, M.M. Jimenez-Carmona, and A.A. Clifford., *Extraction of rosemary by superheated water. J. Agricultural Food Chemistry*, 46, 5205-5209 (1998).
- [14] Kubatova, A., Lagadec, A. J. M., Miller, D. J., Hawthorne, S. B., *Flavour. Frag. J.*, 16, 64, (2001).
- [15] Ayala, R. S., Luque de Castro, M. D., *Food Chem.*, 75, 109, (2001).
- [16] Özel, M.Z., Clifford, A. A., *Flavour Fragr. J.*, 19, 354, (2004).
- [17] Ammann, A., Hinz, D. C., Addleman, R. S., Wai, C.M., Wenclawiak, B.W., Fresenius, *J. Anal. Chem.*, 364, 650, (1999).
- [18] Jimenez-Carmona, M. M., Ubera, J. L., Luque de Castro, M. D., *J. Chromatogr. A*, 855, 625, (1999).
- [19] Gamiz-Garcia, L., Luque de Castro, M. D., *Talanta*, 51, 1179, (2000).
- [20] Clifford, A. A., Basile, A., Al-Saidi, S. H. R., Fresenius, *J. Anal. Chem.*, 364, 635, (1999).
- [21] Özel, M.Z., Gogus, F., Lewis, A. C., *Food Chem.*, 82, 381, (2003).
- [22] Kubatova, A., Lagadec, A. J. M., Miller, D.J., Hawthorne, S. B., *Flavour. Frag. J.*, 16, 64, (2001).
- [23] Fernandez-Perez, V., Jimenez-Carmona, M. M., Luque de Castro, M. D., *Analyst*, 125, 481, (2000).