

استخراج با آب فوق داغ و کاربرد آن در استخراج ترکیبات مفید از گیاهان

آناهیتا عبداللهی گوار، ایرج گودرزنی*

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

پست الکترونیکی: goodarznia@sharif.edu

چکیده

عدم نیاز به حلال آلی یا نیاز به مقدار بسیار کمی حلال آلی مهم‌ترین ویژگی استخراج با آب فوق داغ بشمار می‌رود. در دسترس بودن، ارزان بودن و غیر سمی بودن آب به عنوان حلال اصلی و همچنین عدم نیاز به خشک کردن نمونه‌های مرطوب از دیگر ویژگی‌های این روش است. در بسیاری از موارد استخراج با آب فوق داغ نسبت به سایر روش‌های معمول استخراج، روشی ارزان‌تر، پاک‌تر و سریع‌تر می‌باشد. در این مقاله، ابتدا کلیات استخراج با آب فوق داغ شامل تغییر خواص آب با دما، روش استخراج و سیستم‌های مورد استفاده، پارامترهای مؤثر بر استخراج و مقایسه کلی این روش با سایر روش‌های معمول استخراج مورد بررسی قرار گرفته است. سپس شرایط استخراج و نحوه آنالیز نمونه بدست آمده، در استخراج پلی فنول‌ها و ترکیبات فنولی، آنتی اکسیدان‌ها، اسانس‌ها و سایر ترکیبات مفید از گیاهان و مواد غذایی با سیستم آب فوق داغ، ارائه شده است.

کلمات کلیدی: آب فوق داغ، استخراج، کاربرد، گیاهان

مقدمه

در تمامی انواع فرایندهای استخراج یک یا چند جزء از یک فاز به فاز دیگری منتقل می‌شوند. روش‌های معمول استخراج مانند استخراج مایع - مایع و یا استخراج سوکسله^۱ معمولاً با مصرف مقادیر زیادی از حلال‌های آلی زیان‌آور همراه هستند و در بسیاری موارد بکارگیری این گونه مواد، مواد زائد مضر ایجاد می‌کند که باید در سطح جهانی مورد توجه قرار گیرند. امروزه بر استفاده از روش‌هایی تأکید می‌شود

که کمترین مقدار حلال آلی را مورد استفاده قرار می‌دهند و یا به طور کلی از حلال‌های آلی در آنها استفاده نمی‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش میکرو استخراج فاز جامد^۲، استخراج غشایی برای نمونه‌های مایع، استخراج فوق بحرانی^۳ و استخراج با آب داغ تحت فشار^۴ برای نمونه‌های جامد اشاره کرد [۱، ۲، ۳، ۴]. در میان فرایندهای گوناگون استخراج، فرایندی را می‌توان ایده‌ال

2. Solid Phase Micro Extraction (SPME)
3. Supercritical Fluid Extraction (SFE)
4. Pressurized Hot Water Extraction (PHWE)

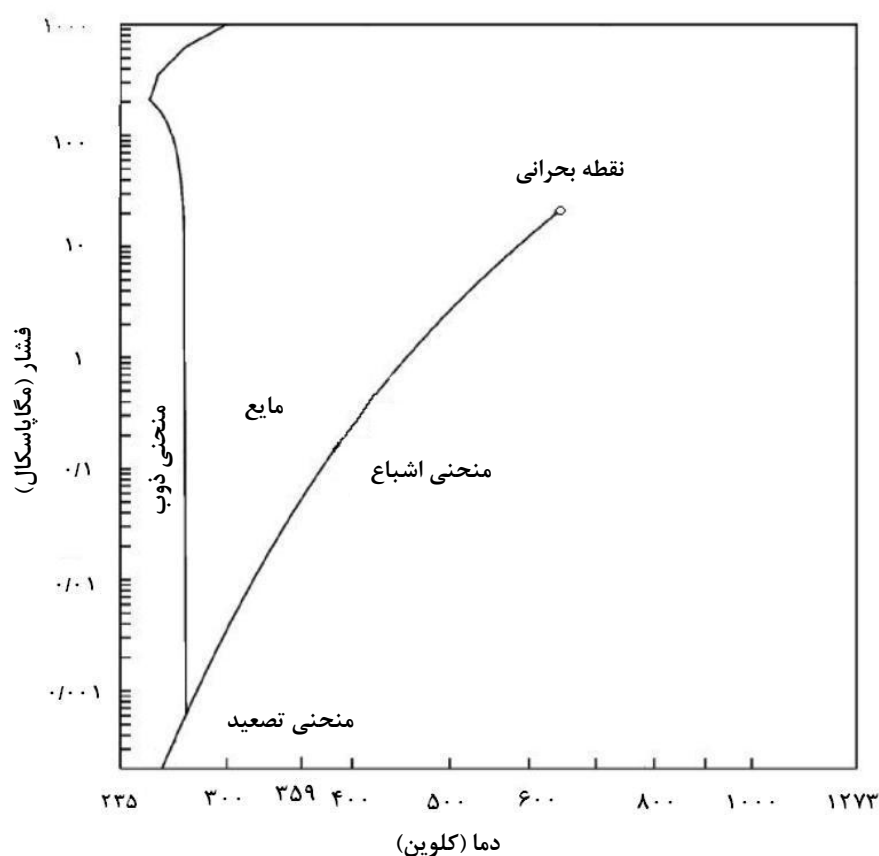
1. Soxhlet

می‌کند. به عنوان مثال، در دمای ۲۲۰ درجه سلسیوس، ضریب عبوردهی الکتریکی آب برابر با ۳۰ است که مشابه با مقدار ضریب عبوردهی الکتریکی متانول در دمای اتاق می‌باشد [۳]. تغییر خواص آب با دما امکان استفاده از آن را برای استخراج ترکیبات غیر قطبی یا با قطبیت کم در دماهای بالا میسر می‌سازد. بنابراین آب فوق بحرانی با $(T > 374^{\circ}\text{C}$ و $P > 221 \text{ bar}$) حلال خوبی برای مواد غیر قطبی می‌باشد. اما مانع جدی در بکار بردن آب فوق بحرانی، دما و فشار بالای آن است. علاوه بر محدودیت‌هایی که دما و فشار بالا ایجاد می‌کنند مشکل خوردگی یکی از مسائل مهم است که باید مورد توجه قرار بگیرد. برای مثال، استیل ضد زنگ که بطور گسترده در ساخت تجهیزات استخراج بکار می‌رود در حضور آب فوق بحرانی خورده می‌شود و در نتیجه برای استفاده از آب فوق بحرانی نیاز به موادی خاص است که گران‌تر از موادی هستند که به طور معمول در صنعت استفاده می‌شوند [۲].

بشمار آورد که از طرفی سریع، اتوماتیک، ساده، اقتصادی و ایمن هم برای اپراتور و هم برای محیط زیست باشد و از طرف دیگر، دارای گزینش‌پذیری خوب برای جزء مورد نظر باشد و در ضمن جزء مورد نظر طی فرایند تخریب نشود [۲].

واضح است که فرایندی را نمی‌توان نام برد که تمام این ویژگی‌ها را با هم داشته باشد، بلکه برای یک ماده معین باید با در نظر گرفتن تمام موارد فوق روش بهینه را انتخاب کرد.

در میان حلال‌هایی که در استخراج مواد بکار برده می‌شوند، آب به سبب داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی در ساختار خود، یک حلال با ویژگی‌های منحصر بفرد می‌باشد. وجود این پیوندها آب را به حلال قطبی با ضریب عبوردهی بالا در دماهای معمول تبدیل کرده‌اند که تنها می‌تواند در استخراج مواد قطبی بکار رود. با افزایش دما به دلیل افزایش حرکت در اثر گرما پیوندهای هیدروژنی موجود در شبکه شکسته می‌شوند و در نتیجه خواص آب به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر



شکل ۱- نمودار فشار بر حسب دما برای آب [۳۳]

عبوردهی الکتریکی، گرانروی، دانسیته، انرژی داخلی و پارامتر حلالیت آب تغییر می‌کند. تغییرات خواص آب در فشارهای پایین نسبت به فشارهای بالا شدیدتر است. بیشترین تغییرات مربوط به محدوده تغییر فاز از بخار آب به آب مایع و یا آب مایع به آب فوق بحرانی و بالعکس می‌باشد [۲].

در دماهای بالا باید یک فشار معین در سیستم اعمال شود که آب در فاز مایع بماند. (شکل ۱) استفاده از فشار بالا می‌تواند فرایند استخراج را در نمونه‌هایی که در آنها اجزاء مورد نظر در حفره‌های شبکه جامد محبوس شده‌اند، بهبود بخشد. دلیل این امر نیروهای فشاری است که باعث می‌شود سیال با سطوحی از شبکه جامد که در فشار اتمسفریک حلال به آنها نمی‌رسد، تماس پیدا کند. افزایش دما بر نیروهای بین مولکولی تأثیر می‌گذارد که میزان تأثیر آن بر انواع نیروها در جدول (۱) آمده است. نیروهای بین مولکولی که بین مولکول‌های حلال و حل‌شونده، در لایه‌ای اطراف مولکول‌های حل‌شونده وجود دارند، بر میزان حلالیت تأثیر بسزایی دارند [۲]. از آنجا که حلالیت جزء مورد نظر نقش اساسی در فرایندهای استخراج دارد، هر عاملی که حلالیت را افزایش دهد باعث بهبود کارایی فرایند استخراج می‌گردد؛ زیرا تشابه شیمیایی بین حلال و حل‌شونده حلالیت را بهبود می‌بخشد. در دماهای بالاتر از ۲۵۰ درجه سلسیوس آب مانند حلال‌های آلی مثل اتانول یا متانول عمل می‌کند و می‌تواند برای استخراج مواد غیر قطبی بکار رود. با بررسی تغییرات ضریب عبوردهی الکتریکی آب بر حسب دما مشخص می‌شود که در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و فشار ۵۰ بار ضریب عبوردهی الکتریکی آن در حدود ۲۷ است، در حالیکه ضریب عبوردهی الکتریکی اتانول در ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ بار برابر ۲۴ و ضریب عبوردهی الکتریکی متانول در ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ بار برابر ۳۳ است [۳]. هم‌نحوه تغییرات خواص فیزیکی آب با بالا رفتن دما مثل کاهش ویسکوزیته که باعث نفوذ بهتر آب در شبکه جامد می‌شود و هم تأثیر دما بر نیروهای بین مولکولی، بر میزان حلالیت و در نتیجه بر کارایی استخراج مؤثر می‌باشند. باید به این نکته توجه کرد که اگر اجزاء مورد نظر در دماهای بالا ناپایدار باشند می‌توان قطبیت آب را با افزودن حلال دیگری نظیر اتانول کاهش داد و در نتیجه عمل استخراج را در دماهای پایین‌تری انجام داد [۵].

استخراج با آب داغ تحت فشار که با نام استخراج با آب فوق داغ^۱ هم شناخته شده است، فرایندی است که در آن دما از ۱۰۰ تا ۳۷۴ درجه سلسیوس تغییر می‌کند به نحوی که آب مایع بماند. به عبارتی دیگر، در هر دمایی فشار سیستم طوری تنظیم می‌شود که آب در فاز مایع بماند. این محدوده را به خوبی می‌توان در نمودار فشار - دما آب مشاهده کرد. (شکل ۱) در این دماها آب به طور مؤثری ترکیباتی با قطبیت کم نظیر هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای^۲ و بیفنیل پلی کلرینه^۳ را در خود حل می‌کند و از سال ۱۹۹۴ در مقیاس کامل^۴ بکار گرفته شده است [۱، ۲]. آشکار است که اگر فشار در هر دمایی از فشار نقطه جوش در آن دما پایین‌تر باشد بخار فوق داغ تولید خواهد شد که به طور حتم ضریب عبوردهی الکتریکی پایین‌تری نسبت به فاز مایع خواهد داشت و ضریب نفوذ در آن مثل ضریب نفوذ در فاز گاز خواهد بود. در نتیجه، حلالی با خواص متفاوت با آب فوق داغ که در این روش مد نظر است تولید خواهد شد [۱]. از آنجا که آب یک حلال ارزان، در دسترس و غیر سمی است و مواد مضر برای محیط زیست ایجاد نمی‌کند، روش استخراج با آب فوق داغ بسیار مورد توجه قرار گرفته است. باید به این نکته نیز توجه داشت که به دلیل افزایش حلالیت مواد با دما، با افزایش دما احتمال وجود محصولات جانبی در محصولات حاصل از استخراج وجود دارد. همچنین به دلیل دمای بالا امکان تخریب ساختار بعضی مواد به خصوص مواد موجود در شبکه‌های گیاهان و مواد غذایی وجود دارد [۴]. در این مقاله، به بررسی تغییرات خواص آب با دما، استخراج با آب فوق داغ و پارامترهای مؤثر بر آن، مقایسه این روش با سایر روش‌های استخراج موجود و در پایان به تعدادی از کارهای انجام شده در زمینه استخراج مواد دارویی، اسانس‌ها و مواد معطر از گیاهان و مواد غذایی با استفاده از سیستم آب فوق داغ اشاره می‌شود.

تغییرات خواص آب با دما

آب به دلیل دارا بودن پیوندهای هیدروژنی قوی در ساختار خود که بر خلاف پیوندهای هیدروژنی موجود در ساختار سایر مایعات، یک شبکه سه بعدی برای آب ایجاد می‌کنند، حلال منحصر بفردی است که ویژگی‌های آن وابسته به دما و فشار است. با تغییر دما و فشار ضریب

1. Superheated Water Extraction (SWE)
2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)
3. Polychlorinated Biphenyl (PCB)
4. Full scale

جدول ۱- میزان تأثیر دما بر انواع نیروهای مولکولی [۲]

نوع نیرو	نوع اتم‌ها یا مولکول‌ها یا ترکیبات	میزان تأثیر دما
یونی	ترکیبات یونی	کم
پیوند هیدروژنی	مولکول‌های قطبی دارای پیوند هیدروژنی	زیاد
دوقطبی-دوقطبی	مولکول‌های قطبی با ممان دوقطبی دائمی	زیاد
القایی	ترکیبات غیرقطبی	کم
لانندن	تمام مولکول‌ها و اتم‌ها	کم

روش کار

بسیاری از استخراج‌های انجام شده در سیستم‌های آزمایشگاهی ساده‌ای انجام شده است. استخراج با آب فوق داغ هم بصورت دینامیک و هم به صورت استاتیک امکان‌پذیر است. در صورتی که دستگاه برای حالت دینامیک طراحی شده باشد، برای استفاده آن به صورت استاتیک باید فضای خالی کافی در محفظه استخراج در نظر گرفته شود تا ایمنی سیستم حفظ شود [۶]. می‌توان سیستم استاتیک و دینامیک را در یک فرایند استخراج اعمال کرد [۷، ۳، ۱].

قسمت‌های اساسی یک واحد استخراج با آب فوق داغ عبارتند از:

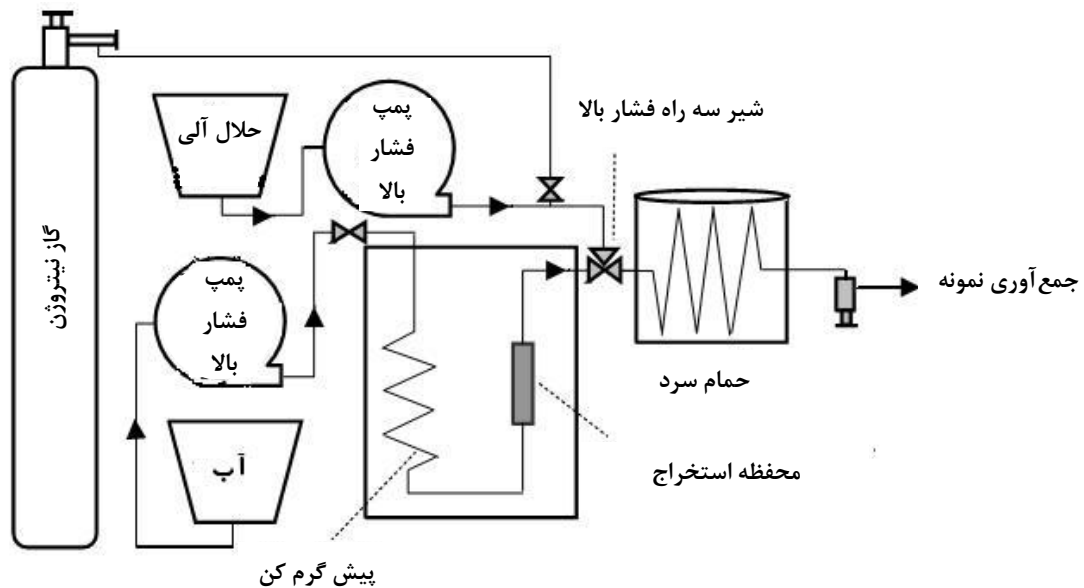
- پمپ برای انتقال آب (و حلال آلی در صورت نیاز)
- محفظه استخراج
- آون برای گرم کردن محفظه استخراج
- کنترل‌کننده فشار
- گاز نیتروژن برای خارج کردن محلول از محفظه در حالت استاتیک
- قسمت مربوط به جمع‌آوری نمونه

در مواردی که نیاز به استفاده از یک حلال آلی به همراه آب است از دو پمپ استفاده می‌شود که یک پمپ برای انتقال آب و دیگری برای انتقال حلال آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بعضی موارد آب قبل از ورود به محفظه استخراج تا دمای مطلوب گرم می‌شود. گاهی نیاز است تا محلول خروجی تا دمای خاصی سرد شود و سپس مورد بررسی قرار گیرد که در این حالت باید پس از خارج کردن محلول، سیستم توسط حلال شسته شود. در برخی از کارهای انجام شده محلول خروجی در یک حلال جمع‌آوری می‌شود و سپس مورد بررسی

قرار می‌گیرد. (شکل ۲) در اکثر موارد بررسی شده در این مقاله، آون مورد استفاده آون گازکروماتوگرافی بوده است. بسیاری از فرایندهای استخراج با آب فوق داغ در سیستم آ.اس. ای ۲۰۰^۱ دیونکس به صورت دینامیک با شدت جریان ثابت و یا استاتیک انجام شده است [۸]. جنس اصلی تجهیزاتی که در استخراج با آب فوق داغ بکار برده می‌شوند از استیل ضد زنگ^۲ (۳۱۶L) است. اگر دمای فرایند خیلی بالا باشد (نزدیک به دمای بحرانی) و یا از اسیدها و مواد خورنده همراه آب استفاده شود بهتر است که از مواد مقاوم‌تری مثل هست الوی^۳ یا اینکونل^۴ استفاده شود؛ چرا که بر خلاف استیل ضد زنگ که بیشتر ساختار آن را آهن تشکیل می‌دهد، دو ماده نامبرده از نیکل و کروم تشکیل شده‌اند [۲].

سیستم قابل توجهی که در مرجع [۱] به آن اشاره شده است سیستمی است که از فشار بخار حلال برای افزایش فشار سیستم استخراج استفاده شده است. در این مرجع، یک نمونه خاک همراه با آب در یک مخزن بسته قرار می‌گیرد که در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس برای ۱۵ دقیقه حرارت داده می‌شود. لازم به ذکر است که در مخزن باید فضای کافی برای بخار تولید شده در نظر گرفته شود. محلول حاصل به وسیله گاز کروماتوگرافی تحلیل شده است و نتایج بدست آمده با روش‌های دیگر مقایسه شده است. در این روش، اجزایی که در روش‌هایی مثل سوکسله به دست نمی‌آیند در این سیستم استخراج می‌شوند.

1. ASE 200
2. Stainless steel
3. Hastelloy
4. Inconel



شکل ۲- سیستم استخراج با آب فوق داغ برای استخراج ترکیبات فنولی از ماسه و خاک دریا با استفاده از حلال آلی [۱۹]

در فرایند استخراج با آب فوق داغ نیز مانند سایر روش‌های استخراج گاه باید روی نمونه مورد نظر آماده سازی انجام شود [۹]. برای شناسایی محلول به دست آمده هم روش‌های مختلفی بکار گرفته شده‌اند که در این میان، روش‌های کروماتوگرافی گاز و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. در بعضی موارد سیستم شناسایی و آنالیز به طور آنلاین با سیستم استخراج بکار گرفته شده‌اند. از جمله این سیستم‌ها می‌توان به سیستم آ. اس. ای ۲۰۰ دیونکس و یا سیستم آب فوق داغ- کروماتوگرافی گاز- کروماتوگرافی مایع^۱ در [۱۰] اشاره کرد.

جرم بهتری انجام می‌شود و همین امر باعث بهبود کارایی استخراج می‌شود. این امر برای موادی با قطبیت کم یا غیر قطبی از اهمیت بیشتری برخوردار است؛ چرا که در دماهای پایین حلالیتشان در آب بسیار کم یا ناچیز است. برای استخراج مواد هیدروفوبیکی مثل هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای باید دمای آب بیش از ۲۵۰ درجه سلسیوس باشد. از طرفی باید توجه داشت که با بالا بردن دما احتمال بروز مشکلاتی نظیر خوردگی، انجام واکنش‌های ناخواسته، تخریب نمونه به خصوص در بافت‌های گیاهی و مواد غذایی و یا استخراج مواد نامطلوب همراه نمونه بیشتر می‌شود [۴، ۱۱].

پارامترهای مؤثر بر استخراج

اثر دما

مهم‌ترین پارامتری که سیستم آب فوق داغ را تحت تأثیر قرار می‌دهد دما است؛ چرا که با تغییر دما خواص آب به عنوان حلال به شدت تغییر می‌کند [۱۷-۱۰، ۴]. با افزایش دما کشش سطحی و گرانیروی آب کاهش پیدا می‌کند در حالی که نفوذ ماده حل‌شونده در آب افزایش پیدا می‌کند. به عبارتی، می‌توان گفت با افزایش دما انتقال

اثر فشار

تغییرات فشار در صورتی که دامنه تغییرات زیاد نباشد اثر قابل توجهی بر میزان حلالیت و در نتیجه کارایی فرایند استخراج ندارد. در محدوده دمایی ۴۹۸-۲۹۸ درجه کلون و فشارهای ۶۰-۳۰ بار کاهش حلالیت با فشار قابل توجه نیست [۱۸]. طبق آنچه در مراجع آمده است فشار اهمیت چندانی در بازده استخراج با آب فوق داغ ندارد [۳-۱]. تغییرات بازده با تغییر فشار در موارد مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱، ۲۰، ۱۹-۱۵، ۱۰].

1. Pressurized Hot Water Extraction-Gas Chromatography-Liquid Chromatography (PHWE-GC-LC)

مدت زمان استخراج

استفاده از محلول آب - اسید کلریدریک برای استخراج ترکیبات فنولی و آنتوسیانین‌ها از پوست انگور قرمز در دمای ۱۰۰-۸۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۰/۱ مگا پاسکال بازدهی برابر با متانول ۶۰٪ اسیدی دارد [۲۴]. استفاده از مخلوط‌های استونیتریل - آب، ایزوپروپانول - آب بازده خوبی در استخراج با سیستم فوق داغ داشته است [۳]. گاهی نیز نیاز به استفاده از مقدار بیشتری از حلال آلی است. برای مثال، می‌توان به استفاده از متانول و اتانول در استخراج کپسالیسینوئیدها از فلفل، پلی فنول‌ها از گیاه نوعی انگور^۳ و لاکتولوز از مخلوط‌های لاکتوز اشاره کرد [۲۲، ۲۵].

شکل هندسی و ابعاد محفظه استخراج

بررسی تأثیر شکل هندسی و ابعاد محفظه استخراج بر روی بازده نشان داده است که شکل هندسی بر روی بازده تأثیر چندانی ندارد. به عبارتی دیگر، تغییر زیاد در شکل محفظه، تغییر زیادی در مقدار بازده نمی‌دهد و این امر یکی از نقاط قوت روش استخراج با آب فوق داغ محسوب می‌شود. ابعاد مخازن مورد بررسی در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲- ابعاد مخازن مورد بررسی در استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از یک رسوب خاص [۲]

نام مخزن	طول (cm)	قطر داخلی (cm)	حجم (ml)
A	۷/۷	۰/۷	۳
B	۵/۴	۰/۷	۲/۱
C	۳/۷	۱	۲/۹
D	۲/۵	۱	۲
E	۱/۳	۱/۵	۲/۳

در بین محفظه‌های مورد بررسی مخزن B بیشترین بازده و مخزن D و E کمترین بازده را دارند. می‌توان پایین بودن کارایی این دو مخزن را به پدیده کانالیزه شدن^۴ در مخزن نسبت داد. در این حالت، آب از مسیرهایی عبور می‌کند که مطلوب نیست و در نتیجه با جامد تماس پیدا نمی‌کند در حالی که اگر به جای آب مایع از بخار آب استفاده

زمان استخراج در فرایند استخراج با آب فوق داغ کوتاه است. برای استخراج مواد از نمونه‌های گیاهی و یا بررسی نمونه‌های محیط زیستی مدت زمان ۵ دقیقه تا ۲ ساعت در حالت دینامیک و ۵ تا ۱۰ دقیقه در حالت استاتیک بازده خوبی دارد [۳]. با افزایش مدت زمان استخراج بازده افزایش می‌یابد و به یک مقدار ثابتی میل می‌کند. برای مثال، تغییرات بازده فرایند استخراج با زمان در استخراج اسانس گیاه اکلیل کوهی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷].

شدت جریان آب

شدت استخراج با افزایش شدت جریان آب، افزایش می‌یابد. بازده استخراج نمونه‌های هیدروفوبیک با افزایش شدت جریان تا مقدار ۱/۱ میلی لیتر در دقیقه افزایش می‌یابد و تأثیر شدت جریان روی بازده بستگی به نوع ماده دارد. به عنوان مثال، برای استخراج PAHها با وزن مولکولی کم (کمتر از ۱۷۸ گرم بر مول) بازده یکسان برای شدت جریان‌های ۰/۳ و ۰/۷ و ۱ میلی لیتر در دقیقه به دست آمده است؛ اما برای هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با وزن مولکولی بیشتر (بیشتر از ۱۷۸ گرم بر مول) افزایش بازده با افزایش شدت جریان مشخص است [۹]. این افزایش به اینکه استخراج ماده سریع یا کند است ارتباطی ندارد. در استخراج اسانس گیاه مرزه^۱ رابطه افزایش شدت استخراج با افزایش شدت جریان بررسی شده است. همانطور که از نتایج ارائه شده برای تیمل^۲ که یکی از اجزای استخراج شده از این گیاه است، برمی‌آید، شدت استخراج متناسب با شدت جریان تغییر می‌کند. این تغییرات تقریباً خطی، تا زمانی که مواد مورد نظر از شبکه جدا شوند، ادامه دارد [۵].

استفاده از حلال آلی به همراه آب

افزودن مقداری حلال آلی مثل اتانول به آب در بعضی موارد منجر به دسترسی به بازده بالاتر در دمای پایین‌تر می‌شود. نشان داده شده است که حضور کمتر از ۲۰٪ اتانول توانایی آب را برای حل کردن بسیاری از مواد طبیعی موجود در بافت‌های گیاهی، افزایش می‌دهد. در بعضی موارد، در مقایسه با روش‌های معمول استخراج، مقدار حلال آلی مورد نیاز در این روش به مقدار قابل توجهی کم است [۲۳، ۲۲].

3. Vitis vinifera
4. Channeling

1. Savory (Satureja hortensis)
2. Thymol

شود، بخار به طور یکنواخت در مخزن پخش می‌شود و در این حالت چون جامد در مخزن بزرگتر با مقدار بیشتری بخار در تماس است مخزن با قطر بیشتر، بازده بیشتر خواهد داشت [۲].

مقایسه با سایر روش‌های استخراج

برای مقایسه روش‌های مختلف استخراج می‌توان فاکتورهای مختلفی نظیر بازده، زمان استخراج، گزینش‌پذیری روش، نوع حلال، مقدار حلال لازم، انرژی لازم برای استخراج، جنبه‌های اقتصادی و نیز جنبه‌های محیط زیستی را در نظر گرفت. استخراج با آب فوق داغ به دلیل استفاده از آب به عنوان حلال از نظر محیط زیستی یک روش مناسب محسوب می‌شود. زمان استخراج با سیستم فوق داغ کوتاه است. از طرفی آب در دسترس و ارزان است و می‌تواند برای استخراج مواد قطبی در دماهای معمول و مواد با قطبیت کم و غیر قطبی در دماهای بالا بکار رود.

در بسیاری از موارد استخراج با آب فوق داغ بازدهی بیشتر و یا قابل مقایسه با سایر روش‌های معمول استخراج دارد. برای مثال، در استخراج اسانس گیاه مرزنجوش، مقایسه دو روش استخراج با آب فوق داغ و روش هیدرو تقطیر نشان داده است که بازده استخراج با آب فوق داغ، چنانچه به صورت حجم اسانس تولید شده به ازای یک گرم از گیاه تعریف شود، ۵/۱ برابر بازده استخراج با روش هیدرو تقطیر می‌باشد [۱۴]. از دیگر موارد مشابه می‌توان به استخراج اسانس گیاه اکلیل کوهی اشاره کرد [۱۷]. همچنین از مقایسه روش‌های استخراج سوکسله، استخراج با آب در حال جوش و استخراج با آب فوق داغ در استخراج لاکتون‌های ریشه نوعی فلفل^۱ چنین برمی‌آید که بازده استخراج با آب جوش به مدت ۲ ساعت و استخراج سوکسله به مدت ۶ ساعت در فشار اتمسفریک ۶۰٪-۴۰٪ کمتر از بازده استخراج با آب فوق داغ در دمای ۱۷۵ درجه سلسیوس و به مدت ۲۰ دقیقه است [۱۲]. در بعضی موارد بازده استخراج با آب فوق داغ از استخراج با سیال فوق بحرانی نیز بیشتر است. از این موارد می‌توان به استخراج اسانس گیاه مرزه و استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از خاک اشاره کرد [۵].

در بعضی موارد روش استخراج با آب فوق داغ بازده کمتری در مقایسه با روش‌های دیگر دارد. برای مثال، می‌توان به استخراج n-آلکان‌ها در

نمونه‌های محیط زیستی اشاره کرد. با کاهش فشار در سیستم استخراج با آب فوق داغ در دمای ۲۵۰ یا ۳۰۰ درجه سلسیوس آب بخار می‌شود و در نتیجه تولید بخار فوق داغ این مواد به راحتی از شبکه جامد آزاد می‌شوند. این امر را می‌توان به ضریب عبوردهی الکتریکی بخار در این دما (معمولاً برابر ۱) نسبت داد [۱].

استفاده از حلال‌های آلی نظیر اتانول، متانول، اتیل استات برای استخراج کاتچین و اپی کاتچین از دانه انگور و برگ چای و یا استفاده از هگزان و اتانول برای استخراج مواد آنتی اکسیدان از جلبک دونالیا سالینا^۲ در مقایسه با آب فوق داغ بازده قابل توجهی دارند [۲۷، ۴]. مقایسه کلی استخراج با آب فوق داغ با سایر روش‌های استخراج به طور خلاصه در جدول (۳) آمده است [۲۸، ۲۱، ۲].

کاربرد استخراج با آب فوق داغ در استخراج اسانس و مواد دارویی از گیاهان

زمینه‌های اصلی کاربرد استخراج با آب فوق داغ در استخراج اجزاء مواد پودری و جامد و بیشتر در مورد نمونه‌های خاک، رسوبات، مواد بیو اکتیو در ترکیبات گیاهی و گیاهان دارویی و نیز استخراج اسانس‌ها و مواد معطر از گیاهان می‌باشد. در این بخش، به تعدادی از کارهای انجام شده در زمینه استخراج اسانس، مواد معطر و مواد دارویی از گیاهان و مواد غذایی اشاره می‌شود که شامل اطلاعاتی راجع به نام گیاه، ماده یا مواد استخراج شده، شرایط استخراج (دما و فشار) و روش تشخیص و آنالیز ماده بدست آمده می‌باشد. در این قسمت، مواد استخراج شده به سه گروه پلی فنول‌ها و ترکیبات فنولی، اسانس‌ها و آنتی اکسیدان‌ها تقسیم‌بندی و در سه بخش مجزا ارائه شده‌اند. در نهایت، در بخشی دیگر، سایر ترکیبات استخراج شده از گیاهان معرفی شده‌اند.

بخش اول - پلی فنول‌ها و ترکیبات فنولی

منافع بالقوه ترکیبات فنولی برای سلامتی به طور گسترده گزارش شده است. آنها آنتی اکسیدان‌های قوی و از بین برنده‌های رادیکال‌های آزاد هستند. این ترکیبات با جلوگیری از اکسیداسیون چربی‌ها و لیپید پروتئین‌های با چگالی کم، باعث کاهش احتمال بیماری‌های مربوط به انسداد شرایین قلب، بی‌نظمی‌های توزیع خون و بعضی از تومورها و

1. Piper methysticum

2. Dunaliella salina microalga

استخراج ترکیبات فنولی از کتان^۱ با استفاده از آب با قطبیت (مخلوط آب و سدیم هیدروکسید) کم تحت فشار توسط جین-وو - کیم و مازا انجام شده است. در این بررسی، بهینه‌سازی شرایط استخراج، با استفاده از روش‌های آماری انجام شده است. تأثیر سه عامل دما، شدت جریان و غلظت سدیم هیدروکسید در آب مصرفی بر فرایند استخراج بررسی شده است. نتایج مربوط به این مطالعات در شکل (۳) و (۴) نشان داده شده است [۳۱].

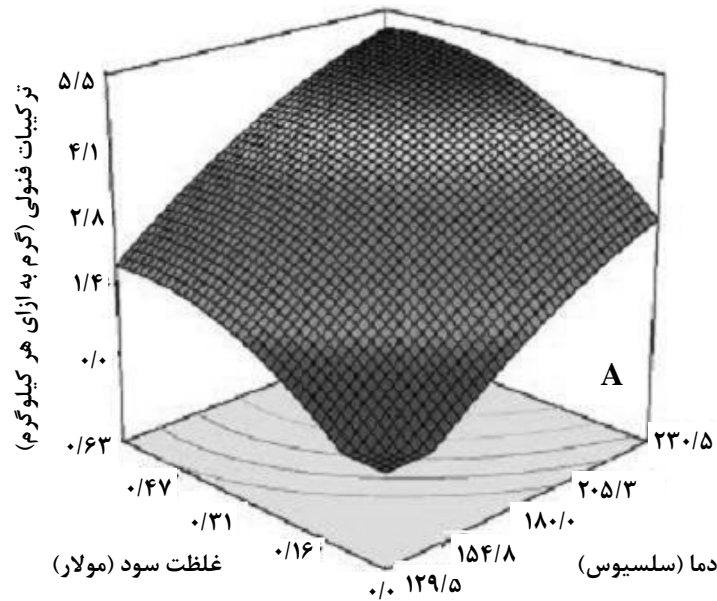
بیماری‌های مزمن می‌شوند. به علاوه، آنها ویژگی‌های ضد باکتری و ضد قارچی دارند. از این رو، تعیین این ترکیبات در مواد غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در غذاهای جامد، اولین مرحله در آنالیز این ترکیبات، استخراج آنها به یک روش مناسب می‌باشد. در بعضی موارد استخراج به روش خیساندن با حلال‌های آلی مختلف مثل اتانول، استون و متانول انجام شده است. استخراج با آب فوق داغ و دی‌اکسید کربن فوق بحرانی از سایر روش‌های مورد استفاده، هستند [۳۰، ۲۹].

جدول ۳- مقایسه استخراج با آب فوق داغ و سایر روش‌های استخراج [۲، ۳]

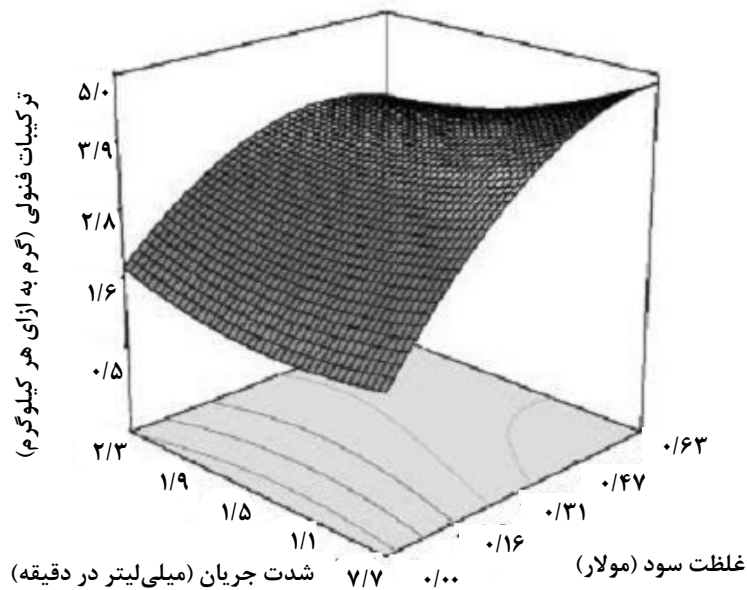
روش استخراج	مدت زمان معمول استخراج	حلال معمول مورد استفاده	مقدار حلال لازم	مزایا	معایب
استخراج با آب فوق داغ ^۲	۳۰-۵ دقیقه	آب	حجم بسیار کم از حلال	عدم نیاز به حلال آلی یا نیاز به مقدار کمی حلال آلی، عدم نیاز به خشک کردن نمونه‌های مرطوب	در دسترس نبودن تجهیزات تجاری، دمای بالا
سوکسله ^۳	۴-۴۸ ساعت	استون-هگزان، استون-دی کلرومتان، تولونن، متانول	۲۰۰-۵۰۰ میلی لیتر	داشتن روش مشخص و ساده، تجهیزات ارزان، قابل انجام به صورت اتوماتیک	نیاز به مدت زمان طولانی برای استخراج، مصرف مقدار زیادی حلال آلی
استخراج با سیال فوق بحرانی	۳۰ دقیقه تا ۲ ساعت	دی اکسید کربن (گاهی به همراه یک حلال دیگر مثل اتانول)	۵۰-۸ میلی لیتر	عدم نیاز به حلال آلی یا نیاز به مقدار کمی حلال آلی، امکان انجام استخراج به صورت اتوماتیک	قیمت بالای تجهیزات هنگام استفاده از حلال‌ها به همراه دی‌اکسید کربن
استخراج با مایع تحت فشار ^۴	۲۰-۱۲۰ دقیقه	استون-هگزان، استون-دی کلرومتان، متانول	۴۰-۱۵ میلی لیتر	انجام فرایند به صورت کاملاً اتوماتیک	قیمت بالای تجهیزات، نیاز به مرحله اضافی پاک کردن ^۵
استخراج با کمک میکروویو ^۶	۳۰-۶۰ دقیقه	استون-هگزان	۲۵-۵۰ میلی لیتر	استخراج ۱۴ مخزن به طور همزمان، انجام فرایند به صورت اتوماتیک	نیاز به مرحله اضافی پاک کردن

1. Flax shives
2. Superheated Water Extraction (SWE)
3. Soxhlet
4. Accelerated Solvent Extraction/ Pressurized liquid Extraction (PLE/ASE)

5. Clean up
6. MAE



شکل ۳- مقدار ترکیبات فنولی استخراج شده از کتان بر حسب دما و غلظت سود [۳۱]



شکل ۴- مقدار ترکیبات فنولی از کتان بر حسب دما و شدت جریان [۳۱]

شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که در ۴۰ درجه سلسیوس و فشار ۴۰ اتمسفر آب کمترین بازده را دارد و تنها ۵۱٪ از گالیک اسید استخراج شده است و سایر ترکیبات اصلا استخراج نشده‌اند. در مقابل اتانول و متانول در تمام شرایط آزمایش شده بازده خوبی دارند. دی‌اتیل اتر و اتیل استات در تمام شرایط آزمایش شده بازده بسیار کمی دارند. در

روش استخراج با سیال تحت فشار همراستا با استخراج فاز جامد برای استخراج ترکیبات فنولی از انگور توسط میگوئل پالما و دیگران مورد استفاده قرار گرفته است. پنج حلال مختلف شامل آب، اتانول، دی‌اتیل اتر، اتیل استات و متانول و در دماهای مختلف ۴۰-۱۰۰ درجه سلسیوس و فشارهای ۴۰ و ۱۰۰ اتمسفر در این استخراج بررسی

خشک شده بود توسط زی یانگ جو و لوک ر. هوارد انجام شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که محصول استخراج با متانول اسیدی در ۶۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار مونوگلوکوزیدها و آنتوسیانین‌ها و در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار کل ترکیبات فنولی را دارد. استخراج در دماهای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس با آب اسیدی نشان داده است که کارایی آب اسیدی در فرایند استخراج آنتوسیانین‌ها از پوست انگور در این دماها، برابر متانول اسیدی (۰/۶۰) می‌باشد [۲۹].

موارد زیادی از استخراج ترکیبات فنولی از گیاهان با استفاده از آب فوق داغ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است که در جدول (۴) نشان داده است. این جدول شامل نام گیاه، ترکیب استخراج شده، شرایط استخراج، موارد بررسی شده، روش آنالیز نمونه بدست آمده و شماره مرجع مربوطه می‌باشد.

نهایت، در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۴۰ اتمسفر، متانول برای تمامی ترکیبات فنولی موجود و اتیل استات برای بعضی موارد بهترین حلال، در میان ۵ حلال بررسی شده، می‌باشند [۳۰].

آنتوسیانین‌ها رنگ دانه‌هایی طبیعی، غیر سمی و محلول در آب هستند که عامل رنگ قرمز، بنفش، آبی و نارنجی میوه‌ها، گیاهان و گل‌ها می‌باشند. این رنگدانه‌های روشن باعث جذب حشرات مؤثر در گرده افشانی و پراکنده‌سازی دانه‌های گیاهان، دفع حشرات مضر و جلوگیری از تجزیه به دلیل اشعه ماوراء بنفش می‌شوند. از خواص مفید این ترکیبات برای سلامت انسان می‌توان به موارد زیادی از جمله افزایش تیزهوشی بصری، کاهش بیماری‌های قلبی مربوط به انسداد شرایین، نگهداری تراوایی عروق در حد نرمال و خواص آنتی اکسیدانی اشاره نمود. یکی از منابع حاوی این ترکیبات انگور است. استخراج اولین مرحله در جداسازی این ترکیبات می‌باشد. استخراج با مایع تحت فشار برای استخراج آنتوسیانین‌ها از پوست انگور که با انجماد

جدول ۴- کاربرد استخراج با آب فوق داغ در استخراج پلی فنول‌ها و ترکیبات فنولی از گیاهان

مرجع	روش آنالیز	شرایط استخراج	مواد استخراج شده	نام گیاه
۳۰	^{۲۱} HPLC	دمای ۴۰، ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۴۰ و ۱۰۰ اتمسفر	ترکیبات فنولی	انگور
۲۹	^{۲۲} CE + simultaneous dual fluorescence and diode array	دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس، فشار ۸ بار و مدت زمان ۳۰ دقیقه	ترکیبات فنولی	پوست انگور
۲۴	HPLC & HPLC MS ²³	دمای ۱۴۰-۲۰ درجه سلسیوس، فشار ۱/۱۰ مگاپاسکال	آنتوسیانین‌ها و ترکیبات فنولی	پوست انگور قرمز خشک شده
۳۱	HPLC	دمای ۲۳۰-۵/۱۲۹ درجه سلسیوس و فشار ۲/۵ مگا پاسکال	ترکیبات فنولی	کتان ^{۲۴}
۲۵	HPLC	شرایط بهینه بدست آمده: دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس، و مدت زمان ۶۰ دقیقه و با محلول ۸۰٪ اتانول	پلی فنول‌ها	جوانه گیاه نوعی انگور ^{۲۵}
۴	HPLC	دمای ۲۰۰-۱۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۵۰۰ psi و مدت زمان ۵، دقیقه ۱۰	کانچین و اپی کانچین	برگ چای، هسته انگور

1. High Performance Liquid Chromatography
2. Capillary Electrophoresis
3. Mass Spectrometry

4. flax shives
5. vine shoots of vitis vinifera

بخش دوم - اسانس‌ها

در حال حاضر، اسانس‌ها از محصولات طبیعی با استفاده از حلال‌های مختلف و یا هیدروقططیر استخراج می‌شوند. از بین رفتن مقداری از ترکیبات فرار، پایین بودن بازده فرایند استخراج، تجزیه ترکیبات غیر اشباع در اثر حرارت و یا هیدرولیز و حضور باقیمانده حلال‌های سمی در محصول استخراج، از مشکلات احتمالی روش‌های نامبرده استخراج می‌باشند. یکی از روش‌هایی که اخیراً برای استخراج اسانس‌ها از گیاهان مختلف مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است، روش استخراج با آب فوق داغ می‌باشد. استفاده از آب فوق داغ در استخراج اسانس‌های طبیعی در مرجع [۲۲] مورد بررسی قرار گرفته است. استخراج با آب فوق داغ پیوسته (قبل از مرحله بحرانی) و هیدروقططیر برای استخراج اسانس گیاه مرزنجوش توسط جیمنز- کارمونا و دیگران مقایسه شده است. نتایج نشان داده‌اند که بازده فرایند استخراج با آب فوق داغ ۵/۱ برابر بزرگتر از بازده فرایند استخراج به روش هیدرو تقطیر می‌باشد [۱۴].

آندرس امان و همکارانش استخراج سه ترکیب از نعنای بیابانی را با سه روش استخراج با آب فوق داغ، تقطیر بخار^۱ و استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی انجام داده‌اند. طبق گزارش آنها استخراج با آب فوق داغ در دمای ۱۵۰-۱۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱/۲ مگاپاسکال، نسبت به استخراج با سیال فوق بحرانی بازده بیشتری دارد. همچنین مقایسه سه روش تحت شرایط یکسان نشان می‌دهد که بازده فرایند تقطیر از دو فرایند دیگر بیشتر است [۱۴].

مکانیزم‌هایی که سرعت استخراج را در فرایند استخراج با آب فوق داغ و فرایند استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی تعیین می‌کنند، برای استخراج اسانس گیاه مرزه و نیز استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از خاک توسط آلنا کوباتوا و دیگران بررسی شده است. استخراج برای مقادیر متفاوت شدت جریان حلال انجام و بررسی شده است تا عامل محدودکننده استخراج مشخص شود. دو عامل زیر به عنوان محدودکننده در نظر گرفته شده است:

- تقسیم شدن تعادلی جزء مورد نظر بین دو فاز جامد و حلال
- شدت دفع جزء مورد نظر از شبکه جامد

نتایج حاصل حاکی از آن است که مکانیزم غالب در استخراج با آب فوق داغ، عامل اول و یا همان تقسیم شدن تعادلی جزء مورد نظر بین

دوفاز است؛ چرا که شدت استخراج متناسب با افزایش شدت جریان آب افزایش یافته است. در مقابل برای فرایند استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، باید هر دوی این عوامل را در نظر گرفت. همچنین نتایج بررسی آنها نشان می‌دهد که زمان مورد نیاز برای استخراج اسانس گیاه با آب فوق داغ را می‌توان با افزایش شدت جریان آب کاهش داد در حالی که افزایش شدت جریان دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، تأثیر ناچیزی بر جرم اسانس‌های بدست آمده در واحد زمان دارد [۵].

موارد زیادی از استخراج اسانس‌ها از گیاهان با استفاده از آب فوق داغ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است که در جدول (۵) نشان داده است. این جدول شامل نام گیاه، ترکیب استخراج شده، شرایط استخراج، موارد بررسی شده، روش آنالیز نمونه بدست آمده و شماره مرجع مربوطه می‌باشد.

بخش سوم - آنتی اکسیدان‌ها

آنتی اکسیدان‌های طبیعی (آنهايي که منشاء سنتزی ندارند)، به دلیل جلوگیری و یا به تعویق انداختن اکسیداسیون چربی‌ها، به عنوان موادی که می‌توانند زمان نگهداری را افزایش دهند و نیز به دلیل خواص مفید بسیاری که برای سلامت انسان دارند، در صنایع غذایی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. استخراج مواد گیاهان به روش سنتی غالباً شامل تقطیر و یا استخراج جامد - مایع است که مستلزم استفاده از حلال‌های آلی می‌باشد. هنگام استفاده از حلال‌های آلی در استخراج، امکان باقیماندن این مواد در محصول نهایی وجود دارد. نیاز صنایع غذایی به آنتی اکسیدان‌های طبیعی که به روش ایمن و موافق با محیط زیست تولید شده‌اند، توجه محققان را به روش‌های کارآمد در استخراج نظیر استخراج با آب فوق داغ و سیال فوق بحرانی معطوف کرده است. استخراج ترکیبات آنتی اکسیدان با آب فوق داغ از منابع گیاهی مختلفی مثل مریم گلی، اکلیل کوهی، انواع جلبک‌ها، سیب زمینی شیرین تاپوان و... انجام شده است.

مقایسه استخراج با آب فوق داغ و روش‌های معمول استخراج نظیر استخراج به کمک اولتراسونیکاسیون با متانول و خیساندن با اتانول ۷۰ درصد و هیدرو تقطیر در استخراج مواد گیاه مریم گلی توسط ماریت اولانکتو و همکارانش انجام شده است. طبق گزارشات آنها، بیشترین فعالیت آنتی اکسیدانی مواد استخراج شده مربوط به روش آب فوق

1. Steam distillation

داغ می‌باشد. همچنین در شرایط دمایی یکسان، قدرت استخراج آب بررسی این افراد نشان می‌دهد که زمان کل فرایند استخراج در فوق داغ نسبت به هیدرو تقطیر بیشتر می‌باشد. در ضمن، نتایج استخراج با آب فوق داغ کوتاه‌تر از دو روش دیگر است [۳۴].

جدول ۵- کاربرد استخراج آب فوق داغ در استخراج اسانس

مرجع	روش آنالیز	شرایط استخراج	مواد استخراج شده	نام گیاه
۴۲	^۲ GC/TOFMS	دمای ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵ درجه سلسیوس	اسانس	بومادران ^۱
۱۳	^۴ SPME,GC_MS	دمای ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵ درجه سلسیوس، فشار ۲۰، ۵۰، ۸۰ بار و مدت زمان ۵ دقیقه	اسانس	نوع گیاه چینی ^۴
۴۵	-	-	اسانس	گیاهان دارویی چینی
۱	-	دمای ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس	اوگنول و اوگنول استات	میخک ^۵
۴۷	^۶ GC-FID	دمای ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵ درجه سلسیوس، فشار ۲۰، ۵۰، ۸۰ بار و مدت زمان ۵ دقیقه	اوگنول و اوگنول استات	شکوفه میخک
۴۰	GC-FID & GC-MS	دمای ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سلسیوس و قطر ذره ۰/۲۵، ۰/۵۰، ۱ میلی متر	اسانس	بذر گشنیز ^۷
۱	GC-MS/GC-FID	دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس	روغن اوکالیپتوس	اوکالیپتوس ^۸
۱	GC-MS	دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس	اسانس	رازیانه ^۹
۱	GC-MS	دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس، فشار ۶۰ بار و مدت زمان ۵ دقیقه	اسانس	میوه آموموم ^{۱۰}
۳	SPME-GC-MS	دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار و مدت زمان ۵ دقیقه	اسانس	میوه آموموم
۳۷	-	دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۵۰۰ psi، ۷۵۰، ۱۵۰۰ و ۳۰۰۰	روغن چوب سرو	سرو قرمز شرقی ^{۱۱}
۱	GC-MS	دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس	اسانس	برگ بو ^{۱۲}
۱۴	GC-FID-MS	دمای ۱۷۵-۱۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۲۰۰-۲۰ بار	اسانس	برگ های مرزنجوش ^{۱۳}
۱	GC-MS	دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس	اسانس	پونه کوهی ^{۱۴}
۳۶	GCxGC/TOF/MS	دمای ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سلسیوس و مدت زمان ۳۰ دقیقه	اسانس	پونه کوهی ^{۱۵}
۴۹	GC-Mass selective detection	دمای ۱۵۰-۱۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۲-۱ مگاپاسکال	روغن نعناع	نعناع ^{۱۶}
۵	GC-FID	دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۷۰-۶۰ بار	اسانس	مرزه ^{۱۷}

1. Achillea monocephala
3. Acorus tatarinowii Schot.
5. Clove
7. Coriander seeds
9. Fennel
11. Juniperus virginiana
13. Marjoram leaves
15. Origanum onites

2. Gas Chromatography/ Time of Flight Mass Spectrometry
4. Solid Phase Micro extraction
6. Flame Ionization Detector
8. E. Globus leaves
10. Fructus amomi
12. Laurel
14. Oregano leaves
16. Peppermint

17. Savory

موارد زیادی از استخراج آنتی اکسیدان‌ها از گیاهان با استفاده از آب فوق داغ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است که در جدول (۶) نشان داده است. این جدول شامل نام گیاه، ترکیب استخراج شده، شرایط استخراج، موارد بررسی شده، روش آنالیز نمونه بدست آمده و شماره مرجع مربوطه می‌باشد.

جدول ۶- کاربرد استخراج با آب فوق داغ در استخراج آنتی اکسیدان‌ها

مرجع	روش آنالیز	شرایط استخراج	مواد استخراج شده	نام گیاه
۲۸	HPLC-DAD ^{۲۷}	دمای ۴۰، ۱۰۰، ۱۶۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۵، ۱۷/۵ و ۳۰ دقیقه	آنتی اکسیدان‌ها	جلیک دو نالیلا سالیئا ^{۲۸}
۳۵	تعیین فعالیت آنتی اکسیدانی	-	انتراکوئینون‌ها	توت هندی ^{۲۹}
۳	CE, ESI-MS ^{۳۰}	دمای ۶۰، ۱۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۵۰۰ و مدت زمان ۲۵ دقیقه	ترکیبات آنتی اکسیدان (رزمارینیک اسید و کارنوزیک اسید)	اکلیل کوهی ^{۳۱}
۳	CE, RP-HPLC ^{۳۲}	دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۴۰-۷۰ بار و مدت زمان ۳۰ دقیقه	آنتی اکسیدان‌ها	اکلیل کوهی
۳	LC-MS ^{۳۳}	دمای ۲۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۴۰-۷۰ بار و مدت زمان ۳۰ دقیقه	آنتی اکسیدان‌ها	اکلیل کوهی
۳۴	RP-HPLC-MS with EI, HPLC/UV	دمای ۷۰، ۱۰۰، ۱۵۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۰۰ و مدت زمان ۶۰ دقیقه	آنتی اکسیدان‌ها	مریم گلی ^{۳۴}
۱۵	MECK ^{۳۵} -DAD	دمای ۶۰، ۱۷۰ درجه سلسیوس، و مدت زمان ۹ و ۱۵ دقیقه	آنتی اکسیدان‌ها	جلیک پالتنسیس اسپیرولینا ^{۳۴}
۴۸	تعیین فعالیت آنتی اکسیدانی	دمای ۶۰، ۱۱۵، ۱۷۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۵۰۰ و مدت زمان ۹، ۳ و ۱۵ دقیقه	آنتی اکسیدان‌ها	جلیک پالتنسیس اسپیرولینا
۳۹	HPLC	دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۱/۳۴۲ مگا پاسکال و مدت زمان ۱۸۰-۱۰ دقیقه	ترکیبات از بین برنده رادیکالهای آزاد ۱ و ۱- دی فنیل ۲- پیکریل هیدرازیل	سیب زمینی تایوان ^{۳۷}

1. Diod Array Detection
2. Dunaliella Salina Microalga
3. Morinda Citrifolia
4. Electrospray
5. Rosmary
6. Reversed Phase
7. Liquid Chromatography
8. Salvia officinalis L.
9. Miceller Electronic Chromatography
10. Spirulina Paltensis microalga
11. Taiwan Yams(Dioscorea alata)

بخش چهارم - سایر مواد گیاهی

بخش قبل نشان داده نشده‌اند، در جدول (۷) نشان داده شده است.

کاربرد سیستم استخراج با آب فوق داغ در استخراج موادی که در سه

جدول ۷- کاربرد استخراج آب فوق داغ در استخراج مواد مفید گیاهان و مواد غذایی

مرجع	روش آنالیز	شرایط استخراج	مواد استخراج شده	نام گیاه
۱۲	GC	دمای ۱۰۰ و ۱۷۵ درجه سلسیوس و مدت زمان ۲۰ دقیقه تا ۲۰ ساعت	لاکتون‌ها کاوا	ریشه‌های کاوا ^{۳۸}
۱۶	MECK	دمای ۸۰-۱۵۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۰۰-۲۰۰ kg/cm ²	گلیکوزیدها	سیزاب ^{۳۹}
۲۲	HPLC	دمای ۲۰۰-۵۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۰۰ اتمسفر	کیپاسینوتیدها	فلفل‌ها ^{۴۰}
۴۳	-	دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۰ بار و مدت زمان ۶۰ دقیقه	کلسترول	غذاهای جامد
۴۶	GCxGC-TOFMS	-	ترکیبات فرار	گل رز ^{۴۱}
۴۴	GCxGC-TOFMS & GC-FID	دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ درجه سلسیوس و فشار ۲۵، ۵۰، ۷۵ بار	ترکیبات معطر	گل رز ^{۴۲}
۲۱	HPLC	دمای ۸۰-۱۳۰ درجه سلسیوس، فشار ۳۵۴۸-۵۱۶۸ کیلو پاسکال و مدت زمان ۲-۲/۵ ساعت	ایزوفلاون‌ها	دانه سویای بدون چربی ^{۴۳}
۴۱	اسپکتومتری	دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس	نیفدیپین	فرمولاسیون دارویی
۳۸	LC-ESIMS	دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۵۰ اتمسفر	بنزکسازینون	گیاهان مختلف

1. kava roots
2. Veronica longifolia leaves
3. Peppers
4. Rosa damascena Mill
5. Rosa canina
6. Defatted soybean flakes

نتیجه گیری

علاوه بر عدم نیاز به حلال آلی یا به مقدار بسیار کمی حلال آلی در بعضی موارد که مهم ترین ویژگی استخراج با آب فوق داغ بشمار می رود، در دسترس بودن، ارزان بودن و غیر سمی بودن آب که حلال اصلی مورد استفاده در آن است و نیز عدم نیاز به خشک کردن نمونه های مرطوب، این روش را به یک روش کارآمد در بسیاری از موارد از جمله استخراج های در ارتباط با بررسی های محیط زیستی و نیز استخراج اسانس ها و ترکیبات مفید گیاهان و مواد غذایی و نیز استخراج مواد در داروها، تبدیل کرده است.

تجهیزات مورد نیاز در این روش بسیار ساده هستند و نیاز به اعمال فشارهای بالای فرایند استخراج فوق بحرانی (به جز مواردی که نیاز به دماهای بسیار بالا دارد) نیست. نمونه های مورد بررسی همه نمونه های جامد بوده اند. تاکنون تجهیزات واحد پایلوت این روش استخراج برای استخراج ۴ کیلوگرم از نمونه ساخته شده است [۳].

کارایی استخراج با آب فوق داغ در بعضی موارد مشابه و گاهی بهتر از سایر روش های استخراج می باشد. در استخراج روغن نعناع، بازده استخراج با آب فوق داغ از استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی بیشتر است اما بازده این روش نسبت به تقطیر بخار کمتر می باشد [۴۹]. در استخراج اسانس مرزنجوش بازده استخراج با آب فوق داغ ۵/۱ برابر بازده هیدروتقطیر می باشد [۱۴]. در استخراج اسانس های پونه کوهی استخراج با آب فوق داغ، بازدهی مشابه با تقطیر و استخراج سوکسله دارد [۳۶]. بازده کلی برای اسانس جوانه میخک با دو فرایند استخراج با آب فوق داغ و دی اکسید کربن فوق بحرانی یکسان است؛ اما ترکیب اسانس بدست آمده از دو روش متفاوت است [۴۷]. در موارد دیگری مثل استخراج ایزو فلاون ها از دانه سویا، گلیکوزیدها از برگ های سبزاب، نیز استخراج با آب فوق داغ بازدهی بیشتر از روش های معمول استخراج داشته است [۱۶، ۲]. در مواردی استفاده از حلال های آلی فوق داغ و یا مخلوطی از حلال آلی - آب، دارای کارایی بیشتر نسبت به آب فوق داغ است. برای مثال، فعالیت آنتی اکسیدان هایی که با استفاده از اتانول فوق داغ از جلبک های دونالیلا سالیانا، اسپیرولینا پلتنسیس و سیب زمینی تایوان استخراج می شوند، بیشتر از ترکیباتی است که با آب فوق داغ استخراج می شوند [۴۸، ۳۹، ۲۷، ۱۵]. در استخراج لاکتولوز از مخلوط های لاکتوز، محلول آب - اتانول (با نسبت ۳۰ به ۷۰) نسبت به محلول های آب -

اتانول با نسبت های ۲۰ به ۸۰، ۱۰ به ۹۰، ۵ به ۹۵ و اتانول خالص دارای بازده بیشتری است [۲۶]. در استخراج ترکیبات فنولی نیز استفاده از مخلوط حلال آلی به ویژه اتانول به همراه آب، کارایی بیشتری نسبت به آب خالص دارد. برای مثال، در بین محلول های آب - اتانول با غلظت های متفاوت در استخراج پلی فنول ها از جوانه نوعی گیاه انگور، بیشترین بازده مربوط به زمانی است که حلال مورد استفاده مخلوط آب - اتانول با نسبت حجمی ۲۰ به ۸۰ باشد [۲۵].

در موارد بررسی شده، مشاهده شد که مهم ترین پارامتر مؤثر بر بازده استخراج با آب فوق داغ دمای فرایند است که در استخراج ترکیبات از مواد گیاهی افزایش دما بیش از یک حد معین ممکن است باعث تخریب نمونه گردد.

مراجع

- [1] Roger M. Smith, "Extractions with superheated water", *Journal Of Chromatography A*, 975, 31-46 (2002).
- [2] Terhi Andersson, "Parameters Affecting the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Pressurised Hot Water", Doctoral thesis, University of Helsinki, Helsinki (2007).
- [3] Eng Shi Ong, Jane Si Han Cheong, David Goh, "Pressurized hot water extraction of bioactive or marker compounds in botanical and medicinal plant materials", *Journal of Chromatography A*, 1112, 92-102 (2006).
- [4] Zulema Piñeiro, Miguel Palma, Carmelo G. Barroso, "Determination of catechins by means of extraction with pressurized liquids", *Journal of Chromatography A*, 1026, 19-23 (2004).
- [5] Alena Kubařová, Boris Jansen, Jean-François Vaudoisot, Steven B. Hawthorne, "Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO₂", *Journal of Chromatography A*, 975, 175-188 (2002).
- [6] Steven B. Hawthorne, Carol B. Grabanski, Kimberly J. Hageman, David J. Miller, "Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction", *Journal of Chromatography A*, 814, 151-160 (1998).
- [7] S. Morales-Munoz, J. L. Luque-García, and M. D. Luque de Castro, "Pressurized Hot Water Extraction with On-Line Fluorescence Monitoring: a Comparison of the Static, Dynamic, and Static-Dynamic Modes for the Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Solid Samples", *Anal. Chem.*, 74, 4213-4219 (2002).

- [8] www.dionex.com
- [9] Kati L thje, "On-line Coupling of Pressurized Hot Water Extraction and Micro porous Membrane Liquid-Liquid Extraction with Chromatography in Analysis of environmental Samples", Doctoral thesis, University of Helsinki, Helsinki (2004).
- [10] Kati Kuosmanen, Tuulia Hyotylainen, Kari Hartonen, Marja-Liisa Riekkola, "Pressurised hot water extraction coupled on-line with liquid chromatography-gas chromatography for the determination of brominated flame retardants in sediment samples", *Journal of Chromatography A*, 943, 113-122 (2001).
- [11] Maggie P.K. Choia, Kelvin K.C. Chanb, Hei Wun Leungb, Carmen W. Huie, "Pressurized liquid extraction of active ingredients (ginsenosides) from medicinal plants using non-ionic surfactant solutions", *Journal of Chromatography A*, 983, 153-162 (2003).
- [12] Alena Kuba tova, David J. Miller, Steven B. Hawthorne, "Comparison of subcritical water and organic solvents for extracting kava lactones from kava root", *Journal of Chromatography A*, 923, 187-194, (2001).
- [13] Chunhui Deng, Ning Li, Xiangmin Zhang, "Rapid determination of essential oil in *Acorus tatarinowii* Schott. By pressurized hot water extraction followed by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1059, 149-155 (2004).
- [14] M.M. Jime nez-Carmonaa, J.L. Uberab, M.D. Luque de Castro, "Comparison of continuous subcritical water extraction and hydrodistillation of marjoram essential oil", *Journal of Chromatography A*, 855, 625-632 (1999).
- [15] Miguel Herrero, Elena Ib  nez, Javier Se nor ns, Alejandro Cifuentes, "Pressurized liquid extraction from *Spirulina platensis* microalga Determination of their antioxidant activity and preliminary analysis by micellar electrokinetik chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1047, 195-203 (2004).
- [16] Johanna Suomi, Heli Sire n, Kari Hartonen, Marja-Liisa Riekkola, "Extraction of iridoid glycosides and their determination by micellar electrokinetik chromatography *Journal of Chromatography A*, 868, 73-83 (2000).
- [17] Annamaria Basile, Maria M. Jime nez-Carmona, and Anthony A. Clifford, " Extraction of Rosemary by Superheated Water", *J. Agric. Food Chem.*, 46, 5205-5209 (1998).
- [18] David J. Miller, and Steven B. Hawthorne, "Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Subcritical Water from 298 K to 498 K", *J. Chem. Eng. Data*, 43, 1043-1047 (1998).
- [19] Juhani Kronholma, Patricia Revilla-Ruiz b, Simo P. Porras a, Kari Hartonen a, Rita Carabias-Mart nez b, Marja-Liisa Riekkola, "Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds extracted from solid matrices with pressurized hot water", *Journal of Chromatography A*, 1022, 9-16 (2004).
- [20] Chunhui Deng1, Ning Yao, Aiqin Wang, Xiangmin Zhang, "Determination of essential oil in a traditional Chinese medicine, *Fructus amomi* by pressurized hot water extraction followed by liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 536, 237-244 (2005).
- [21] Chang Li-Hsun, Cheng Ya-Chuan, Chang Chieh-Ming, "Extracting and purifying isoflavones from defatted soybean flakes using superheated water at elevated pressures", *Food Chemistry*, 84, 279-285 (2004).
- [22] Gerardo F. Barbero, Miguel Palma, and Carmelo G. Barraso, "Pressurized Liquid Extraction of Capsaicinoids from Peppers", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 3231-3236 (2006).
- [23] Meredith S. S. Curren and Jerry W. King, "Ethanol-Modified Subcritical Water Extraction Combined with Solid-Phase Microextraction for Determining Atrazine in Beef Kidney", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 3231-3236 (2006).
- [24] Zhi Yong Ju and Luke R. Howard, "Effects of Solvent and Temperature on Pressurized Liquid Extraction of Anthocyanins and Total Phenolics from Dried Red Grape Skin", *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5207-5213 (2003).
- [25] Jose M. Luque-Rodr guez, Pedro Pe Rez-Juan, and Maria D. Luque De Castro, "Extraction of Polyphenols from Vine Shoots of *Vitis vinifera* by Superheated Ethanol-Water Mixtures", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 8775-8781 (2006).
- [26] Ruiz-Matute, M. L. Sanz, N. Corzo, P. J. Martin-A lvarez, E. Ibanez, I. Martinez-Castro, and A. Olano, "Purification of Lactulose from Mixtures with Lactose Using Pressurized Liquid Extraction with Ethanol-Water at different Temperatures", *journal of agriculture and food chemistry*, 55(9), 3346-3350 (2007).
- [27] Miguel Herrero, Laura Jaime, Pedro J. Martin-Alvarez, Alejandro Cifuentes, and Elena Ibanez, "Optimization of the Extraction of Antioxidants from *Dunaliella salina* Microalga by Pressurized Liquids", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 5597-5603 (2006).
- [28] Steven B. Hawthorne, Carol B. Grabanski, Esther Martin, David J. Miller, "Extraction of Polyphenols from Vine Shoots of *Vitis vinifera* by Superheated Ethanol-Water Mixtures", *Journal of Chromatography A*, 892, 421-433 (2000).
- [29] Feliciano Priego Capote, Jose Manuel Luque Rodriguez, Maria Dolores Luque de Castro, "Determination of phenolic compounds in grape skin by capillary electrophoresis with simultaneous dual fluorescence and diode array absorption detection after dynamic superheated liquid leaching", *Journal of Chromatography A*, 1139, 301-307 (2007).

- [30] Miguel palma, Zulema Piniero, Carmo G. Barroso, "In-line pressurized-fluid extraction-solid-phase extraction for detrmning phenolic compounds in grapes", *Journal of Chromatography A*, 968, 1-6 (2002).
- [31] Jin-Woo Kim, G. Mazza, "Optimization of Extraction of Phenolic Compounds from Flax Shives by Pressurized Low-Polarity Water", *J. agric. Food Chem.*, 54, 7575-7584 (2006).
- [۳۲] سهیلا شکرالله زاده، فرشته گل محمد و محمد حسن ایکانی، "روشی نوین در استخراج اسانسهای طبیعی: استفاده از آب فوق گرم به عنوان حلال سبز"، *مجله مهندسی شیمی ایران*، سال پنجم، شماره بیست و پنجم، (۱۳۸۵).
- [۳۳] زونتاگ، بورگناک، ون وایلن، "ترمودینامیک کلاسیک"، چاپ چهاردهم، ویرایش پنجم، ترجمه مهندس ملک زاده-مهندس کاشانی حصار، مهندس معتمدی.
- [34] Maarit Ollanketo, Anna Peltoketo, Kari Hartonen, Raimo Hiltunen, Marja-Liisa Riekkola, "Extraction of sage (*Salvia Officinalis* L.) by pressurized hot water and conventional methods: Antioxidant activity of the extracts", *Eur Food Res Technol*, 215, 158-163 (2002).
- [35] Pongnaravane, Boonchai, Goto, Motonobu; Sasaki, Mitsuru; Anekpankul, Thitiporn; Pavasant, Prasert; Shotipruk, Artiwan, "Extraction of anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia* by pressurized hot water", *Journal of Supercritical Fluids*, 37 (3), 390-396 (2006).
- [36] Ozel, Mustafa Z., Kaymaz, Hilal, "Superheated water extraction, steam distillation and Soxhlet exrtraction of essential oils of *Origanum onites*", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379 (7-8), 1127-1133 (2004).
- [37] FRED J. ELLER AND SCOTT L. TAYLOR, "Pressurized Fluids for Extraction of Cedarwood Oil from *Juniperus virginiana*", *J. Agric. Food Chem.*, 52, 2335-2338 (2004).
- [38] Marta Villagrasa, Miriam Guillamon, Ethel Eljarat, and Damia Barcelo, "Determination of Benzoxazinone Derivatives in Plants by Combining Pressurized Liquid Extraction-Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry", *J. Agric. Food Chem.*, 54, 1001-1008 (2006).
- [39] Po-Yen Chen, Yu-Xun Tu, Cheng-Tar Wu, Ting-Ting Jong, AND Chieh-Ming, J. Chang, "Continuous Hot Pressurized Solvent Extraction of 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl Free Radical Scavenging Compounds from Taiwan Yams (*Dioscorea alata*)", *J. Agric. Food Chem.*, 52 (2004).
- [40] Eikani, M.H., Golmohammad, F.; Rowshanzamir, S., "Subcritical extraction of essential oils from coriander seeds", *Journal of Food Engineering*, 80 (2), 735-40 (2007).
- [41] Richter, Pablo, Toral, Maria Ines, Toledo, Carla, "Subcritical water extraction and determination of nifedipine in pharmaceutical formulations", *Journal of AOAC International*, 89 (2), 365-368 (2006).
- [42] Gogus, Fahrettin, Ozel, Mustafa , Z.; Lewis, Alastair C., "Extraction of essential oils of leaves and flowers of *Achilla monocephala*", *Flavour and Fragrance Journal*, 21 (1), 122-128 (2006).
- [43] Fernandez-Perez, V., De Castro, M.D. Luque, "Superheated water extraction of cholesterol from solid food", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375 (3), 437-442 (2003).
- [44] Ozel, Mustafa Z., Clifford,Anthony A., "Superheated water extraction of fragrance compounds from *Rosa canina*", *Flavour and Fragrance Journal*, 19 (4), 354-359 (2004).
- [45] Chen, Yun Tian, Jing-Kui, Cheng, Yi-Yu, "Novel technique of extracting essential oil from Chinese herb and medicne-subcritical water extraction", *Huaxue Gongcheng/Chemical Engineering (China)*, 34 (8), 59-62 (2006).
- [46] Ozel, M.Z., Gogus, F., Lewis, A.C., "Comparison of direct thermal desorption with water distillation and superheated water extraction for analysis of volatile components of *Rosa damascene* Mill. using GCxGC-TOF/MS", *Analytica Chimica Acta*, 566 (2), 172-177 (2006).
- [47] Anthony A. Clifford, Annamaria Basile, Salim H. R. Al-Saidi, "A comparison of the extraction of clove buds with supercritical carbon dioxide and superheated water", *Fresenius J Anal Chem*, 364, 635-637 (1999).
- [48] Miguel Herrero, Laura Jaime, Pedro J. Martin-Alvarez, Alejandro Cifuentes, and Elena Ibanez, "Optimization of accelerated solvent extraction of antioxidants from *Spirulina platensis* microalga", *Food Chemistry*, 93, 417-423 (2005).
- [49] Andreas Amman, Dirk C. Hinz, R. Shane Addleman, Chien M. Wai, Bernd W. Wenclawiak, "Superheated water extraction, steam distillation and SFE of peppermint oil", *Fresenius J Anal Chem*, 364, 650-653 (1999).