

بررسی اثر شرایط عملیاتی در فرایند اسانس گیری از گیاهان دارویی با استفاده از روش استخراج با سیال فوق بحرانی

هادی باصری، علی حقیقی اصل*، محمدنادر لطف‌اللهی

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پام‌نگار: ahaghighi@Semnan.ac.ir

چکیده

در این مقاله، شرایط عملیاتی به کار رفته توسط محققین مختلف برای استخراج ترکیبات گوناگون از شش گونه مهم گیاهان دارویی، با استفاده از تکنیک راهبردی استخراج با سیال فوق بحرانی گردآوری شده است. ترکیبات استخراجی بیان شده، کاربردهای زیادی در صنایع داروسازی، آرایشی - بهداشتی و صنایع غذایی داشته و امروزه تمایل روزافزونی برای جایگزینی آنها با ترکیبات مصنوعی در محصولات مختلف ایجاد شده است. همچنین اثر پارامترهای عملیاتی مانند دما، فشار، زمان استخراج، متوسط قطر ذرات و بعضی دیگر از پارامترهای مؤثر بر راندمان استخراج و ترکیب درصد فاز استخراج شده، مورد بررسی قرار گرفته و شرایط مورد نیاز برای دست یابی به بالاترین راندمان ترکیبات ارزشمند در اسانس استخراجی بیان شده است.

کلمات کلیدی: استخراج با سیال فوق بحرانی، گیاهان دارویی، اسانس گیری، شرایط عملیاتی

مقدمه

استخراج مواد مختلف از منابع طبیعی یکی از موارد وسیع مطالعاتی است که در زمینه سیالات فوق بحرانی مورد توجه قرار گرفته و صدها مقاله علمی در این زمینه به چاپ رسیده است؛ زیرا استخراج با سیال فوق بحرانی SCFE مزایای مهمی را نسبت به سایر روش‌های معمول استخراج دارد. از جمله: دمای پایین عملیات، امکان جداسازی کامل حلال استخراج از محصول نهایی، انتخاب‌پذیری بالای این روش که از این طریق امکان استفاده از مواد با میزان آلودگی زیاد به عنوان خوراک است و بسیاری موارد دیگر.

تاکنون مواد مختلفی به عنوان حلال در حالت فوق بحرانی به کار گرفته شده است، از جمله هیدروکربن‌هایی مانند: هگزان، پنتان، بوتان، اکسید نیتروژن، هگزاfluئورید گوگرد، بسیاری از فلئورو هیدروکربن‌ها، آب و بعضی الکل‌ها مانند متانول و اتانول. با این وجود، دی اکسید کربن به عنوان سیال فوق بحرانی بسیار معمول شده و این به دلیل خواصی چون غیر سمی بودن، ارزان و در دسترس بودن، و در نهایت شرایط مناسب بحرانی برای این ماده می‌باشد (فشار ۷۴ بار و دمای نزدیک به دمای محیط ۳۱°C).

موجب افزایش توان حلالیت سیال فوق بحرانی برای مواد قطبی می‌شود و از این طریق در فشارهای پایین‌تر می‌توان مواد مورد نظر را استخراج نمود.

استخراج مواد دارویی از گیاهان و منابع طبیعی با استفاده از سیال فوق بحرانی، سال‌هاست که مورد توجه محققین قرار گرفته است و ترکیبات دارویی زیادی با منشاء گیاهی از این روش به دست آمده است. خصوصیات چگوندمای پایین عملیات (برای موادی که در دمای بالا تجزیه می‌شوند) و خروج کامل حلال استخراج از محصول به دست آمده و همچنین غیر سمی و ایمن بودن حلال مصرفی موجب جذابیت این روش در بین محققین شده است. برای دستیابی به ترکیبات دارویی مورد نظر، مواد با منشاء گیاهی و گیاهان زیادی مورد استخراج با روش SCFE قرار گرفته‌اند. در جدول (۱) به نمونه‌ای از این گیاهان اشاره کرده و مهمترین ماده موجود در محصول به دست آمده از استخراج این مواد را نیز نام برده‌ایم.

مقالات مورویری زیادی در زمینه کار با سیال فوق بحرانی به چاپ رسیده است [۲۰-۱۷]. در این مقاله، بخش مختصری از کارهای انجام شده در زمینه استخراج (اسانس‌گیری) از گیاهان دارویی را مرور می‌کنیم. در اینجا اطلاعات مختلفی از جمله دما و فشار عملیات، دبی سیال استخراج و زمان استخراج، حلال کمکی، روش آماده‌سازی اولیه و همچنین ترکیب درصد ماده استخراج شده که توسط محققین مختلف ارائه شده است، برای شش گونه گیاهی گل سرخ، گل میخک، درمنه، زیره، ریحان و رزماری جمع‌آوری شده و در انتها به بررسی اثر پارامترهای مختلف بر میزان ماده استخراج شده و ترکیب درصد محصول استخراجی پرداخته شده است.

گل سرخ^۳

دل والا^۴ و همکارانش [۲۱] به بررسی اسانس استخراجی از دانه‌های آسیاب شده گل سرخ، با استفاده از CO₂ فوق بحرانی پرداخته و اثر شرایط آماده‌سازی و سرعت عبور سیال (ثانیه/ میلی‌متر ۰/۴ - ۲/۴۵) را بر روی سینتیک محصول استخراجی در دمای ۴۰ °C و فشار ۳۰۰ بار و دمای ۵۰ °C و فشار ۴۰۰ بار بررسی کرده‌اند.

بسیاری از تحقیقات انجام شده با سیالات فوق بحرانی در فشارهای کمتر از ۳۵۰ بار صورت گرفته است. در این شرایط، CO₂ فوق بحرانی بسیاری از ترکیبات آلی را در خود حل می‌کند. ترکیباتی نظیر اسیدهای چرب غیر اشباع، ترپین‌ها و بسیاری دیگر از مواد موجود در اسانس گیاهان در این شرایط، قابل استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی SCCO₂ می‌باشند. فشار بحرانی برای CO₂ برابر ۷۴ بار و دمای بحرانی حدود ۳۱ °C می‌باشد. با افزایش فشار و دما، حلالیت و در نتیجه توان استخراج سیال فوق بحرانی افزایش یافته و به این ترتیب، راندمان استخراج افزایش می‌یابد. ولی باید توجه داشت که علاوه بر راندمان بالا، ترکیب درصد ماده استخراجی نیز مهم است و برای دستیابی به ترکیب درصد مورد نیاز در اسانس استخراجی باید شرایط استخراج را بهینه نمود. مقاومت در برابر انتقال جرم با توجه به ساختارهای ماده اولیه و همچنین شرایط خاص مواد به کار رفته، از دیگر مواردی است که در فرایند استخراج نقش مهمی را دارد. به طور کلی، برای دستیابی به بهترین شرایط مورد نیاز برای محصول مورد نظر، باید درک مناسبی از ترمودینامیک (میزان حلالیت) و سینتیک (سرعت انتقال جرم) ماده جامد و فاز فوق بحرانی به وجود آید.

از لحاظ شکلی، دستگاه‌های استخراج با سیال فوق بحرانی را می‌توان به چند گروه تقسیم‌بندی نمود. بسیاری از این دستگاه‌ها از یک اکسترکتور و یک، دو و یا چند سپریاتور تشکیل می‌شوند، استفاده از چند سپریاتور موجب می‌شود که بتوان ماده استخراج شده را به چند بخش (از نظر ترکیب درصد) تقسیم نمود و با تنظیم مناسب فشار و دمای سپریاتورها، محصولات متنوعی را با اجزاء دلخواه به دست آورد. نوع دیگر دستگاه‌های به کار رفته، از چند اکسترکتور استفاده می‌کنند. با این روش، می‌توان از چند مرحله استخراج با شرایط متفاوت بهره برد و به جداسازی و استخراج کامل‌تری دست یافت. برای نمونه، اگر CO₂ در دمای ۵۰ °C و فشار ۹۰ بار باشد، ترکیباتی که حلالیت زیادی دارند مانند روغن‌های غیر اشباع^۱ در آن حل می‌شوند، حال اگر CO₂ در ۳۰۰ بار و ۵۰ °C باشد موادی که حلالیت کمتری دارند مانند آنتی اکسیدان‌ها نیز در آن حل می‌شوند و از این راه می‌توان این دو ماده را به صورت جدا از هم استخراج نمود. از دیگر موارد مهمی که در اینجا لازم است به آن اشاره نمود، نقش حلال کمکی^۲ است. حلال کمکی

3. Rose
4. Del Valla.

1. Essential Oil.
2. Co Solvent.

جدول ۱- نمونه‌ای از مواد گیاهی استخراج شده با سیال فوق بحرانی

نام گیاه	نام علمی گونه	مهم ترین ترکیب استخراج شده	مرجع
دانه کاکائو	Theobroma cacao	کافئین، تئوبرومین، متیل زانتینیس	۱ و ۲
زنجبیل	Zingiber officinale Roseoe	گینگولید و شوگولز	۳ و ۴
گل جعفری	Calendula officinalis	فلاونوئیدها و ترپنوئیدها	۵
مرزنگوش	Origanum majorana L.	کاروتئونیدها و کلروفیل ها، مواد آنتی اکسیدانی	۶ و ۷ و ۸
زیتون	Olea europa	پلی فنل ها و توکوپرول	۹ و ۱۰
چای سبز	Cratoxylum prunifolium	کاتچین ها و کافئین	۱۱ و ۱
پودر قهوه	Coffea arabica	انواع ترکیبات آروماتیکی	۱۲
اوکالیپتوس	Eucalyptus camaldulensis	گالیک اسیدها و الایک اسیدها	۱۳
گرد فلفل	Capsicum annuum L.	کاروتئونیدها، توکوپرول ها و کاپسا یسینوئیدها	۱۴ و ۱۵
جعفری	Petroselinum crispum	توکوپرول	۱۶

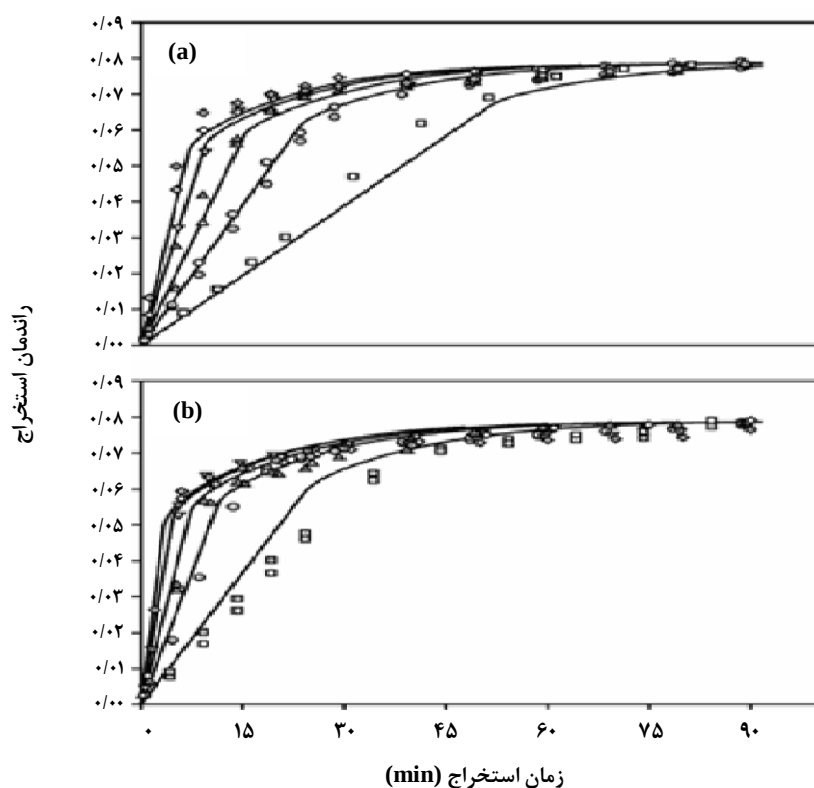
اسانس از گل سرخ معطر، روییده شده در کشور پرتقال پرداختند. برای انجام این تحقیق، نوع جدیدی از دستگاه SCFE ساخته شده و با کمک تست GC-MS^۲ ترکیب درصد نمونه‌های به دست آمده به طور کامل آنالیز شده است. همچنین این محققین، نتایج SCFE را با روش‌های تقطیر و استخراج با سیال آلی (هگزان) مقایسه نموده‌اند. بهترین شرایط استخراج ۳۰-۱۵ دقیقه، دمای ۴۰ °C و فشار ۱۰۰-۹۰ بار اعلام شده که بازده استخراج در این شرایط حدوداً ۲۲٪ تا ۱۹٪ می‌باشد. نمونه گیاه تازه در طول شب و در هوای آزاد و دمای اتاق ۱۰-۱۵ °C، در زمان ۱۵ ساعت، خشک شده و در نهایت به شکل ذرات با قطر متوسط ۲۰-۵ میلی‌متر خرد شده‌اند، سپس فرایند استخراج روی آنها انجام گرفته است. برای بررسی تأثیرات آماده‌سازی اولیه از نمونه‌ای با ذرات ۵-۱ میلی‌متر نیز در این تحقیق استفاده شده است. جدول (۲) ترکیب درصد اسانس‌های به دست آمده از روش‌های مختلف را با هم مقایسه می‌کند.

در این مقاله، داده‌های تجربی با استفاده از دو مدل نسبتاً مشابه، مدل شده‌اند. در یکی از این مدل‌ها سرعت استخراج به وسیله سرعت حل شدن مواد قابل استخراج، در فاز متحرک (فوق بحرانی) محدود می‌شود (انتقال جرم در فاز مایع محدودکننده است) و در مدل دیگر سرعت استخراج به وسیله نفوذ از میان ماده جامد کنترل می‌شود (انتقال جرم در فاز جامد کنترل‌کننده است) و در نهایت ضریب انتقال جرم در فاز مایع K_s ، پراکندگی محوری حل شونده در حلال و حلالیت اسانس در فاز فوق بحرانی به عنوان تابعی از شرایط استخراج تخمین زده می‌شوند.

طبق تحقیقات، این افراد میزان نفوذپذیری اسانس در فاز جامد ۳۳۰ تا ۷۱۰ برابر از میزان نفوذ پذیری اسانس در فاز فوق بحرانی، کوچک تر است و همچنین محدوده K_s به دست آمده توسط این افراد حدوداً $۱۰^{-۹} \times ۰/۶$ تا $۱۰^{-۹} \times ۰/۹$ می‌باشد. در شکل (۱) اثر زمان استخراج بر روی راندمان استخراج گل میخک نشان داده شده است. گومز^۱ و همکارانش [۲۲] با استفاده از سیال فوق بحرانی به استخراج

2. Gas Chromatography-Mass Spectrophotometer

1. Gomes



شکل ۱- اثر زمان استخراج بر روی میزان بازده استخراج گل سرخ، (a) دمای ۴۰°C و ۳۰۰ بار و (b) دمای ۵۰°C و ۴۰۰ بار [۲۱]

جدول ۲- ترکیب درصد اسانس‌های به دست آمده با استفاده از روش‌های تقطیر با آب،

استخراج با حلال و استخراج با سیال فوق بحرانی [۲۲]

ردیف	نام ترکیب	نام علمی گونه	روش‌های معمول		تکنولوژی جدید
			تقطیر با آب	استخراج با هگزان	
۱	اکسید رز	Rose oxide	۰/۵	۰/۰	۰/۴
۲	ایزومنثون	Isomenthone	۵/۶	۲/۱	۳/۵
۳	لینالول	Linalol	۲/۷	۰/۰	۰/۱
۴	گوا-۹،۱۰-دی ان	Guaia-9,10-diene	۵/۹	۵/۵	۸/۸
۵	سیترونیل فرمات	Citronellyl formate	۱۳/۲	۶/۰	۱۰/۲
۶	گرامایسین	Gemacrene-D	۲/۴	۳/۲	۴/۶
۷	گرانیل فرمات	Granellyl formate	۵/۵	۴/۷	۷/۹
۸	سیترونل	Citronellol	۲۶/۹	۲۱/۳	۲۴/۸
۹	گرانپول	Geaniol	۸/۱	۱۰/۸	۸/۵
۱۰	گرانیل تیگلات	Granyl tiglate	۳/۳	۳/۳	۳/۳
۱۱	۲- فنیل اتیل تیگلات	2-Phenylethyl tiglate	۱/۸	۲/۲	۱/۸
	مجموع		۷۵/۹	۵۹/۲	۷۳/۸

در دماهای ۳۰ و ۲۰ و ۵۰°C و فشارهای (۳۰، ۲۰، ۱۰ مگاپاسکال) و برای اندازه ذرات^۹ مختلف انجام داده‌اند و اثر پارامترها را بر میزان بازدهی استخراج و غلظت مواد مختلف درون اسانس بررسی نموده‌اند.

طبق نتایج این محققین، تغییرات دما بیشترین اثر را بر روی غلظت مواد استخراجی داشته و همچنین تغییر در اندازه ذرات، بیشترین تأثیر را بر روی راندمان استخراج دارد. بیشترین بازده استخراج برابر ۱۹/۵۶٪ در فشار ۱۰ مگاپاسکال و دمای ۶۰°C بوده که در این شرایط غلظت اجنول^{۱۰} در اسانس استخراج شده برابر ۵۸/۷۷٪ می‌باشد. در این تحقیق استخراج با سیال فوق بحرانی با روش‌هایی چون تقطیر با آب، تقطیر با بخار آب و استخراج با حلال مقایسه شده است.

این محققین از روش (GC-MS) برای شناسایی ترکیب درصد اسانس‌ها استفاده کرده‌اند و ۲۳ ماده مختلف در اسانس به دست آمده، تشخیص داده‌اند. در ابتدا، گل میخک در دمای ۳۰°C و درون یک آون با جریان هوا خشک شده و سپس با استفاده از یک آسیاب خرد شده است. فرایند آسیاب کردن در بازه‌های زمانی مختلف صورت گرفته و میزان توضیع اندازه ذرات با استفاده از الک‌های مکانیکی به دست آمده است. این محققین، در مقاله خود، از نمونه‌هایی با توضیع اندازه مختلف استفاده نموده‌اند. [(۱) مش کمتر از ۱۰، (۲) مش ۱۰-۲۰، (۳) مش ۲۰-۴۰، (۴) ۴۰-۶۰، (۵) ۶۰-۸۰، (۶) مش ۸۰-۱۰۰، (۷) ۱۰۰-۱۲۰، (۸) مش بزرگتر از ۱۲۰].

جدول (۳) شرایط عملیاتی مربوط به آزمایش‌های مختلف، میزان بازدهی و غلظت اجنول را نشان می‌دهد.

جدول (۴) ترکیب درصد اسانس استخراجی مربوط به هر کدام از آزمایش‌های فوق، به همراه ترکیب درصد اسانس گرفته شده از روش‌های تقطیر با آب، تقطیر با بخار آب و استخراج با حلال را نشان داده است.

رورچون^{۱۱} و همکارانش [۲۵] به بررسی عصاره گل میخک استخراج شده با استفاده از سیال فوق بحرانی CO₂ پرداخته‌اند. این محققین، در دمای ۵۰°C و فشار ۹۰ بار و برای دبی‌های مختلف CO₂ آزمایش‌های خود را انجام داده‌اند. همچنین در این مقاله، از مدل‌های عددی بر پایه موازنه جرم میان اجزاء، برای مدلسازی نتایج به دست آمده استفاده شده است.

طبق تحقیقات این افراد، راندمان استخراج در زمان‌های به اندازه کافی بزرگ، چندان تابع زمان استخراج نبوده و این تابعیت در زمان‌های بزرگتر از ۱۸۰ دقیقه تقریباً به صفر می‌رسد. همچنین افزایش فشار از ۸۰ بار تا ۱۶۰ بار اثر نسبتاً کمی را بر روی راندمان استخراج دارد و البته با افزایش فشار، توان استخراج سیال افزوده می‌شود. با افزایش دمای استخراج از ۴۰°C تا ۱۰۰°C راندمان استخراج حدود سه برابر شده و در دمای ۸۰°C ترکیب درصد اسانس استخراجی نسبت به سایر حالات بهتر است.

زنتمی‌هالی^۱ و همکارانش [۲۳] اسانس گل سرخ بدست آمده از روش‌های استخراج با حلال به همراه تکنیک مافوق صوت^۲ و مایکروویو^۳ و همچنین استخراج با سیال زیر نقطه بحرانی^۴ و سیال فوق بحرانی را با هم مقایسه نموده و ترکیب درصد آنها را در موارد مختلف بررسی کرده‌اند.

طبق نظر این افراد با روش‌های معمولی استخراج با سیال راندمان استخراج حدود ۴/۸۵٪ (وزن ماده خام اولیه / وزن محصول) می‌باشد، در حالی که استخراج با سیال زیر نقطه بحرانی بالاترین راندمان استخراج را (در حدود ۶/۶۸٪) با ترکیب درصد کاروتن^۵ (میکروگرم بر گرم) ۱۴۵/۳ و لینولئیک اسید^۶ (۵۷/۷۵٪) دارد.

در مقایسه این روش‌ها با روش‌های معمولی استخراج با حلال‌های مختلف می‌توان گفت که راندمان نسبی روش‌های بیان شده به شکل قابل توجهی بالاتر از روش‌های قدیمی بوده است. استخراج با سیال فوق بحرانی بدون استفاده از حلال کمکی برای مواردی که گیاهان مصرفی را خرد می‌کنیم، مناسب است. مهمترین مزیت استخراج با سیال فوق بحرانی این است که اسانس ما آلوده به حلال نبوده و از این لحاظ نیازی به باز فراوری ندارد.

گل میخک^۷

ونکیانگ^۸ و همکارانش [۲۴]، اثر پارامترهای عملیاتی مختلف بر میزان مواد استخراج شده از گل میخک را با استفاده از روش استخراج با سیال فوق بحرانی، بررسی نموده‌اند. این محققین آزمایش‌های خود را

1. Szentmihali.
2. Ultrasound
3. Microwave
4. Subcritical
5. Carotene
6. Linoleic Acide
7. Clove
8. Wenqiang

9. Particle Size
10. Eugenol
11. Reverchon

جدول ۳- شرایط عملیاتی، راندمان و غلظت اجنول در اسانس به دست آمده با روش سیال فوق بحرانی [۲۴]

شماره آزمایش	دما (°C)	فشار (MPa)	راندمان آزمایش	غلظت اجنول (%)
۱	۳۰	۱۰	۰/۲۰۵۶	۵۳/۶۹
۲	۳۰	۲۰	۰/۱۹۴۳	۵۴/۲۲
۳	۳۰	۳۰	۰/۱۸۳۰	۵۵/۶۴
۴	۴۰	۱۰	۰/۱۹۱۰	۵۶/۲۰
۵	۴۰	۲۰	۰/۲۲۴	۵۴/۵۲
۶	۴۰	۳۰	۰/۲۰۴۳	۵۵/۳۰
۷	۵۰	۱۰	۰/۱۹۵۴	۵۸/۷۷
۸	۵۰	۲۰	۰/۱۸۲۷	۵۷/۸۳
۹	۵۰	۳۰	۰/۲۳۹۵	۵۶/۹۷

جدول ۴- ترکیب درصد اسانس به دست آمده با روش های SCFE، استخراج با حلال، تقطیر با آب و بخار آب [۲۴]

نام ترکیب	نام علمی گونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	S.D	HD
۱ پروبیل فتل	4-(2-propenyl)-Phenol	۰/۳۸	۰/۴۸	۰/۴۹	۰/۴۵	۰/۴۷	۰/۴۶	۰/۴۶	۰/۴۵	۰/۴۴	۰/۳۵	۰/۲۶
۲ آلفا کوبین	α -Cubebene	۰/۵۲	۰/۵۱	۰/۴۹	۰/۴۵	۰/۴۸	۰/۴۳	۰/۳۲	۰/۴	۰/۴	۰/۴۷	۰/۸۵
۳ اجنول	Eugenol	۵۳/۸	۴۸/۸	۵۵/۱	۵۵/۲	۵۴/۸	۵۵/۱	۵۷/۴	۵۶/۸	۵۵/۹	۵۸/۲	۴۸/۸
۴ آلفا کوبین	α -Copaene	۰/۹۵	۰/۶۳	۰/۸۶	۰/۵	۰/۵۷	۰/۵۱	۰/۶۵	۰/۷۲	۰/۷۶	۰/۸۱	۱/۹
۵ کاروفیلین	Caryophyllene	۱۷/۸	۱۷/۳	۱۴/۸	۱۵/۵	۱۶/۶	۱۵/۵	۱۴	۱۴/۷	۱۵/۷	۲۰/۶	۳۶/۹
۶ آلفا هومولن	α -Humulene	۲/۳۲	۶/۲۶	۴/۱۵	۲/۱۵	۲/۱۳	۲/۰۲	۱/۹	۲/۰۸	۱/۹۵	۲/۶۱	۴/۴۱
۷ ایزو لیدن	Isolodene	۰/۰۸	---	---	۰/۱۱	---	---	---	---	---	۰/۴۱	۰/۵۵
۸ گاما مورولن	γ -Murolene	---	۰/۳۷	۰/۴	۰/۳۷	۰/۳۵	۰/۳۶	۰/۳۶	۰/۶۵	۰/۴۲	۰/۳۲	-
۹ آلفا مورولن	α -Murolene	۰/۲۸	۰/۲۷	۰/۲۸	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲۲	-	-	-	-	-
۱۰ آلفا فارنسین	α -Farnesene	۰/۲۵	۰/۲۳	۰/۲۹	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۲	۰/۲	۰/۲۷	۰/۲۲	۰/۲۷	۰/۳۷
۱۱ نامشخص	Unidentified	۰/۰۶	۰/۰۷	---	---	۰/۰۶	۰/۰۷	-	-	-	-	-
۱۲ کادینین	Cadinene	۰/۷۱	۰/۶۸	۰/۶۷	۰/۶۴	۰/۶۵	۰/۶۴	۰/۶۸	۰/۶۶	۰/۶۲	۱/۰۰	۱/۵
۱۳ اجنول استات	Eugenol acetate	۲۰/۹	۲۰/۶	۲۰/۵	۲۴/۹	۲۰/۸	۲۰/۳	۲۲/۳	۲۱/۵	۲۱/۷	۱۳/۸	۳/۸۹
۱۴ کوبنول	Cubenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۵۲	-
۱۵ ناشناس	unidentified	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۴۱	-
۱۶ اکسید کاروفیلین	Caryophyllene oxide	۰/۸۰	۰/۸۸	۰/۹۲	۰/۶۹	۰/۸۴	۰/۹۳	۰/۸۹	۰/۶	۱/۱۰	۰/۴۹	۰/۳۲
۱۷ دی اتیل فتالات	Diethyl Phthalate	۰/۱۲	۰/۳۵	۰/۳۳	۱/۱	۰/۷۴	۱/۴	-	-	-	-	-
۱۸ ۴و۱ متانو آزولن-7(1H)-one, octahydro-4,8,	1,4-Methanoazulen-7(1H)-one, octahydro-4,8,	۰/۱۱	۰/۱۳	۰/۱۲	-	۰/۱۲	۰/۱۵	-	-	-	-	-
۱۹ تتراسیکلول	Tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)tridecan-9-ol, 4,4-dimethyl-	۰/۱۱	۰/۱۴	۰/۱۳	-	۰/۱۴	۰/۱۴	-	-	-	-	-
۲۰ تری دکانول	Tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1)tridecan-9-ol, 4,4-dimethyl-	۰/۲۱	۰/۲۷	۰/۲۷	۰/۳	۰/۲۶	۰/۲۵	۰/۳۷	۰/۲۶	۰/۵۶	-	-
۲۱ ایزو ارومادندرات	Isoaromadendrene epoxide	۰/۳۴	۰/۲۵	۰/۱۵	۰/۱۲	۰/۱۵	۰/۲۵	-	-	-	۰/۲۸	-
۲۲ تری متیل دکان	2,2,4-Trimethyl-3-(3,8,12,16)-tetramethyl-	-	-	-	-	۰/۲۴	۰/۷۳	-	-	-	-	-
۲۳ تترا تترا کونانت	Tetratetracontane	-	-	۰/۱۵	-	۰/۱۴	۰/۲۲	-	-	-	-	-

تجهیزات COM^۲ به پنج بخش مهم تقسیم شده است: هزینه مواد خام، هزینه دستگاه‌های عملیاتی، تجهیزات جانبی، بازیابی مواد باقی مانده و هزینه‌های سرمایه‌گذاری.

$$COM = 0.304 FCL + 2.73 COL + 1.23(CUT + CWT + CRT)$$

FCL = هزینه سرمایه گذاری اولیه

COL = هزینه دستگاه‌های عملیاتی

CUT = هزینه تجهیزات جانبی

CRT = ارزش مواد خام اولیه یا خوراک ورودی

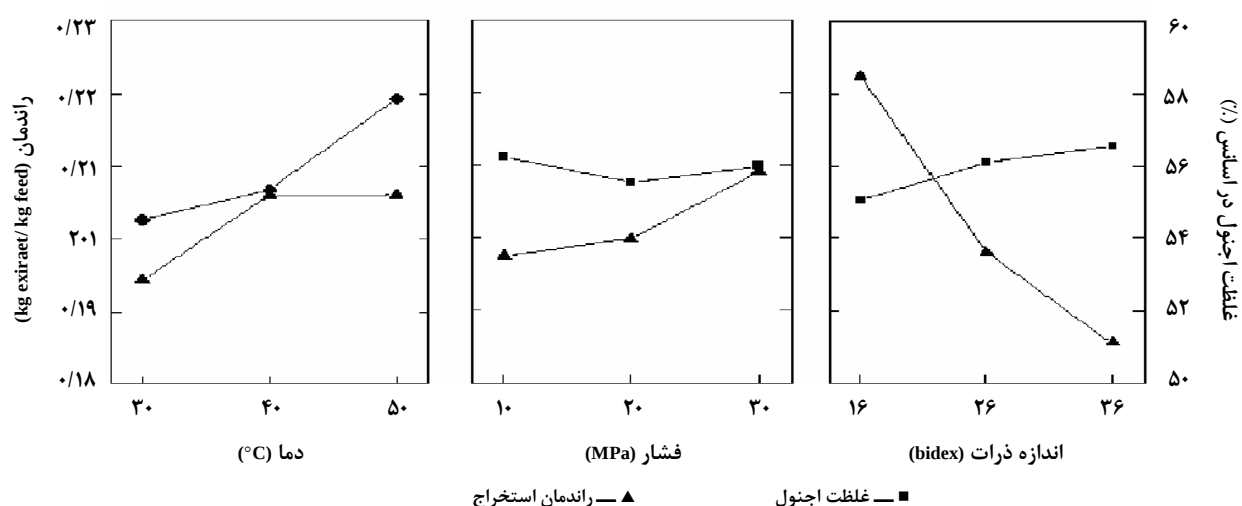
CWT = هزینه بازیابی پسماندها

شکل‌های (۳ و ۴) اثر زمان استخراج گل میخک و زنجبیل بر COM و راندمان استخراج را نشان می‌دهند.

شکل (۲) اثر پارامترهای دما، فشار و توضیح اندازه ذرات را بر میزان استخراج نشان می‌دهد.

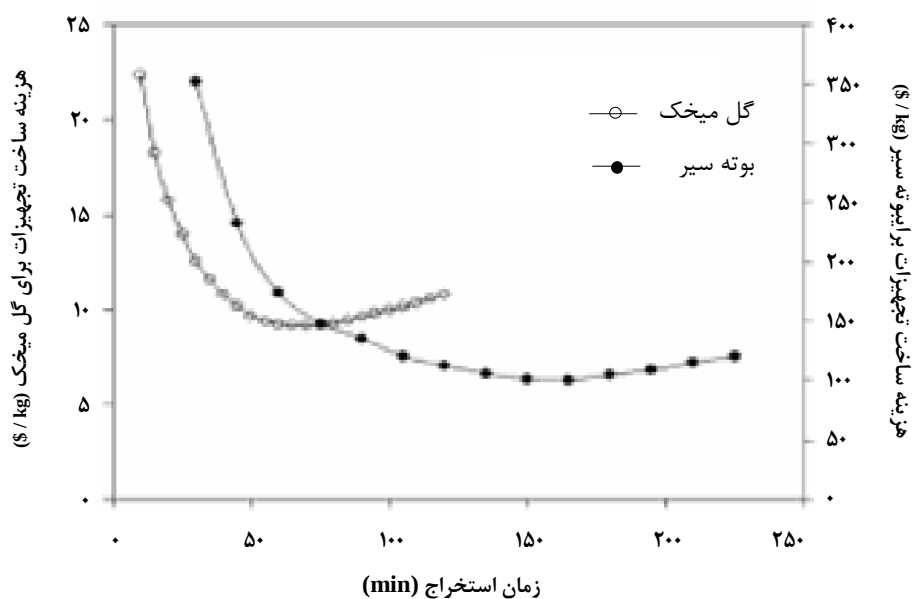
دلاپورتا^۱ و همکارانش [۲۶] نیز شرایط عملیاتی خود را ۹۰ بار و °C ۵۰ در زمان استخراج ۶۳۰ دقیقه اعلام کرده و اثر فشار استخراج و زمان استخراج بر روی میزان بازدهی و همچنین غلظت مواد در اسانس به دست آمده را بررسی کرده‌اند. این محققین، از دو سپریتور پشت سر هم برای جداسازی اسانس و سیال فوق بحرانی استفاده نموده‌اند که شرایط بهینه جداسازی به این شکل اعلام شده است: سپریتور اول دما °C ۱۰ و فشار ۹۰ بار و سپریتور دوم °C ۱۵ و فشار ۱۵ بار.

پائولو^۲ و همکارانش [۲۷] بر روی شرایط اقتصادی، هزینه‌ها و همچنین بازدهی عملیات استخراج اسانس گیاهانی چون گل میخک و زنجبیل، با استفاده از سیال فوق بحرانی کار کرده و سعی نموده‌اند تا زمان سوددهی، میزان درآمدها و هزینه‌های عملیاتی را برای این فرایند تخمین بزنند. در مقاله ارائه شده توسط این افراد، هزینه ساخت

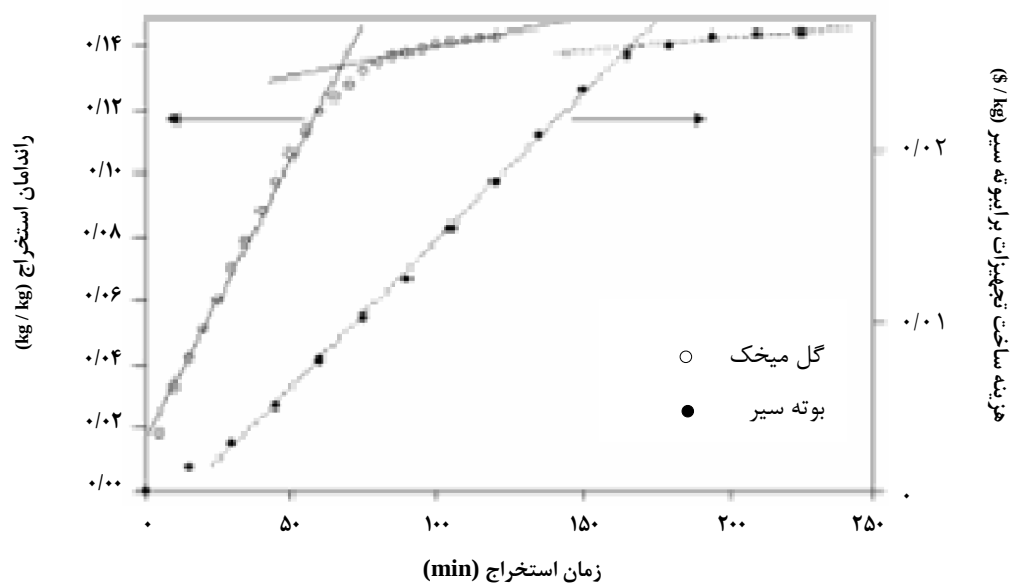


شکل ۲- اثر دما، فشار و اندازه ذرات بر راندمان محصول استخراجی و غلظت اجنول در اسانس گل میخک [۲۴]

1. Della Porta
2. Paulo
3. Cost Of Manufacturing



شکل ۳- تأثیر زمان استخراج بر میزان COM برای گل میخک و بوته سیر [۲۷]



شکل ۴- اثر زمان استخراج بر میزان بازدهی استخراج برای گل میخک: در ۱۰ مگا پاسکال و ۱۵ °C و بوته سیر: در ۲۰ مگاپاسکال و ۴۰ °C [۲۷]

درمنه^۱

قاسمی^۲ و همکارانش [۲۸] برای دستیابی به ترکیبات ارزشمند گیاه درمنه به بررسی اسانس به دست آمده از این گیاه با استفاده از SCFE و مقایسه آن با روش تقطیر با بخار آب پرداخته‌اند. فرایند استخراج با سیال فوق بحرانی در دمای ۳۳۸-۳۰۸ K و فشار ۱۰۰-۳۰۰ بار صورت گرفته و زمان استخراج به کار رفته از ۱۵ تا ۳۵ دقیقه متغیر بوده است. در این تحقیق، از مقادیر متغیر حلال کمکی تا ۵۰۰ میکرو لیتر استفاده شده است و شرایط عملیاتی برای راندمان بالای استخراج و حداکثر غلظت کامفور^۳ در اسانس استخراجی، بهینه شده است.

بهترین شرایط استخراج این اسانس فشار ۳۰۴ بار، دمای ۳۱۸ K، زمان استخراج دینامیکی ۲۵ دقیقه و بدون استفاده از متانول به عنوان حلال کمکی بوده است. ترکیب شیمیایی اسانس به دست آمده از روش SCFE با استفاده از تست‌های GC-MS و GC به همراه شناساگر FID (GC-FID) به دست آمده و سپس با اسانس به دست آمده از تقطیر با بخار آب مقایسه شده است.

مهمترین ترکیبات موجود در اسانس به دست آمده عبارتند از: کامفور (۵۴/۷٪)، کامفن^۴ (۱۱/۸٪)، ۱-۸-سینئول^۵ (۹/۹٪)، بتا-تاژون^۶ (۵/۷٪) و آلفا پینن^۷ (۲/۵٪). ولی اگر فرایند استخراج در شرایط بهینه شده صورت بگیرد، بیش از ۸۰ درصد اسانس به دست آمده از دو ترکیب خاص تشکیل می‌شود. بازده اسانس استخراجی از روش تقطیر با بخار آب، برابر ۱/۷٪ می‌باشد در صورتی که این مقدار برای روش SCFE بین مقادیر ۱۴/۰ تا ۱/۶٪ متغیر می‌باشد، همچنین اسانس استخراجی با SCFE در شرایط بهینه انتخاب‌پذیری بهتری را نسبت به روش معمول تقطیر با بخار آب دارد.

در این تحقیق، گیاهان تازه از قسمت‌های شمال تهران جمع‌آوری شده، سپس در جایی تاریک و خشک، نگهداری و بعد خرد شده است (متوسط اندازه ذرات ۰/۴ میلیمتر). جدول‌های (۵) و (۶) شرایط عملیاتی و ترکیب درصد اسانس به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده توسط این افراد را نشان می‌دهد.

چینگ زنگ^۸ و همکارانش [۲۹] از روش استخراج با سیال فوق بحرانی (به همراه ۱۶/۲۵٪ اتیل الکل به عنوان حلال کمکی) استفاده نموده‌اند تا ترکیباتی چون اسکوپولتین^۹ و آرتیمیزین^{۱۰} را از گیاه درمنه استخراج کنند. این افراد پارامترهای عملیاتی خود را بر مبنای استخراج بیشتر این دو ترکیب بهینه کرده‌اند و بهترین اسانس استخراجی آنها شامل (گرم ماده خشک اولیه/ میکروگرم اسکوپولتین) ۲۸۹ و (گرم ماده خشک اولیه/ میلی گرم آرتیمیزین) ۱۱/۶ بوده است. گیاهان روییده شده در چین تا رطوبت ۹/۷٪ خشک شده و بعد تا مش ۱۰ خرد شده و سپس عملیات استخراج بر روی آن‌ها صورت گرفته است.

شیانگ یانگ^{۱۱} و همکارانش [۳۰] به بررسی شرایط استخراج کاپیلاریزین^{۱۲} از گیاه درمنه پرداخته‌اند. این محققین در دمای ۵۰°C زمان ۲ ساعت و در فشارهای ۱۳/۸۹ مگاپاسکال (۲۰۰ psi) تا ۲۰/۷۹ (۳۰۰ psi) مگاپاسکال تحقیقات خود را انجام داده‌اند و از حلال کمکی، اتیل استات با نسبت ۵ تا ۱۰٪ وزنی استفاده نموده‌اند. این افراد دریافته‌اند که افزایش حلال کمکی مهمترین پارامتر در کنترل غلظت کاپیلاریزین می‌باشد. تحقیقات این افراد نشان داده است که افزایش ۷/۵٪ اتیل استات به CO₂ فوق بحرانی در ۱۷/۳۵ مگا پاسکال و ۵۰°C، بالاترین بازده این ماده را در استخراج به دست می‌دهد (۳۹/۵۲٪). کلیه گیاهان مورد استفاده به طور طبیعی در هوا خشک شده و رطوبت آن‌ها به حدود ۷/۱٪ تا ۹/۷٪ رسیده و تا مش ۴۰ آسیاب شده و سپس برای عملیات استخراج به کار گرفته شده‌اند. شکل (۵) اثر پارامترهای فشار و میزان حلال کمکی را بر غلظت کاپیلاریزین نشان می‌دهد.

زیره^{۱۳}

پورمرتضوی^{۱۴} و همکارانش [۳۱]، به بررسی ترکیبات فرار درون اسانس زیره سیاه که از روش استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی بدست می‌آید، پرداخته‌اند. این افراد با استفاده از تست GC-MS، ۱۶ ترکیب مختلف را در اسانس زیره سیاه شناسایی کرده‌اند که بخش‌های مهم

8. Ching Tzeng
9. Scopoletin
10. Artemisine
11. Chiang Yang
12. Capillarisin
13. Caraway & Cumin
14. Pourmortazavi

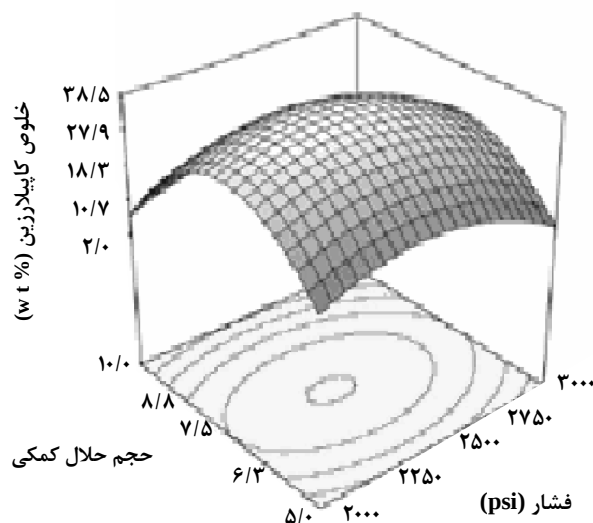
1. Artimesia sieberi
2. Ghasemi
3. Camphor
4. Camphene
5. 1,8-Cineol
6. β -Thujone
7. α -Pinen

جدول ۵- شرایط عملیاتی و راندمان استخراج با سیال فوق بحرانی [۲۸]

ردیف	فشار (مگاپاسکال)	دما (K)	زمان استخراج دینامیکی (min)	حجم حلال کمکی (μl)	راندمان استخراج (%)
۱	۱۰/۱	۳۰۸	۱۵	۰	۲/۲
۲	۱۰/۱	۳۱۸	۲۵	۲۵۰	۲/۱
۳	۱۰/۱	۳۲۸	۳۵	۵۰۰	۱/۷
۴	۲۰/۲	۳۰۸	۲۵	۵۰۰	۹/۹
۵	۲۰/۲	۳۱۸	۳۵	۰	۹/۹
۶	۲۰/۲	۳۲۸	۱۵	۲۵۰	۶/۴
۷	۳۰/۳	۳۰۸	۳۵	۲۵۰	۹/۴
۸	۳۰/۳	۳۱۸	۱۵	۵۰۰	۱۴/۹
۹	۳۰/۳	۳۲۸	۲۵	۰	۱۳/۵

جدول ۶- ترکیب درصد اسانس درمنه به دست آمده با روش استخراج با سیال فوق بحرانی [۲۸]

ردیف	ترکیب	نام علمی گونه	R1	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	HD
۱	بنا تازن	B-Thujene	۹۲۰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۵۹
۲	آلفا پینن	α -Pinene	۹۳۲	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۲/۵۱
۳	کامفن	Camphene	۹۴۲	۳/۳۶	۵/۲۰	۴/۱۷	۴/۶۷	۴/۴۴	۳/۶۶	۲/۱۳	۶/۲۱	۰/۶۶	۱۱/۷۳
۴	سایپین	Sabinene	۹۷۲	۱/۲۱	۰/۹۸	۰/۴۸	-	۱/۷۵	-	۱/۳۸	-	-	۰/۶۹
۵	آلفا پینن	α -Pinene	۹۷۶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱/۰۵
۶	۳ اکتانول	3-Octanol	۹۹۰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۶۹
۷	آلفا پینن	α -Terpinene	۱۰۱۵	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۳۶
۸	رو سیمن	p-Cymene	۱۰۱۹	۰/۸۷	۰/۹۱	۰/۹۱	۱/۶	-	۲/۲۸	۱/۳۷	۰/۵۹	-	۰/۹۳
۹	۱، ۸ سینئول	1, 8-Cineol	۱۰۳۷	۷/۰۳	۷/۴۹	۷/۸۰	۶/۴	۱/۷۵	۶/۵۵	۵/۷۵	۹/۴۴	۴/۶۸	۹/۹۱
۱۰	لاواندر	Lavander	۱۰۴۹	-	۱/۸۹	۱/۵۷	۲/۵۶	۷/۹۹	۱/۹۳	۲/۵۸	۱/۷۷	۲/۰۴	۰/۱۵
۱۱	سیس آربوسکولون	Cis-Arbusculone	۱۰۵۱	-	-	۴/۴۷	۰/۶۷	-	-	۰/۸۱	۰/۷۵	-	۰/۳۲
۱۲	ترانس آربوسکولون	Trans-Arbusculone	۱۰۵۳	-	-	-	۰/۸۰	۰/۸۴	۱/۹۳	۰/۹۷	۰/۷۶	-	۰/۱۳
۱۳	گاما ترپینن	γ -Terpinene	۱۰۵۷	۱/۸۲	۴/۳۵	-	۴/۰۱	۰/۶۶	۰/۷۶	۷/۰۲	۳/۸۷	۳/۶۴	-
۱۴	کریسانتنون	Chrysanthenone	۴/۴۶	۴/۴۶	۴/۴۶	-	۱/۷۹	۰/۹۸	۳/۹۹	۱/۷۷	۱/۶۲	۱/۹۴	-
۱۵	آرتمیزیا الکول	Artemisia alcohol	۱۰۸۱	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۱۳
۱۶	دلتا توژون	δ -Thujone	۱۱۰۳	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۵۶
۱۷	آلفا توژون	α -Thujone	۱۱۱۴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۵/۵۶
۱۸	میرسنول	Myrcenol	۱۱۲۳	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۳۸
۱۹	ت پینوکرورول	trans-Pinocorveol	۱۱۳۰	۱/۴۵	۱/۴۵	۱/۳۳	۱/۵۵	-	۱/۳۹	۱/۶۴	۱/۲۷	۱/۷۵	-
۲۰	کامپور	Camphor	۱۱۳۹	۶۸/۳۱	۶۷/۹۲	۷۲/۲۲	۶۵/۸۲	۶۶/۷۵	۶۷/۵۱	۶۲/۰۹	۶۴/۸۳	۷۷/۴۳	۵۴/۶۸
۲۱	سیس کریسانتنول	cis-Chrysanthenol	۱۱۶۰	۳/۱۷	۲/۵۹	۲/۶۳	۳/۰۸	۰/۸۵	۳/۱۲	۳/۴۹	۲/۶۹	۴/۱۶	۰/۵۸
۲۲	پینوکارورون	Pinocarvone	۱۱۶۲	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱/۵۷
۲۳	بورنتول	Borneol	۱۱۶۴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱/۳۰
۲۴	رو سیمن، ۸ اول	p-cymen-8-ol	۱۱۷۶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱/۰۶
۲۵	میرتنول	Myrtenol	۱۱۹۰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۲۶
۲۶	سیس پیریتول	cis-Piperitol	۱۱۹۴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۵۶
۲۷	ت پیریتول	trans-Piperitol	۱۲۰۷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۶۲
۲۸	پیریتون	Piperitone	۱۲۶۰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱/۱۵
۲۹	سایر ترکیبات	Other compound	۸/۴۲	۵/۷۶	۴/۴۲	۷/۰۵	۶/۸	۱۳/۹۹	۶/۸	۱۲/۲	۶/۲	۳/۷	۲/۳۶
	مجموع		۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰



شکل ۵- اثر فشار و میزان حلال کمکی بر غلظت کاپیلارزین استخراج شده از درمنه با استفاده از SCFE [۳۰]

دی اکسید کربن و دی اکسید کربن فوق بحرانی در دمای 23°C تا 40°C و فشار $90-100$ بار، اسانس گیری نموده و اسانس به دست آمده از این روش را با محصول به دست آمده از تقطیر با آب مقایسه نمودند. در این تحقیق، اثر پارامترهای عملیاتی نظیر دما، شدت جریان CO_2 ، فشار و روش آماده سازی نمونه ها بر روی میزان بازیابی اسانس بررسی شده و نتایج به دست آمده با استفاده از یک روش ساده، مدل شده است. در این مدل، انتقال جرم میان مخلوط مایع فرار و روغن چرب اسانس و حلال استخراج (فاز فوق بحرانی)، با در نظر گرفتن مقاومت های انتقال جرم در مسیر نفوذ بررسی شده است.

ریحان^۹

اسانس گیاه ریحان برای مصارف صنعتی و پزشکی مهم است و این به دلیل مقادیر زیاد لینالول^{۱۰} درون اسانس این گیاه است و به همین دلیل، جداسازی این اسانس بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است.

کونزالو فاز مارتو^{۱۱} و همکارانش [۳۴] به بررسی فرایندهای استخراج با سیال فوق بحرانی و تقطیر- استخراج همزمان پرداخته و نتیجه این

آن عبارتند از: گاما ترپینن^۱ ($37/9\%$) و کیومین آلدهید^۲ ($11/4\%$) و آلفا متیل بنزنا متانول^۳ ($25/5\%$). این محققین، نتایج استخراج با سیال فوق بحرانی را با تقطیر با آب مقایسه کرده اند. مقادیر قابل توجهی از رو-سیمن^۴ درون اسانس استخراج شده به وسیله تقطیر با آب یافته شد و همچنین مقادیر کیومین آلدهید و گاما ترپینن بیشتر از اسانس استخراجی از SCFE بوده است. میزان انتخاب پذیری ماده آلفا متیل بنزنا متانول در اسانس استخراج شده توسط SCFE بیشتر بوده است و همچنین درون محصول SCFE، کیومین آلدهید یافت نشده است.

بایسال^۵ و همکارانش [۳۲] به استخراج لیمونن^۶ و کاروون^۷ از دانه های زیره سیاه به وسیله SCFE پرداختند. این افراد، پارامترهای عملیاتی نظیر فشار، دما، شدت جریان CO_2 و زمان استخراج را بر اساس انتخاب پذیری ایجاد شده در اسانس، بهینه کرده اند. طبق نظر این محققین بهترین ترکیب درصد و بهترین بازده در فشار استخراج 125 مگا پاسکال و دمای 32°C به دست آمده است.

سووا^۸ و همکارانش [۳۳] از دانه های زیره سیاه با استفاده از مایع

1. γ -Terpinene
2. Cuminaldehyde
3. α -Methyl-Benzenemethanol
4. p-Cymene
5. Baysal
6. Limonene
7. Carvon
8. Sovova

9. Basil

10. Linalool

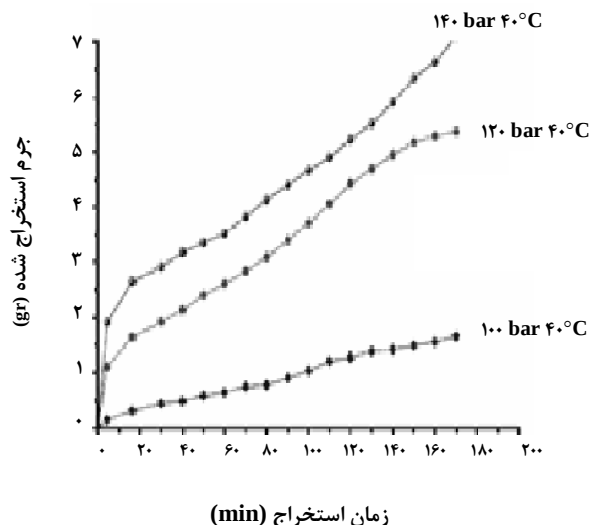
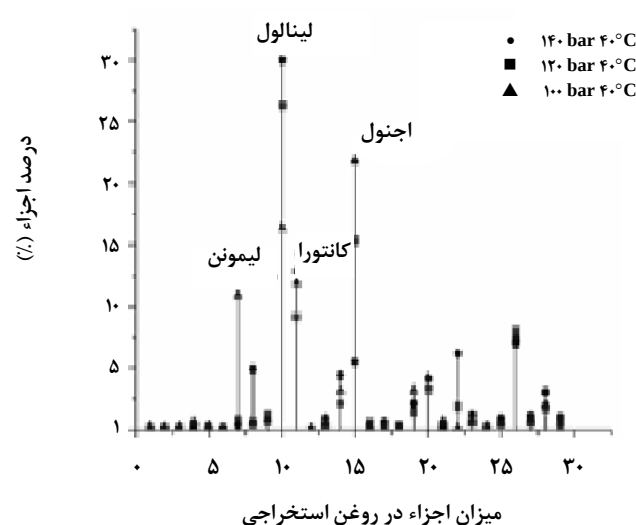
11. Consuelo Dfaz-Maroto

و دمای 40°C و شدت جریان $1/5$ (لیتر بر دقیقه) و با استفاده از یک سری غشاء استات سلولز که با دستگاه‌های مربوط به فرایند استخراج با سیال فوق بحرانی سری شده بود انجام گرفته و به راندمان مناسبی از استخراج دست یافته‌اند. در نهایت، این محققین با استفاده از تست GC-MS ترکیب درصد اجزاء مختلف در اسانس استخراجی را به دست آورده‌اند. در شکل (۶) اثر زمان استخراج و فشار بر روی میزان ماده استخراج شده، همچنین مهمترین اجزاء استخراجی با استفاده از این شکل‌ها در فشارهای عملیاتی مختلف نشان داده شده است.

در جدول (۷) مقادیر هر کدام از ترکیبات موجود در اسانس ریحان به دست آمده از روش SCFE به همراه مقادیر مشابه به دست آمده از روش تقطیر- استخراج، همزمان و مقادیر خطای استاندارد نسبی RSDs^۳ نیز برای تک تک اجزاء در این جدول آورده شده است.

دو فرایند را با هم مقایسه نموده‌اند. همچنین این محققین، فشار و دمای عملیاتی را در فرایند SCFE بر مبنای یافتن بهترین راندمان محصول بهینه کرده‌اند. در این تحقیق، نمونه‌های صنعتی از گیاهان (ریحان، پونه کوهی و نعناع) جمع‌آوری شده، از لحاظ شکل ظاهری همگن شده و تا زمان انجام آزمایش در مکانی دور از نور نگهداری شده است. طبق نظر این محققین بهترین بازده استخراج برای پونه کوهی در دمای 40°C و فشار عملیاتی 120 بار بوده است (دانسیته CO_2 در این شرایط برابر $0/72$ میلی لیتر / گرم می‌باشد).

پوکی و یکی^۱ و همکارانش [۳۵] برای انجام فرایند SCFE به همراه اسمز معکوس، از یک دستگاه استخراج ساده شامل یک اکسترکتور و یک سپریاتور استفاده نموده‌اند. این محققین از یک آسیاب تیغ‌ای^۲ به همراه یک الک مکانیکی با مش 10 برای خرد کردن و استاندارد کردن گیاهان استفاده نموده‌اند. آزمایش‌های آنها در شرایط $(140-100)$ بار



شکل ۶- نمودار وزن اسانس استخراجی از ریحان بر اساس زمان استخراج و ترکیب درصد اسانس به دست آمده با روش SCFE [۳۵]

1. Pokywiecki
2. Knife Grinder
3. Relative Standard Deviations

جدول ۷- ترکیب درصد اسانس استخراجی از گیاه ریحان به دست آمده از دو روش تقطیر-

استخراج همزمان و استخراج با سیال فوق بحرانی [۳۵]

نام ترکیب	نام علمی گونه	تقطیر - استخراج همزمان		استخراج با سیال فوق بحرانی	
		ترکیب درصد (%)	خطای استاندارد نسبی	ترکیب درصد (%)	خطای استاندارد نسبی
		۴ = تعداد آزمایش ها	۴ = تعداد آزمایش ها	۴ = تعداد آزمایش ها	۴ = تعداد آزمایش ها
سایبین	Sabinene	۰/۳۷	۸/۱	۰/۰۹	۱۶/۳
بتا پینن	β -Pinene	۰/۹۲	۷/۳	۰/۱۹	۴/۸
بتا میرسن	β -Myrcene	۰/۳۳	۸/۳	۰/۱۲	۳/۴
۱، ۸ سینئول	1, 8- Cineole	۱۰/۹۴	۵/۷	۵/۸۵	۶/۰
ترانس توژانول	trans-Thujan-4 ol	۰/۳۷	۸/۱	۰/۳۶	۴/۱
سیس لینالول اکساید	cis- Linalool oxide	۰/۵۹	۳/۱	۰/۳	۷/۰
ترانس لینالول اکساید	Trans- Linalool oxide	۰/۵۶	۲/۸	۰/۳	۵/۹
لینالول	Linalool	۳۵/۹۹	۱/۹	۳۰/۷۳	۴/۹
کامپور	Camphor	۰/۷۲	۲/۱	۰/۴۴	۷/۴
بورنئول	Borneol	۰/۲۱	۸/۹	۰/۲۹	۵/۲
۴ ترپینئول	4-Terpineol	۰/۹۸	۶/۵	۰/۹۴	۱۲/۳
آلفا ترپینئول	α -Terpineol	۱/۰۷	۱/۳	۰/۸۲	۶/۱
استروگول	Estragol	۲۲/۵۹	۳/۴	۲۰/۸۰	۷/۴
ترانس گرانول	Trans-Geraniol	۰/۱۲	۲۷/۲	۰/۱۵	۱۰/۴
ترانس آنثول	Trane-Anchthole	۰/۰۹	۱۱/۶	۰/۱۱	۴/۹
برمیل استات	Bormyl acetate	۰/۶۲	۵/۱	۰/۳۷	۱۲/۷
سیس متیل سینامات	Cis- Methyl cynamate	۰/۸۵	۱۱/۳	۱/۱۷	۳/۵
اجنول	Eugenol	۶/۰۱۲	۱۲/۳	۸/۲۲	۵/۰
ترانس متیل سینامات	Trans- methyl cynamate	۵/۹۵	۵/۰	۸/۷۱	۶/۰
متیل اجنول	Methyl eugenol	۱/۰۷	۱۳/۹	۱/۱۸	۱۷/۴
آلفا کاپین	α - Capaene	۰/۱۴	۶/۸	۰/۲۲	۶/۶
بتا بوربونن	β -Bourbonene	۰/۱۲	۸/۲	۰/۲۰	۷/۳
بتا المن	β -Elemene	۰/۷۱	۴/۶	۱/۴۵	۶/۵
بتا کارپوفیلن	β - Caryophyllene	۰/۲۵	۱۲/۴	۰/۴۱	۹/۵
آلفا برگاموتن	α -Bergamotene	۲/۳۵	۷/۵	۵/۶۷	۴/۱
آلفا گوین	α - Guaiene	۰/۲۶	۶/۷	۰/۱۱	۵/۱
بتا سلنن	β - Selinene	۰/۲۶	۱۰/۵	۰/۴۶	۴/۵
ایپی بی سیکلو ..	Epibicyclosquiphellandr ene	۰/۱۶	۸/۳	۰/۳۱	۲/۸
بتا کوبین	β -Cubebene	۰/۶۴	۶/۵	۱/۵۷	۳/۸
دلئا گوین	δ - Guaiene	۰/۲۸	۱۰/۲	۰/۷۳	۵/۶
گاما کادینن	γ -Cadinene	۰/۹۴	۹/۳	۱/۹۹	۱/۹
اسپا تونئول	Spathulenol	۰/۳۳	۱۸/۰۴	۰/۳۷	۴/۵
ترانس کادینول	Trans-Cadinol	۳/۰۹	۱۶/۰	۳/۵۹	۱/۹

رزماری^۱

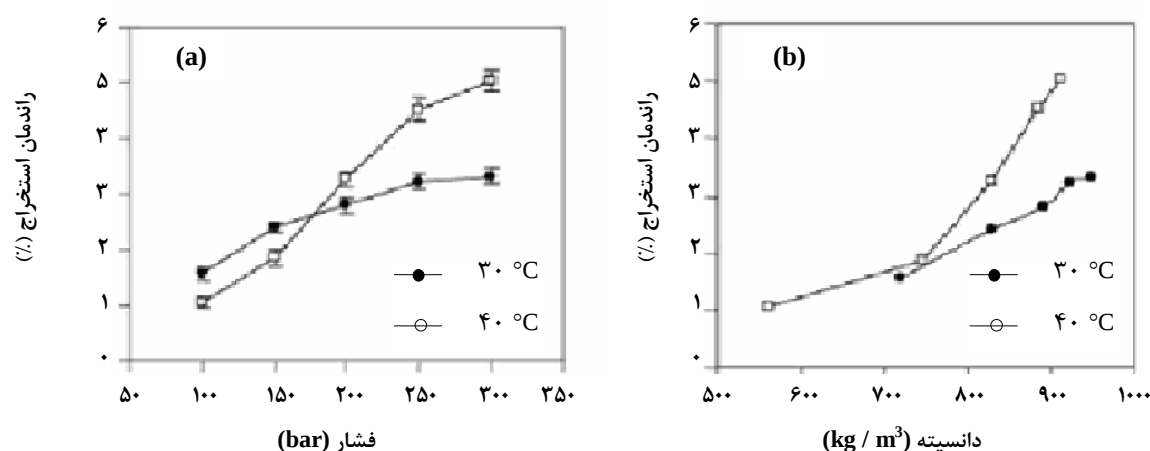
رائول کاروالو^۲ [۳۶] و همکارانش، راندمان استخراج، نمودارهای استخراج برای سیستم اسانس رزماری، CO₂ و مواد شیمیایی به دست آمده از گیاه رزماری را بررسی کردند. در این تحقیق از ستون‌های استخراج گوناگونی با نسبت طول، به قطر بستر برابر ۰/۶۷، ۱/۳۴، ۲/۸، ۵/۶ و ۸/۴ استفاده شده است. شرایط عملیاتی به کار رفته به صورت دمای ۳۰ °C و ۴۰ °C و فشارهای ۱۰۰ تا ۳۰۰ بار بوده و نمودارهای عمومی استخراج در دمای ۴۰ °C و فشار ۳۰۰ بار به دست آمده است. در این تحقیق اسانس به دست آمده از روش‌های مختلف SCFE، تقطیر با بخار آب و استخراج با حلال‌های آب، اتانول و هگزان با هم مقایسه شده است و ترکیب شیمیایی اسانس استخراجی به وسیله تست GC و اسپکتوفتومتری UV بررسی شده و بیشترین میزان راندمان استخراج (۵٪ بر مبنای خشک) در دمای ۴۰ °C و فشار ۳۰۰ بار به دست آمده است. مهمترین ترکیبات موجود در اسانس استخراج

شده کامفور و ۸،۱- سینئول می‌باشد.

در این تحقیق، گیاهان ۶ ساله جمع‌آوری و رطوبت آن توسط روش ارائه شده به وسیله ژاکوپ^۳ [۳۷] اندازه‌گیری شده است. سپس نمونه‌ها در آسیایی با سرعت (دور بر دقیقه) ۲۱۵۰۰ خرد شده و با استفاده از الک‌های مکانیکی اندازه ذرات تعیین شده است. (مش ۲۴ و ۳۲ و ۴۸ مورد استفاده قرار گرفته است).

رطوبت نمونه‌های مورد استفاده توسط این محققین برابر ۹/۳۳٪ (بر مبنای خشک) بوده و ذرات با اندازه متوسط $10^{-4} \times 6/6$ متر و دانسیته واقعی ذرات (متر مکعب / کیلوگرم) ۱/۴۶ و تخلخل بستر به کار رفته در این تحقیق برابر ۰/۶۶ بوده است. شکل (۷) میزان تغییرات در راندمان محصول نهایی را بر حسب دما، فشار و دانسیته سیال فوق بحرانی نشان می‌دهد.

جدول (۸) ترکیب درصد اسانس به دست آمده را در شرایط عملیاتی متفاوت و با استفاده از روش‌های گوناگون نشان می‌دهد.



شکل ۷- (a) تأثیر فشار استخراج بر روی راندمان استخراج، (b) تأثیر دانسیته سیال بر راندمان استخراج در دمای ۳۰ °C و ۴۰ °C [۳۶].

1. Rosemary
2. Raul. N. Carvalho
3. Jacob

زیزوویک^۱ و همکارانش [۳۸] به بررسی اسانس استخراجی از گیاهان ریحان، رزماری و غیره با استفاده از روش SCFE پرداختند. این محققین، نشان دادند که بیشترین اسانس موجود در این گیاهان، درون دانه‌هایی بر روی سطح برگ آن‌ها می‌باشد. اثر CO₂ فوق بحرانی بر این سطوح در تحقیق زیزوویک و همکارانش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی بررسی شده و در نهایت نتایج تجربی بدست آمده توسط یک مدل ریاضی مدل شده است. طبق فرضیات این افراد، استخراج اسانس از گیاهان فوق در اثر پدیده نفوذ مولکولی و با سه مکانیزم مختلف صورت می‌گیرد. ۱- نفوذ مولکولی اسانس از فاز مایع مستقیماً به درون فاز فوق بحرانی و در دانه‌های سطحی که توسط آسیاب اولیه خرد شده‌اند. ۲- نفوذ مولکولی اسانس از فاز مایع

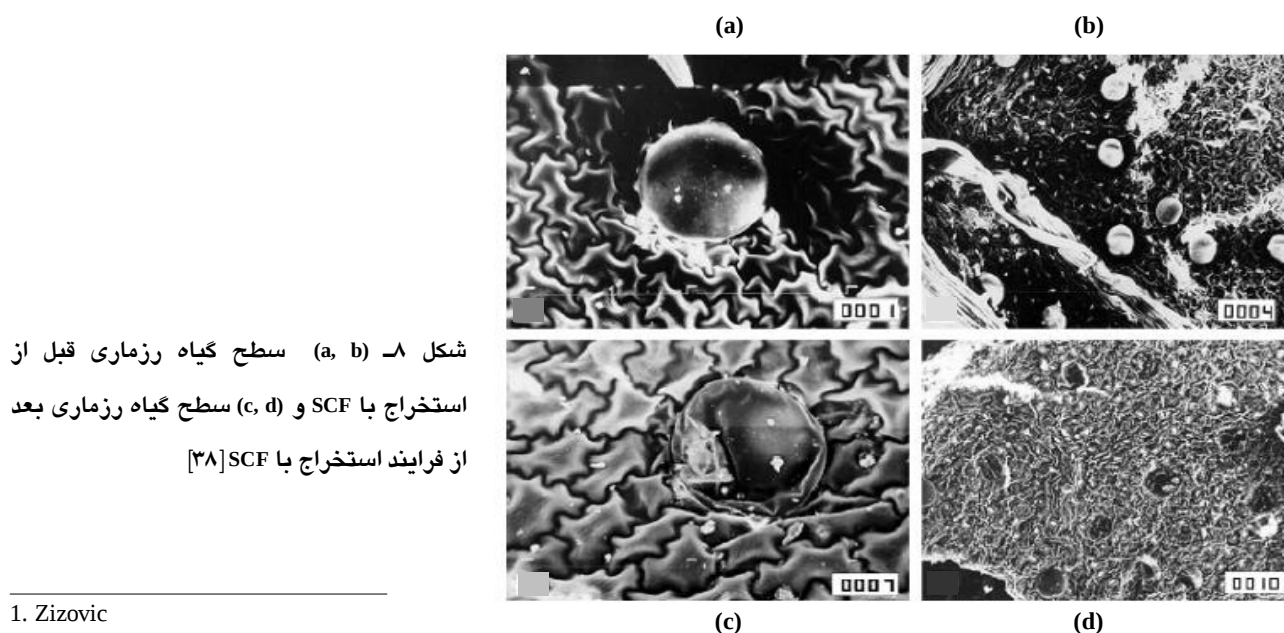
مستقیماً به درون فاز فوق بحرانی و در دانه‌های سطحی که نه در اثر آسیاب بلکه در اثر نفوذ گاز CO₂ به درون دانه‌ها و متورم شدن و در نهایت، آسیب به دیواره آن‌ها ایجاد می‌شود. ۳- نفوذ مولکولی اسانس از فاز مایع درون دانه‌های سالم، که باید از سطح غشاء مانند دانه‌ها، عبور کرده و به درون فاز فوق بحرانی وارد شود (که این مرحله از سایر حالات کندتر انجام می‌گیرد). شکل (۸) دو تصویر از سطح گیاه قبل از فرایند SCFE و دو تصویر بعد از SCFE را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها پدیده خرد شدن دانه‌های محتوی اسانس در اثر مواجه شدن با فاز فوق بحرانی به صورت واضحی دیده می‌شود. شکل (۹) نمونه‌ای از نتایج این مدل را نشان می‌دهد که راندمان استخراج گیاه رزماری را بر حسب زمان استخراج مدل کرده است.

جدول ۸- مقایسه ترکیب درصد اسانس رزماری با استفاده از روش‌های تقطیر با آب،

استخراج با هگزان و اتانول و استخراج با سیال فوق بحرانی [۳۶]

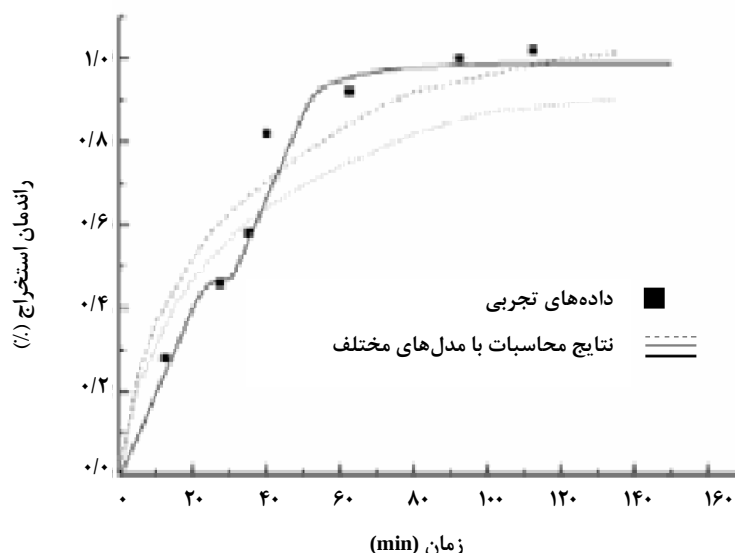
ترکیب	نام علمی گیاه	تقطیر با آب*	استخراج با اتانول*	استخراج با هگزان	استخراج با دی اکسید کربن فوق بحرانی*		
					۳۰°C	۴۰°C	
					۱۰۰ بار	۳۰۰ بار	۳۰۰ بار
کل ماده استخراجی	Camphor	۱/۸	۱۵/۰	۸/۶	۱/۰	۳/۳	۱/۶
کامفور	1, 8- Cineole	۱/۲۲	۰/۵۱	۱/۰۷	۰/۲۶	۰/۶	۰/۰۲۵
۸۰ سینئول	Carnisic Acid	۰/۲۳	۰/۰۶	۰/۱۸	۰/۰۱۲	۰/۰۴۳	۰/۰۰۱
کار نوسیک اسید	Rosmaric Acid	۰/۱۱۷۳	۱/۰۶۶۲	-	۰/۱۳۵۹	۰/۰۹۹	۰/۲۳۵۳
رزماریک اسید	Camphor	۰/۰۰۲	۰/۳۹۷۹	-	۰/۰۴۷۱	۰/۱۸۷۵	۰/۰۶۵۶

* ۱۰۰٪ × (جرم مواد خشک اولیه / جرم ماده حل شده) *



شکل ۸- (a, b) سطح گیاه رزماری قبل از استخراج با SCF و (c, d) سطح گیاه رزماری بعد از فرایند استخراج با SCF [۳۸]

1. Zizovic



شکل ۹- اثر زمان استخراج بر روی راندمان استخراج با SCF [۳۸]

بحث و نتیجه گیری

موجب افزایش میزان ماده استخراج شده در ترکیب فاز متحرک (فوق بحرانی) می شود و در نتیجه میزان ماده استخراج شده، افزایش می یابد.

مهمترین و موثرترین پارامتر عملیاتی فشار است که باید برای دست یابی به انتخاب پذیری مطلوب با دقت زیاد تنظیم شود. به طور کلی، افزایش فشار موجب افزایش توان حلال (قدرت استخراج) شده، ولی انتخاب پذیری را پایین می آورد. به طور کلی توان حلال با استفاده از ترم دانسیته سیال فوق بحرانی نشان داده می شود که برای CO_2 بین 0.15 تا 1 گرم بر سانتی متر مکعب، متغیر است. این مقدار هم به فشار و هم به دما بستگی دارد و باید توجه داشت که تغییرات این پارامتر شدیداً غیر خطی است و بنابراین برای انتخاب مناسب آن، استفاده از نمودارهای ترمودینامیکی لازم است. پارامترهای کلیدی دیگر در فرایند استخراج عبارتند از: شدت جریان CO_2 ، متوسط اندازه ذرات ماده اولیه (خوراک خام) و زمان عملیات. انتخاب مناسب این پارامترها برای دستیابی به کوتاه ترین زمان لازم برای استخراج و بیشترین درصد استخراج (راندمان کلی) لازم است. این پارامترها با ترمودینامیک (میزان حلالیت) و سینتیک (مقاومت در برابر انتقال جرم) پروسه استخراج، رابطه ای مستقیم دارند. بسته به اینکه کدام عامل کنترل کننده پروسه استخراج باشد، باید پارامترهای مربوط به آن تنظیم شوند. اگر مقاومت ها در برابر انتقال جرم کنترل کننده پروسه

هدف از انجام تحقیقات گسترده و آزمایش های گوناگون بر روی فرایند استخراج با سیال فوق بحرانی، یافتن بهترین شرایط عملیاتی برای دستیابی به بالاترین راندمان استخراج، مطلوب ترین ترکیب درصد اجزاء درون محصول استخراجی در بهترین شرایط عملیاتی ممکن از نظر تجهیزات مورد نیاز، می باشد و در نهایت، جنبه های اقتصادی این فرایند است که مورد توجه شرکت ها و کارخانه های صنعتی قرار می گیرد. در این بخش به بررسی و جمع بندی های کلی در مورد آزمایش های انجام شده توسط محققین مختلف و شرایط عملیاتی پیشنهادی آنها برای دستیابی به اهداف فوق می پردازیم.

انتخاب شرایط عملیاتی به ترکیب یا ترکیباتی که باید استخراج شوند بستگی دارد، وزن مولکولی، قطبیت مواد و همچنین میزان فراریت مواد مورد نظر، از موارد بسیار مهم و تأثیرگذار است؛ ولی چند اصل کلی نیز وجود دارد که باید مورد توجه قرار گیرند. دمای استخراج برای ترکیبات حساس به حرارت باید بین 35°C تا 60°C باشد. در نزدیکی دمای بحرانی و تا حد امکان پایین ترین دمای لازم، افزایش دما در فشار ثابت، باعث کاهش دانسیته SCCO_2 شده و بنابراین توان حلال فوق بحرانی را برای استخراج کاهش می دهد؛ اما افزایش دما باعث افزایش در فشار بخار جزئی که باید استخراج شود گشته و این

دیگر که روش SCFE هیچ کدام از این مشکلات را به وجود نمی آورد. به طور کلی این ترکیبات در SCCO_2 در فشارهای (۱۰۰ بار تا ۹۰ بار) و دمای (40°C تا 50°C) حل می شوند و در این شرایط به راحتی توسط SCF قابل استخراج هستند. برای مثال، لینالول یکی از ترپن^۱ های اکسیژن دار شده معمول است که در دمای 40°C و فشارهای بالاتر از ۸۵ بار در CO_2 حل می شود.

یکی از مشکلات SCFE این است که در شرایط عملیاتی بیان شده، واکس های پارافینی که روی سطح گیاه وجود دارند نیز در CO_2 حل شده و در محصول استخراج شده، ظاهر می شوند. البته میزان حلالیت آنها در این فشار کم است؛ ولی با افزایش فشار، این مقدار نیز افزایش می یابد و موجب آلودگی محصول می شود. علاوه بر این، اسیدهای چرب^۲ نیز در ترکیبات خروجی ظاهر شده و این موجب نیاز به باز فراوری محصول می شود. برای رهایی از این مشکل توجه به این نکته لازم است که در دماهای پایین (5°C تا 15°C) حلالیت واکس های پارافینی در CO_2 فوق بحرانی بسیار کاهش می یابد ولی سایر مواد در دمای پایین حلالیت خوبی دارند. پس می توان با دو سپریاتور با شرایط متفاوت، این دو ماده را از هم جدا نمود. مثلاً سپریاتور اول در (0°C و ۹۰ بار) و سپریاتور دوم در (15°C و ۲۰ بار) و به این شکل از سپریاتور اول واکس ها و پارافین ها و از سپریاتور دوم روغن های غیر اشباع به دست می آیند. توجه به این نکته ضروری است که نمی توان از ابتدا استخراج را در دمای 0°C و فشار ۹۰ بار انجام داد. زیرا در این حالت، ترکیباتی چون آنتی اکسیدان ها نیز در CO_2 قابلیت حل شوندگی دارند و در نتیجه محصول استخراجی گستره بسیار وسیعی از مواد را در خود خواهد داشت.

کارتونوئیدها خانواده گسترده ای هستند که خواص رنگی و آنتی اکسیدانی داشته و در صنایع غذایی، آرایشی و داروسازی کاربردهای گسترده ای دارند. این ترکیبات، از منابع طبیعی مانند گیاهان، حیوانات و باکتری ها به دست می آیند. روش معمول برای تولید این ترکیبات استخراج به وسیله حلال های آلی می باشد و مهمترین مشکل این روش ها انتخاب پذیری کم و آلودگی ناشی از باقی مانده حلال است. این ترکیبات بسته به وزن مولکولی و تعداد پیوندهای قطبی درون ساختارشان حلالیت های متفاوتی را در SCCO_2 دارند؛ اما می توان گفت که به طور کلی حلالیت آنها خیلی کم و در بعضی موارد متوسط است. و در نتیجه، برای استخراج این مواد، در اکثر موارد استفاده از

باشند، شدت جریان CO_2 پارامتر کلیدی است و اگر شرایط تعادل ترمودینامیکی کنترل کننده باشد، میزان حلال فوق بحرانی که به ظرف استخراج فرستاده می شود، مهم است.

اندازه ذرات (مواد خام اولیه)، در واقع میزان مقاومت داخلی در برابر انتقال جرم را تعیین می کند و هر چه این اندازه کوچکتر باشد، مسافتی که انتقال جرم باید صورت گیرد کمتر می شود. اگر ذرات خیلی کوچک باشند ممکن است پدیده کانالیزه شدن درون بستر استخراج صورت گیرد؛ یعنی بخشی از حلال بدون اینکه با مواد خام در تماس باشد از کانال هایی خاص درون بستر عبور می کند و این موجب کاهش حساسیت فرایند و همچنین کاهش راندمان کلی فرایند می شود. به طور کلی ذرات با اندازه متوسط 0.25 تا 2.0 میلی متر معمولاً برای فرایند استخراج مناسب هستند و این اندازه ذرات بسته به میزان آب درون مواد اولیه و خصوصیات ماده ای که باید استخراج شود، می تواند تغییر کند. همچنین نباید فراموش کرد که خرد کردن زیاد مواد با استفاده از آسیاب ممکن است خود باعث کاهش ترکیبات فرار در ماده اولیه شود.

زمان انجام فرایند استخراج، با شدت جریان CO_2 و اندازه ذرات مواد اولیه در ارتباط است و برای دستیابی به بیشترین راندمان ممکن، این پارامتر باید تا حد امکان بزرگ تر انتخاب شود (البته افزایش زمان استخراج، افزایش هزینه های عملیاتی را در پی دارد که این امر نیز باید مورد توجه قرار گیرد).

همانطور که قبلاً اشاره شد CO_2 فوق بحرانی، حلال بسیار خوبی برای مواد غیر قطبی است و برای استخراج مواد قطبی، استفاده از حلال کمکی قطبی موجب می شود که فشار مورد نیاز برای استخراج تا حد زیادی کاهش یابد؛ ولی نباید فراموش کرد که در صورت استفاده از حلال کمکی، مواد استخراج شده نیز به این حلال آلوده می شوند و این موضوع خود می تواند باعث کاهش کیفیت محصول شده و در نتیجه جذابیت روش استخراج با سیال فوق بحرانی را کاهش دهد.

تأثیر شرایط عملیاتی بر راندمان استخراج بعضی از ترکیبات مهم

روغن های غیر اشباع را می توان با استفاده از روش های دیگری از جمله تقطیر با بخار آب به دست آورد؛ ولی این روش های ساده، مشکلاتی را بر روی این ترکیبات ایجاد می کنند که عبارتند از: شکست حرارتی، هیدرولیز و عدم حلالیت بعضی از اجزاء آنها در آب و یا حلال های

1. Terpene
2. Fatty acids

آستاکنانتین^۳ از دیگر ترکیبات استخراجی است که در فشارهای بالاتر از ۲۰۰ بار، با بالا رفتن فشار راندمان استخراجش افزایش می‌یابد. دما دومین عامل تأثیرگذار بر روی راندمان استخراج آستاکنانتین است. طبق تحقیقات انجام شده در دماهای بالاتر از ۵۰-۶۰ درجه سانتیگراد افزایش دما تأثیر چندانی در راندمان استخراج ندارد. بیان این نکته ضروری است که اضافه نمودن حلال کمکی تأثیر زیادی را در بالا بردن راندمان استخراج برای این ترکیب قطبی دارد. هیپرفورین^۴ یکی از ترکیبات شناخته شده^۵ است که هم از منابع حیوانی و هم از گیاهان استخراج می‌شود. رامپ^۶ و همکارانش [۳۹] نشان دادند که در محدوده دمایی ۴۰ تا ۵۰°C با افزایش فشار از ۹۰ بار تا ۱۶۰ بار، راندمان هیپرفورین استخراج شده کاهش می‌یابد. همچنین طبق نظر این محققین تغییر در شدت جریان سیال، تأثیر زیادی در راندمان هیپرفورین استخراجی ندارد. در جدول (۹) شرایط عملیاتی توصیه شده توسط محققین مختلف به همراه مهمترین ترکیبات به دست آمده از گیاهان فوق را به شکلی مختصر جمع آوری کرده‌ایم.

حلال‌های کمکی (قطبی) لازم است. در بیشتر موارد از اتانول به عنوان حلال کمکی استفاده می‌شود؛ زیرا در بافت‌های طبیعی وجود دارد، سمی نبوده و برای داروسازی مشکل ایجاد نمی‌کند. لیکوپین^۱ جزء کاروتئین‌هایی است که برای جلوگیری از بیماری‌های عروق کرونر و بعضی از سرطان‌ها مفید است. این ماده از گوجه فرنگی و... به دست می‌آید. این ترکیب هم با SCCO_2 خالص و هم با استفاده از اتانول به عنوان حلال کمکی قابل استخراج می‌باشد. در فشار حدود ۲۵۰ بار و دمای ۴۰°C استخراج این ماده تقریباً ناچیز است. با افزایش فشار، راندمان استخراج این ماده نیز افزایش می‌یابد؛ اما طبق نتایج به دست آمده از مقالات، دما مهمترین پارامتر کنترل‌کننده میزان لیکوپین در محصول استخراجی است. طبق نظر جمعی از محققین در دمای ۱۱۰°C بالاترین راندمان استخراج، لیکوپین حاصل می‌شود. بتا کاروتن و مقادیر زیادی از ترکیبات چرب^۲ نیز به همراه لیکوپین استخراج می‌شوند، اگر استخراج این مواد را با استخراج با حلال آلی مقایسه کنیم راندمان نسبی استخراج لیکوپین بسته به فشار و دمای عملیات از ۵۳/۹ تا ۹۰٪ متغیر خواهد بود.

جدول ۹- شرایط عملیاتی بهینه و مهمترین ترکیبات قابل استخراج با SCFE از گل سرخ، گل میخک، درمنه، زیره، ریحان، رزماری

نام گیاه	نام علمی گونه	دما (K)	فشار (بار)	مهمترین ترکیبات استخراج شده
رز	Rose	۳۱۳-۳۵۳	۱۲۰	سیترونیل فرمات ^۷ ، سیترونلول ^۸ ، گراننول
میخک	Clove	۳۳۳	۱۰۰	اجنول، کاریوفیلین ^۹ ، اجنول استات
درمنه	Sage	۳۱۸-۳۲۳	۲۰۰-۳۰۰	کاپیلارزین، آلفا- پنین، آرتمیزین، اسکوپولتین، کامفور
زیره	Caraway	۲۹۶-۳۰۵	۱۲۰-۲۰۰	گاما- ترپنین، کیومین آلدهید، آلفا متیل بنزنا متانول
ریحان	Basil	۳۱۳-۳۲۳	۱۲۰	۸و۱ سینثول، لینالول. استراگول ^{۱۰} ، ترانس متیل اوینامات ^{۱۱}
رزماری	Rosemary	۳۱۳	۲۵۰	رزماریک اسید ^{۱۲} ، کارنوسوییک اسید، کامفور

1. Lycopene
2. Lipidic
3. Astaxanthin
4. Hyperforin
5. Antidepressant
6. Rompp

7. Citronellyl formate
8. Citronellol
9. Caryophyllene
10. Estragol
11. Trans-Methyl oynamate
12. Rosmaric acide

- [1] A.T. Quitain, S. Katoh, T. Moriyoshi, "Isolation of antimicrobials and antioxidants from moso-bamboo (*Phyllostachys Hetrocycla*) by supercritical CO₂ extraction and subsequent hydrothermal treatment of the residues", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1056–1060 (2004).
- [2] R.S. Mohamed, M.D.A. Saldana, P. Mazzafera, C. Zetzl, G. Brunner, "Extraction of Caffeine, Theobromine, and cocoa butter from brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6751–6758 (2002).
- [3] K.C. Zancan, M.O.M. Marques, A.J. Petenate, M.A.M. Meireles, "Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO₂ and cosolvents: a study of the antioxidant action of the extracts", *J. Supercrit. Fluids* 24, 57–76 (2002).
- [4] P.F. Leal, M.E.M. Braga, D.N. Sato, J.E. Carvalho, M.O.M. Marques, M.A.M. Meireles, "Functional properties of spice extracts obtained via supercritical fluid extraction", *J. Agric. Food Chem.* 51, 2520–2525 (2003).
- [5] M. Hamburger, D. Baumann, S. Adler, "Supercritical carbon dioxide extraction of selected medicinal plants—effects of high pressure and added ethanol on yield of extracted substances", *Phytochem. Anal.* 15, 46–54 (2004).
- [6] P.B. Gomes, V.G. Mata, A.E. Rodrigues, "Characterization of Portuguesegrown geranium oil (*Pelargonium* sp.)", *J. Essent. Oil Res.* 16, 490–495 (2004).
- [7] E. Vagi, B. Simandi, H.G. Daood, A. Deak, J. Sawinsky, "Recovery of pigments from *Origanum marjorana* L. by extraction with supercritical carbon dioxide", *J. Agric. Food Chem.* 50, 2297–2301 (2002).
- [8] B. Yopez, M. Espinosa, S. Lopez, G. Bolanos, "Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction", *Fluid Phase Equil.* 194–197, 879–884 (2002).
- [9] C. Bicchì, A. Binello, P. Rubiolo, "Determination of phenolic diterpene antioxidants in rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) with different methods of extraction and analysis", *Phytochem. Anal.* 11, 236–242 (2000).
- [10] A. de Lucas, E. Martinez de la Ossa, J. Rincon, M.A. Blanco, I. Gracia, "Supercritical fluid extraction of tocopherol concentrates from olive tree leaves", *J. Supercrit. Fluids* 22, 221–228 (2002).
- [11] E. Ramos, E. Valero, E. Ibanez, G. Reglero, J. Tabera, "Obtention of a brewed coffee aroma extract by an optimized supercritical CO₂-based process", *J. Agric. Food Chem.* 46, 4011–4016 (1998).
- [12] A.H. El-Ghorab, K.F. El-Massry, F. Marx, H.M. Fadel, "Antioxidant activity of Egyptian *Eucalyptus camaldulensis* var. *brevirostris* leaf extracts", *Nahrung/Food* 47, 41–45 (2003).
- [13] H.G. Daood, V. Illes, M.H. "Gnayfeed, B. Meszaros, G. Horvath, P.A. Biacs, Extraction of pungent spice paprika by supercritical carbon dioxide and subcritical propane", *J. Supercrit. Fluids* 23, 143–152 (2002).
- [14] E. Uquiche, J.M. del Valle, J. Ortiz, "Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.)" oleoresin, *J. Food Engrg.* 65, 55–66 (2004).
- [15] D.J.M. Gomez-Coronado, E. Ibanez, F.J. Ruperez, C. Barbas, "Tocopherol measurement in edible products of vegetable origin", *J. Chromatogr. A* 1054, 227–233 (2004).
- [16] R.M. Smith, "Supercritical fluids in separation dreams, the reality and the future", *J. Chromatogr. A* 856, 83–115 (1999).
- [17] E. Reverchon, "Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products", *J. Supercrit. Fluids* 10, 1–37 (1997).
- [18] M.A.A. Meireles, "Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003)", *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* 7, 321–330 (2003).
- [19] Q. Lang, C.M. Wai, "Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies"—a practical review, *Talanta* 53, 771–782 (2001).
- [20] P.T.V. Rosa, M.A.A. Meireles, "Supercritical technology in Brazil: system investigated", *J. Supercrit. Fluids* 34, 109–117 (2005).
- [21] J. M. del Valle, O. Rivera, M. Mattea, L. Ruetsch, J. Daghero, A. Flores, "Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics", *J. of Supercritical Fluids* 31, 159–174 (2004).
- [22] P. B. Gomes, V. G. Mata, Al'yrío E. Rodrigues, "Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction", *J. of Supercritical Fluids* xxx, xxx–xxx (2006).
- [23] K. Szentmihályi, P. Vinkler, B. Lakatos, V. Illes, M. Then, "Rose hip (*Rosa canina* L.) oil obtained from waste hip seeds by different extraction methods", *Bioresource Technology* 82, 195–201 (2002).
- [24] G. Wenqiang, L.Y. Ruixiang, T. Shaokun, Q. Can, "Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods", *Food Chemistry* 101, 1558–1564 (2007).
- [25] E. Reverchon, C. Marrone, "Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling", *Chemical Engineering Science*, 52, 3421–3428 (1997).
- [26] G. Della Porta, R. Taddeo, E. D'Urso, E. Reverchon, "Isolation of Clove Bud and Star Anise Essential oil by Supercritical CO₂ Extraction", *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 31, 454–650 (1998).
- [27] P. T.V. Rosa, M. A. A. Meireles, "Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction", *Journal of Food Engineering* 67, 235–240 (2005).
- [28] E. Ghasemi, Y. Yamini, N. Bahramifar, F. Sefidkon, "Comparative analysis of the oil and supercritical CO₂ extract of *Artemisia sieberi*", *Journal of Food Engineering* 79, 306–311 (2007).

- [29] T.Ching Tzeng, Y. Lung Lin , T. Ting Jong, C.Ming J. Chang, "Ethanol modified supercritical fluids extraction of scopoletin and artemisinin from *Artemisia annua* L.", Separation and Purification Technology 56, 18–24 (2007).
- [30] C.Chiang Yang, M.Rong Lee, S.Lan Hsueh, C.Ming J. Chang, "Supercritical fluids extraction of capillarin from *Artemisia Capillaris* and its inhibition of in vitro growth of hepatoma cells", J. of Supercritical Fluids xxx (2007).
- [31] S. M Pourmortazavi, M. Ghadiri, S. S. Hajimirsadeghi, "Supercritical extraction of volatile compounds from Bunium Persicum Boiss.(black cumin) and Mespilus germanica L.(medlar) seeds", J. of Food composition Analysis 18, 439–446 (2005).
- [32] T.Baysal, D.A.J. Starman, "Supercritical carbon dioxide extraction of carvon and limonene from caraway seed", J.of Supercritical fluid, 14, 225–234 (1999).
- [33] H. Sovova, R. comers, j. Kucera, j.je, "Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil", Chemical engineering Science 49, 2499–2505 (1994).
- [34] M. Consuelo Díaz-Maroto, M. Soledad Perez-Coello, M. Dolores Cabezudo, "Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices Comparison with simultaneous distillation–extraction", Journal of Chromatography A, 947, 23–29 (2002).
- [35] J.C.Pokrywiewicki¹, N.C. Kuhn¹, A. Bolzan¹, R. A. F. Machado¹, A G Nunes¹, T. R. Tamanini¹, "Extraction and fractionation of the essential oil of basil (*Ocimum basilicum*) with supercritical carbon dioxide and reverse osmosis membrane", 1Federal University of Santa Catarina – Chemical Engineering Department LCP – Process Control Laboratory.
- [36] R. N. Carvalho Jr., L. S. Moura, P.T.V. Rosa, M. Angela A. Meireles, "Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus of.cinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity", J. of Supercritical Fluids 35, 197–204 (2005).
- [37] B.M. Jacobs, "Determination of moisture, in: The chemical analysis of foods and food products", third ed., Van Nostrand Reinhold, New York, (1973).
- [38] I. Zizovic, M. Stamenić, A. Orlović, D. Skala, "Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of Lamiaceae family species: Mathematical modelling on the micro-scale and process optimization", Chemical Engineering Science 60, 6747 – 6756 (2005).
- [39] H. Rompp, C. Seger, C.S. Kaiser, E. Haslinger, P.C. Schmidt, Enrichment of Hyperforin from St. John's Wort (*Hypericum perforatum*) by pilotscale supercritical carbon dioxide extraction, Eur. J. Pharm. Sci. 21, 443–451 (2004).