

مطالعه آزمایشگاهی استخراج عطرمایه روغنی از گیاه کک‌گریز با استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

مهدی کسرائی^۱، نادیا اسفندیاری^{۲*}، بیژن هنرور^۳

۱- کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۳- دانشیار گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

پیام‌نگار: esfandiari_n@miau.ac.ir

چکیده

روش استخراج به کمک دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به دلیل کم‌عملیات و نبودن حلال در محصول نهایی، جایگزین روش‌های قدیمی استخراج شده‌است. در این تحقیق تأثیر تغییر سه مؤلفه دما (۳۵، ۴۵، ۵۵ درجه سلسیوس)، فشار (۱۷۵، ۲۰۰ بار) و اندازه ذره (۰/۷۴، ۰/۱۴۹، ۰/۲۱۰ میلی‌متر) بر بازده عطرمایه روغنی استخراج شده از گیاه دارویی کک‌گریز با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی مطالعه شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که میزان استخراج با کاهش اندازه ذرات و افزایش فشار، افزایش یافت. افزایش دما تا ۴۵ درجه سلسیوس تأثیر مثبتی در بازده استخراج دارد؛ اما با افزایش دما بیشتر از ۴۵ درجه سلسیوس، کاهش بازدهی مشاهده شد. در شرایط فشار ۲۰۰ بار و دمای ۴۵ درجه سلسیوس و اندازه ذره ۰/۷۴ میلی‌متر، بیشترین میزان استخراج حاصل شده‌است.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۳/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۲۸

شماره صفحات: ۳۳ تا ۴۱

کلیدواژه‌ها: استخراج، عطرمایه

روغنی، دی‌اکسید کربن فوق

بحرانی، کک‌گریز، روش تاگوچی

۱. مقدمه

از روش‌های سنتی استخراج می‌توان تقطیر با بخار آب، کلونجر، خیساندن، حلال سرد و سوکسله را نام برد. استخراج با سیال فوق بحرانی^۱ نسبت به استخراج به روش سنتی دارای برتری‌های بسیاری از جمله صرفه‌جویی در مصرف حلال، کیفیت دلخواه فرآورده و ایمنی، تجزیه آسان، قدرت حلالیت بالا و سرعت انجام عملیات را نام برد [۱]. استخراج به وسیله سیال فوق بحرانی

یکی از روش‌های نوین در جداسازی است. سیال فوق بحرانی به‌عنوان یک حلال قوی ظاهر می‌شود؛ برخی خصوصیات سیال فوق بحرانی همانند جرم حجمی و گرانیوی بین خصوصیت حالت گاز و مایع قرار می‌گیرد. دی‌اکسید کربن فوق بحرانی زیاد استفاده می‌شود دی‌اکسید کربن دمای بحرانی پایین و فشار بحرانی متوسط دارد. ارزان قیمت، غیر سمی، اشتعال‌ناپذیر و در دسترس است [۲،۳].

باتوجه به اینکه دی‌اکسید کربن یک ترکیب خنثی، ارزان، در دسترس و دوستدار طبیعت است. بنابراین، دی‌اکسید کربن یکی از

* مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت، گروه مهندسی شیمی
1. Supercritical Fluid Extraction

ارتباط با استخراج از گیاهان دارویی با استفاده از سیال فوق بحرانی است.

گیاه کک‌گریز^۱ (شکل (۱)) داروگیاهی است که در سطح وسیعی از مناطق گرم و خشک ایران به‌طور خودرو رشد می‌کند. نام‌های فارسی دیگر این گیاه پرز یا تهره است. عطرمایه‌های موجود در این گیاه به‌طور وسیعی در صنایع دارویی و بهداشتی و به‌عنوان ترکیب‌هایی با خاصیت ضد سرطانی، ضد تومور، ضد عفونی‌کننده و ضد باکتریایی استفاده می‌شوند [۱۵]. گیاه کک‌گریز از خانواده کاسنی‌ها است. امیرغفران و همکارانش نشان دادند که افزودن غلظت‌های متفاوت از عطرمایه گیاه کک‌گریز، تکثیر سلول‌های تومور را خیلی ضعیف مهار می‌کند [۱۶].

اصغرپناه و جوادینامین [۱۷] استخراج ترکیبات از گیاه کک‌گریز را به‌روش کلونجر بررسی کردند. حسینی و همکارانش [۱۸] گیاه کک‌گریز را از هرزگان جمع‌آوری و عطرمایه آن را با روش کلونجر استخراج کردند. اثر عطرمایه گیاه کک‌گریز روی القاء مقاومت پرتقال به کپک آبی با ارزیابی میزان پراکسیداز، کاتالاز و فنل کل میوه را مطالعه کردند. نتایج نشان داد که عطرمایه گیاه کک‌گریز دارای خاصیت ضدقارچی قوی علیه قارچ کپک آبی در شرایط طبیعی است. یکی از ترکیب‌های اصلی گیاه کک‌گریز سینه‌ال است. سینه‌ال اثر باکتری‌کشی دارد و باعث خلط‌آوری در شش و سینوس می‌شود. سینه‌ال خالص در کنار روش‌های درمانی استاندارد، کارکرد شش‌ها را بهبود می‌بخشد [۱۹].



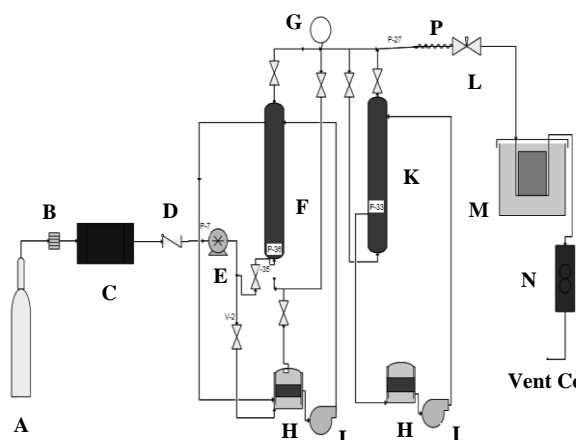
شکل ۱. گیاه کک‌گریز.

بهترین حلال‌ها برای استخراج مواد غذایی و داروها است. اغلب مواد غذایی و دارویی در دماهای بالا دچار دگرگونی می‌شوند. با توجه به دمای بحرانی دی‌اکسید کربن (۳۱/۱ درجه سلسیوس) مناسب برای مواد حساس به دما است. از دیگر برتری‌های استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی این است که حلال در ماده استخراج شده باقی نمی‌ماند؛ زیرا که این ماده در شرایط طبیعی به‌صورت گاز است [۲،۳]. از کاستی‌های سیال فوق بحرانی فشار عملیاتی بالا در فرآیند است که باید در انتخاب جنس پیش‌نیازها و ایمنی فرایند دقت لازم به‌عمل آید. دما و فشار بحرانی بعضی از مواد همانند آب آنقدر بالا است که استفاده از این مواد در روش استخراج با سیال فوق بحرانی به‌صرفه نیست.

با توجه به برتری‌های استخراج با سیال فوق بحرانی، در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری پیرامون استخراج از گیاهان دارویی و مواد طبیعی با این روش انجام شده است. لین^۱ و همکارانش [۴] جداسازی روغن لیگنان^۲ موجود در هسته توت مگنولیا در شرایط استخراج شامل دما (۴۰-۶۰ درجه سلسیوس) فشار (۲۰-۳۵ مگا پاسکال) و اتانول به‌عنوان کمک حلال (۱۰/۸-۰ درصد وزنی) را مطالعه کردند. همچنین از معادله سووواز^۳ برای به‌دست‌آوردن سرعت استخراج با نتایج آزمایشگاهی استفاده کردند. بهترین الگو برای استخراج روغن از دانه هویج با سیال فوق بحرانی انتخاب شد [۵]. تأثیر تغییر مؤلفه‌هایی مثل دما، فشار و شدت جریان دی‌اکسید کربن بر استخراج روغن از دانه سیب با روش سیال فوق بحرانی و سوکسله بررسی شد [۶]. میوه اسپچینوس^۴ خواص دارویی دارد و در آمریکای جنوبی هست. ترکیبات فرار و فعال آن به‌روش استخراج با سیال فوق بحرانی با تغییر فشار (۳۰۰-۱۰۰ بار) و دمای (۴۰-۶۰ درجه سلسیوس) به‌وسیله دا سیلوا^۵ جداسازی شد [۷].

استخراج از دانه آفتابگردان [۸]، استخراج ترکیبات فنلیک از تفاله پرتقال^۶ [۹]، استخراج روغن دانه تمشک [۱۰]، بتا کاروتن [۱۱]، حل شونده‌ها از چمن هندی^۷ [۱۲]، روغن دانه گل گاوزبان^۸ [۱۳] و عطرمایه مریم‌گلی سیاوشان^۹ [۱۴] از دیگر پژوهش‌های انجام شده در

1. Lin
2. Lignans
3. Sovovas
4. Schinus
5. Da Silva
6. Orang Pomace
7. Citronella Grass
8. Echium Vulgare Seed Oil
9. Salva Fruticosa



شکل ۲. پیش‌نیازهای استخراج با سیال فوق بحرانی: (A) کپسول دی‌اکسید کربن، (B) غربال مولکولی، (C) سامانه سردکننده به‌منظور تبدیل گاز دی‌اکسید کربن به مایع، (D) شیر تک‌ضرب، (E) پمپ، (F) مخزن دوجداره ذخیره دی‌اکسید کربن، (G) فشارسنج، (H) مخزن آب گرم، (I) پمپ آب گرم، (K) مخزن استخراج، (L) شیر فشارشکن، (M) جمع‌آوری عطرمایه، (N) بده‌سنج دی‌اکسید کربن، (P) گرمکن شیر فشارشکن [۲۰].

۲-۲ روش آزمایش استخراج با سوکسله

۲۲ گرم از نمونه درون کاغذ صافی ریخته شد و در اتاقک استخراج قرار گرفت. با ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول در مدت‌زمان ۸ ساعت فرایند استخراج انجام‌شد. بازده استخراج ۲/۱ درصد به‌دست آمد.

۲-۳ روش آزمایش استخراج با سیال فوق بحرانی

گیاه کک‌گریز در دمای اتاق (۲۵ درجه سلسیوس) به‌مدت ۱۴ روز خشک شد. بعد از خشک شدن به‌وسیله آسیاب برقی خرد شد. گیاه خردشده با الک سایزبندی جداسازی شد. برای هر آزمایش مقدار ۶ گرم گیاه خرد شده به‌وسیله ترازو با دقت ۰/۰۰۱ وزن شد. گیاه درون توری نگهدارنده ریخته شد. توری درون سل استخراج به ارتفاع ۲۳ سانتی‌متر، قطر داخلی ۸/۲ سانتی‌متر و قطر بیرونی ۳/۵ سانتی‌متر قرار گرفت. گاز دی‌اکسید کربن از کپسول خارج شد، قبل از رسیدن گاز دی‌اکسید کربن به پمپ، از یخچال سردکننده به دمای 15°C - گذشت تا به مایع تبدیل شود در این‌حالت مایع به‌وسیله پمپ فشرده شد تا به فشار مورد نظر برسد. دی‌اکسید کربن که به فشار فوق بحرانی رسید، به‌مدت ۳۰ دقیقه به‌صورت ایستا با بده ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه در تماس با گیاه قرار گرفت. سیال فوق

در این تحقیق، تأثیر شرایط و مؤلفه‌های مختلف عملیاتی بر بازده استخراج از گیاه کک‌گریز با سیال فوق بحرانی مطالعه‌شد. سه مؤلفه فشار، دما و اندازه ذره در نظر گرفته‌شد. طراحی آزمایش با روش تاگوشی انجام‌شد. تغییرات این سه مؤلفه در سه سطح مورد مطالعه قرار گرفت. فرایند استخراج از همین ماده با استفاده از روش سوکسله نیز مطالعه شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد اولیه و دستگاه‌ها

گیاه کک‌گریز در اردیبهشت‌ماه از منطقه گرم و خشک استان فارس (طول جغرافیایی ۵۲ درجه و عرض جغرافیایی ۲۷ درجه) جمع‌آوری شد. در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۱۴ روز خشک شد. گیاه خشک‌شده خرد و سپس با الک سایزبندی شد. دی‌اکسید کربن با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد از شرکت ابوقدره خریداری شد. برای فرایند استخراج با سیال فوق بحرانی از پیش‌نیازهای نشان‌داده شده در شکل (۲) استفاده‌شد.

برای تجزیه ماده استخراج‌شده از سوانگاری گازی استفاده‌شد. آزمایش سوانگاری با دستگاه سوانگاری الگوی GC-6890 ساخت آمریکا انجام شد. گاز حامل، نیتروژن با سرعت ۱/۴ میلی‌لیتر بر ثانیه روی HP-5 (دی‌متیل‌فیلوکسان، فنیل ۵٪)، ستون (قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر، ضخامت لایه ۰/۵ میکرومتر) استفاده شد. نمونه عطرمایه به‌دست‌آمده بدون رقیق‌سازی به‌میزان یک میکرولیتر تزریق شد. از نسبت تقسیم یک به پنجاه استفاده شد. دمای آون ۶۰ درجه سلسیوس بود و با سرعت ۳ درجه سلسیوس بر دقیقه افزایش پیدا کرد تا به ۲۳۰ درجه رسید. به‌مدت ۵ دقیقه در ۲۳۰ درجه سلسیوس باقی ماند. دمای آشکارساز و محل تزریق به‌ترتیب در ۲۶۰ و ۲۴۰ درجه سلسیوس تنظیم شد.

آزمایش‌های سوانگاری جرمی در پژوهشکده مکانیک ایران انجام گرفت. سوانگاری جرمی به‌وسیله دستگاه Variane ۳۴۰۰ مجهز به یک ستون HP-5 (قطر داخلی ۳۰/۲۵ میلی‌متر، ضخامت لایه ۰/۲۵ میکرومتر و با گاز هلیم به‌عنوان گاز حامل) انجام‌شد. نمونه بدون رقیق‌سازی به‌مقدار ۰/۲ میکرولیتر به دستگاه با نسبت تقسیم یک به پنجاه تزریق شد. سرعت تزریق، ۷/۱۶۶ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. برنامه دمای آون ۶۰ درجه سلسیوس بود که در مدت ۳ دقیقه، به ۲۳۰ درجه افزایش یافت و در این دما به‌مدت ۵ دقیقه باقی ماند.

جدول ۱. طراحی آزمایش به روش تاگوچی با نرم افزار مینی.تب.

درصد بازده استخراج	اندازه ذره (میلیمتر)	دما (سلسیوس)	فشار (بار)
۱/۲۹۳۸	۰/۰۷۴	۳۵	۱۵۰
۱/۷۲۰۰	۰/۱۴۹	۴۵	۱۵۰
۰/۹۴۸۹	۰/۲۱۰	۵۵	۱۵۰
۱/۸۴۹۷	۰/۱۴۹	۳۵	۱۷۵
۲/۶۸۶۹	۰/۲۱۰	۴۵	۱۷۵
۲/۵۰۵۷	۰/۰۷۴	۵۵	۱۷۵
۲/۷۸۳۳	۰/۲۱۰	۳۵	۲۰۰
۳/۵۵۴۸	۰/۰۷۴	۴۵	۲۰۰
۳/۲۲۵۴	۰/۱۴۹	۵۵	۲۰۰

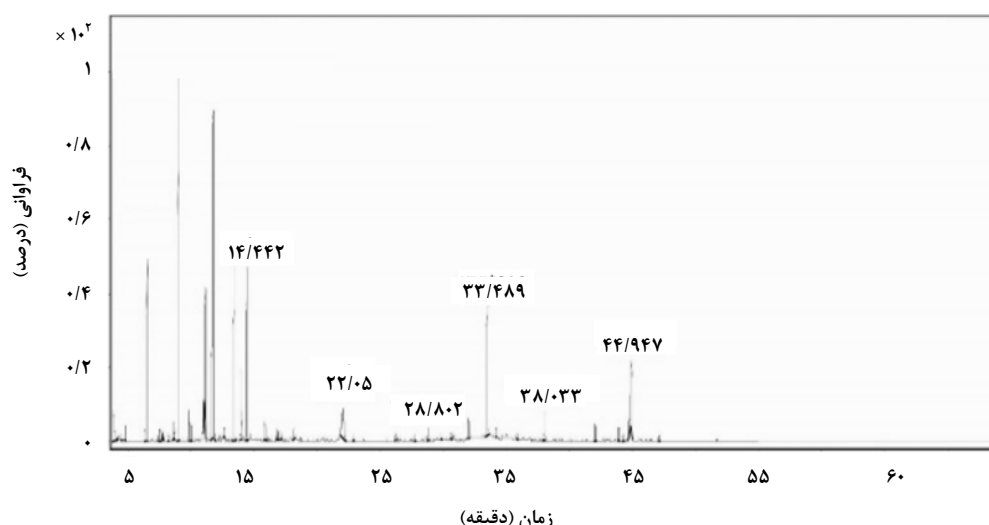
۳. نتایج و بحث

پس از انجام آزمایش‌ها و استخراج عطرمایه گیاه کک‌گریز، ترکیبات و درصد هر ترکیب از عطرمایه‌های مورد نظر به وسیله آزمایش‌های سوانگاری گازی و سوانگاری جرمی تعیین و ارزش دارویی این عطرمایه‌ها مشخص شد. نتیجه سوانگاری برای عطرماده استخراج شده با دستگاه فوق بحرانی در شکل (۳) و جدول (۲) آورده شده است.

بحرانی در این مدت از عطرمایه اشباع می‌شود. در تمام مدت زمان استخراج، فشار و دمای عملیاتی به‌طور مداوم کنترل شد. پس از این مدت زمان ایستایی، زمان پویایی به مدت ۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در مدت زمان پویایی، شیر خروجی دستگاه باز شد. عطرمایه استخراج شده موجود در محفظه استخراج همراه با دی‌اکسید کربن به ظرف نگهدارنده منتقل شد. برای به دست آوردن درصد بازده هر کدام از آزمایش‌های انجام شده به وسیله سیال فوق بحرانی، میزان مواد استخراج شده بر میزان گیاه خشک تقسیم و در صد ضرب شد.

۲-۴ طراحی آزمایش

طراحی آزمایش تاگوچی به اطلاعاتی همانند اثرهای اصلی و اثرهای برهمکنش مؤلفه‌های طراحی شده با تعداد کمی آزمایش می‌پردازد. با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی زمان انجام و بررسی آزمایش‌ها کاهش می‌یابد. مهم است که تأثیر چندین شاخص بر روی بازده به خوبی مطالعه و تأثیر هر عامل به تنهایی ارزیابی شود [۲۱]. هدف از این پژوهش بهینه‌سازی مؤلفه‌های دما، فشار و متوسط اندازه ذرات در استخراج به روش سیال فوق بحرانی با طراحی آزمایش تاگوچی بود. برای هر یک از مؤلفه‌های دما، فشار و اندازه ذرات سه سطح تغییرات در نظر گرفته شد. نتیجه طراحی آزمایش، ۹ آزمایش با شرایط جدول (۱) شد.



شکل ۳. سوانگاری عطرمایه استخراج شده با روش استخراج فوق بحرانی.

کاردیوفیلین، تیمول، دان دودکین، پاراسمین، گاما ترپینن و کاردواکرول را مشاهده کردند. ترتیب و میزان ترکیب‌های این گیاه در منابع مختلف متفاوت و کیفیت و کمیت ترکیب‌های عطرمایه بر اساس اقلیم، ترکیب خاک، سن و اندام گیاه متغیر است.

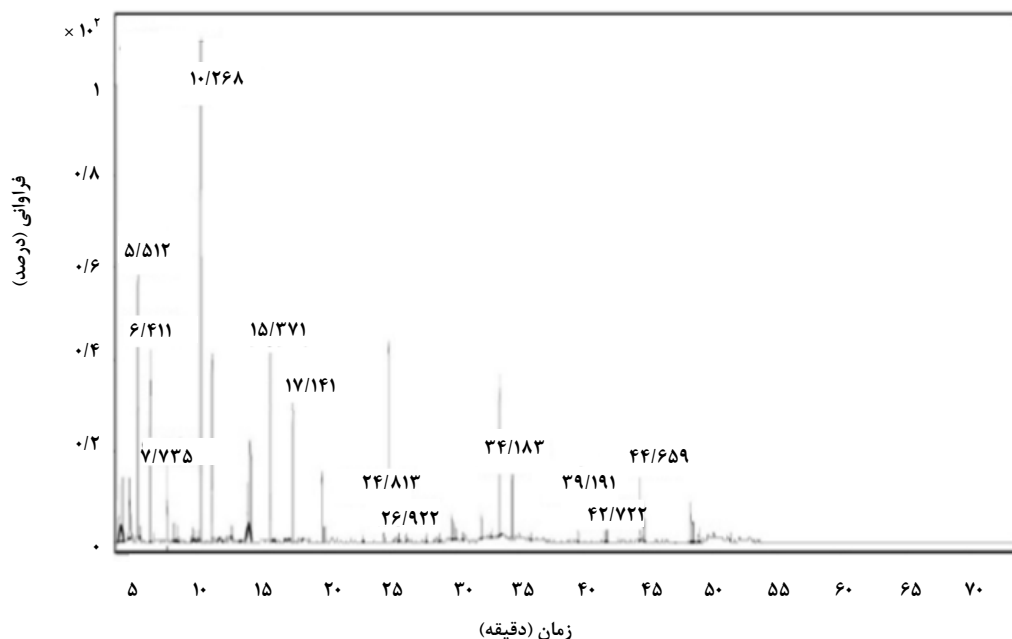
جدول ۳. ترکیبات استخراج شده به روش سوکسله.

area%	Height%	ترکیبات
۲۲/۲۸۴۶۱	۱۸/۳۲۱۸۳	سینهال (۸۰۱)
۱۶/۳۱۲۳	۱۶/۲۴۴۳	کریسانتون
۹/۷۲۹۴۶	۹/۶۱۱۷۰	کرایزانتول (سیس)
۹/۶۰۴۶۷	۸/۶۱۴۱۴	ترپینول (آلفا)
۷/۶۶۵۹۰	۸/۴۹۹۹۷	آمورفا
۵/۶۱۷۹۵	۶/۸۹۱۳۳	دی متیل فنل (۲ و ۶)
۵/۵۳۷۷۲	۶/۴۱۳۴۰	پینن (آلفا)
۲/۸۸۳۶۲	۳/۳۸۰۴۹	تریپینن
۱/۵۷۹۹۷	۱/۵۳۰۱۱	نوسیفرول استات
۱/۰۸۳۰۳	۱/۴۲۳۷۴	تریپینن (گاما)
۱/۰۱۶۱۷	۰/۹۶۷۳۲	لانسول استات
۰/۷۷۱۰۴	۰/۸۸۷۳۷	نورول
۰/۷۷۱۰۴۷	۰/۸۷۴۱۷	متیل اوژنول

جدول ۲. ترکیبات استخراج شده به روش فوق بحرانی با تجزیه سوانگاری گازی.

area%	Height%	ترکیبات
۴۲/۱۱۷۹۳	۳۴/۶۲۸۲۶	سینهال (۸۰۱)
۳۰/۸۳۰۳۲	۳۰/۷۰۱۸۶	کریسانتون
۱۱/۳۸۸۶۹	۱۸/۱۶۶۱۳	کرایزانتول (سیس)
۱۸/۱۵۲۸۳	۱۶/۲۸۰۷۴	ترپینول (آلفا)
۶/۴۸۸۶۷	۶/۰۶۴۹۵	آمورفا (۴ و ۲-۹)
۱۳/۰۲۴۶۲	۱۰/۴۶۶۳۱	دی متیل فنل (۲ و ۶)
۵/۴۳۲۱۴	۴/۱۲۱۳۴	پینن (آلفا)
۵/۴۵۰۰۶	۶/۳۸۹۱۲	تریپینن
۱/۴۵۷۲۸	۲/۸۹۱۹۲	نوسیفرول استات
۲/۰۴۶۹۳	۰/۹۹۰۸۷	تریپینن (گاما)
۱/۲۸۵۶۴	۱/۸۲۸۲۳	لانسول استات
۱/۴۵۶۲۱	۰/۵۶۷۱۳	نورول
۰/۶۹۸۵۱	۱/۶۵۲۱۸	متیل اوژنول

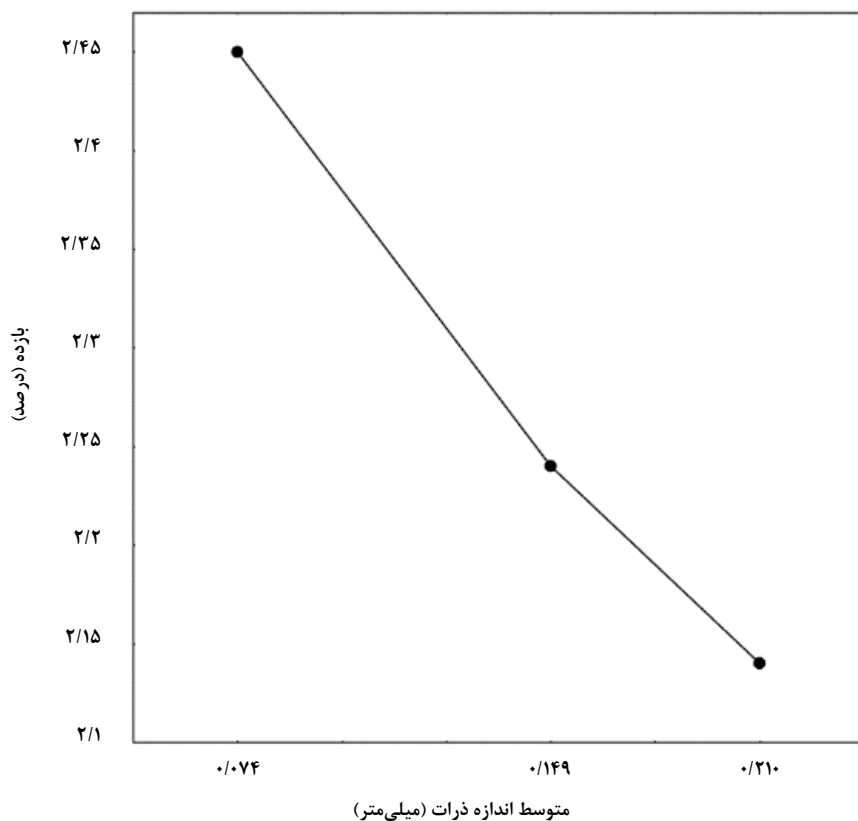
سوانگاری حاصل از عطرمایه استخراج شده به روش سوکسله در شکل (۴) و جدول (۳) آورده شده است. حسینی و همکارانش [۱۸] از سوانگاری عطرمایه کک گریز ترکیب‌های ان دیکین، بتامالین،



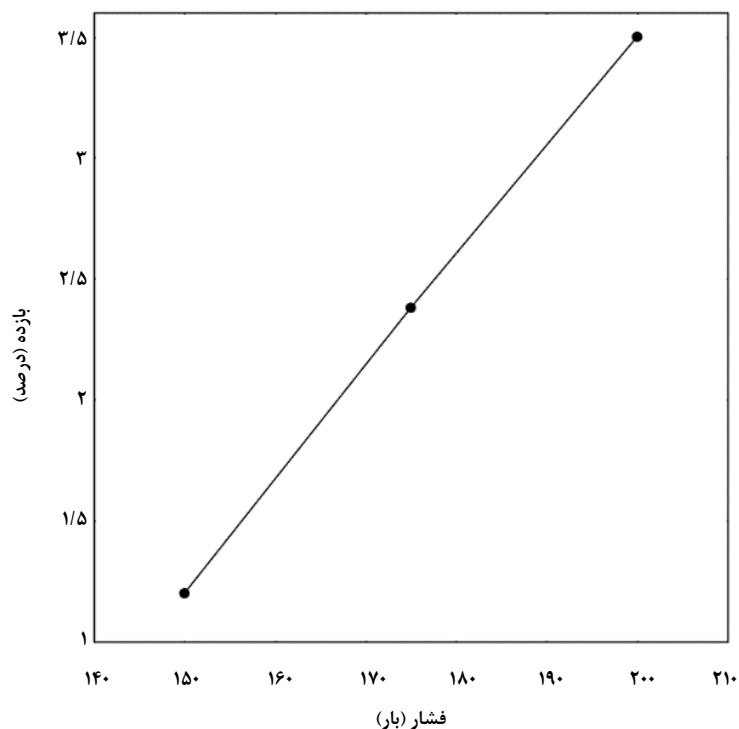
شکل ۴. سوانگاری عطرمایه استخراج شده با سوکسله.

باتوجه به نتایج سوانگاری، ترکیب اصلی گیاه کک‌گریز سینه‌ال، کریسانتون، کریسانتول، ترپینول و دی‌متیل فنل است. میزان بازده استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی برحسب اندازه ذرات در شکل (۵) نمایش داده شده‌است. چنان‌که در شکل پیدا است میزان بازده استخراج با کاهش اندازه ذرات، افزایش می‌یابد. با کاهش اندازه ذرات خام، سطح تماس ذرات و حلال افزایش می‌یابد. از طرفی با خردشدن ذرات، مقداری از عطرمايه از ذرات خارج می‌شود و روغن‌های به‌دام افتاده از سلول‌ها آزاد می‌شوند. روغن آزادشده از ذرات خردشده، سریعتر در حلال حل می‌شود. مقاومت انتقال جرم داخلی با خرد و کوچک‌شدن ذرات کاهش می‌یابد و مسیر نفوذ در جامد کوتاهتر می‌شود. تمام این موارد، افزایش بازده استخراج با کاهش اندازه ذره را توضیح می‌دهد. در بسیاری از پژوهش‌های انجام‌شده در فرایند استخراج با سیال فوق بحرانی این روند مشاهده می‌شود که کاهش اندازه ذرات باعث

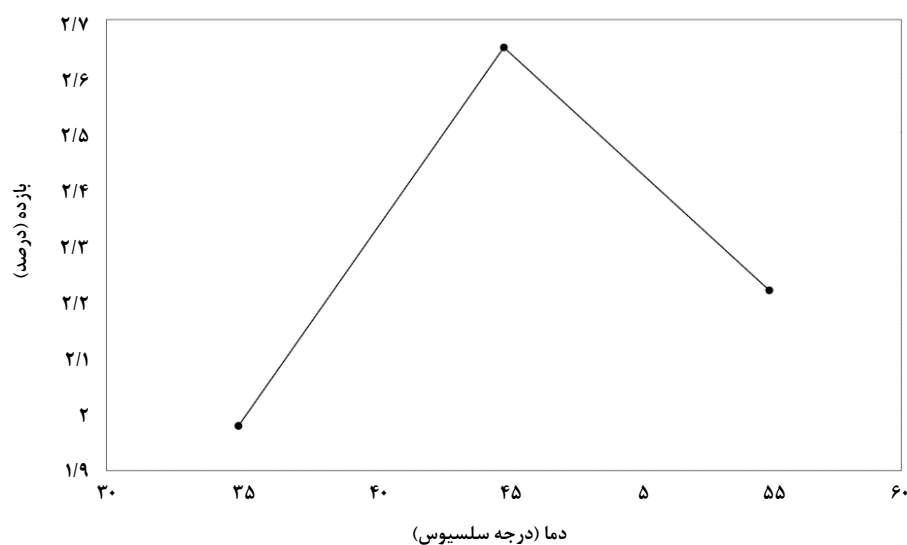
افزایش بازده استخراج می‌شود [۲۲-۲۴]. شکل (۶) بازده استخراج را بر حسب فشار نشان می‌دهد. چنان‌که در شکل (۵) مشخص است، افزایش فشار به‌طور کلی اثر مثبتی روی بازده استخراج دارد. دلیل افزایش بازده استخراج به‌وسیله افزایش فشار، افزایش جرم حجمی سیال است. افزایش فشار باعث افزایش جرم حجمی سیال می‌شود و قدرت حلالیت برای انحلال مواد را افزایش می‌دهد. بنابراین، افزایش فشار سبب افزایش بازده می‌شود [۲۲-۲۵]. چنان‌که در شکل (۵) مشخص است، با افزایش فشار از ۱۵۰ به ۲۰۰ بار بازده به سرعت افزایش می‌یابد. تغییرات بازده استخراج با دما در شکل (۷) نشان داده شده‌است. افزایش دما از ۳۵ به ۴۵ درجه سلسیوس باعث افزایش بازده استخراج شده‌است و سپس کاهش بازده استخراج در افزایش دما از ۴۵ به ۵۵ درجه سلسیوس مشاهده شد.



شکل ۵. تأثیر اندازه ذرات بر میزان بازده استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی از گیاه کک‌گریز.



شکل ۶. میزان بازده استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی از گیاه کک‌گریز بر حسب فشار.



شکل ۷. تأثیر دما بر بازده استخراج با سیال فوق بحرانی از گیاه کک‌گریز.

محرکه فاز سیال افزایش می‌یابد. رقابتی بین حلالیت محلول فرار در دی‌اکسید کربن و فراریت آن به وجود می‌آید. بررسی شکل تغییرات بازده با دما (شکل (۷)) نشان می‌دهد که، وقتی دما از ۳۵ درجه سلسیوس به ۴۵ افزایش می‌یابد باعث افزایش بازدهی می‌شود که به علت غالب بودن اثر فشار بخار اجزا حل شونده

افزایش دما، خواص انتقالی همانند ضریب نفوذ دوتایی، فشار بخار و فراریت عطرمایه مؤثر در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را بهبود می‌دهد. با افزایش دما، فشار بخار و ضریب نفوذ عطرمایه مؤثر حلال افزایش می‌یابد. از طرفی با کاهش دما، قدرت حلالیت و جرم حجمی دی‌اکسید کربن فوق بحرانی بیشتر می‌شود؛ بنابراین، نیروی

- lignans from the seed of *Schisandra chinensis* by supercritical fluid extraction and subsequent separation by supercritical fluid simulated moving bed", *Journal of Supercritical Fluids*, 98: pp. 17-24, (2015).
- [5] Priyanka, Khanam S., "Selection of suitable model for supercritical fluid extraction of carrot seed oil: A parametric study", *LWT*, 119: p. 108815, (2020).
- [6] Ferrentino, G., Giampiccolo, S., Morozova, K., Haman, N., Spilimbergo, S., Scampicchio, M., "Supercritical fluid extraction of oils from apple seed: Process optimization, chemical characterization and comparison with a conventional solvent extraction", *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 64: p. 102428, (2020).
- [7] Da Silva, B. G., Frattini Fileti, A. M., Foglio, M. A., Gois Ruiz, A. L. T., de Tarso Vieira e Rosa, P., "Supercritical carbon dioxide extraction of compounds from *Schinus terbinthifolius* Raddi fruits: Effects of operation condition on global yield, volatile compounds, and antiproliferative activity against human tumor cell lines", *Journal of Supercritical Fluids*, 130: pp. 10-16, (2017).
- [8] Daraee, A., Ghoreishi, S. M., Hedayati, A., "Supercritical CO₂ extraction of chlorogenic acid from sunflower (*Helianthus annuus*) seed kernels: modeling and optimization by response surface methodology", *Journal of Supercritical Fluids*, 144: pp. 19-27, (2019).
- [9] Espinosa-pedro, F. A., Nakajima, V. M., Macedo, G. A., Macedo, J. A., Martinez, J., "Extraction of phenolic compounds from dry and fermented orange pomace using supercritical CO₂ and cosolvents", *Food and Bioprocesses*, 101: pp. 1-10, (2017).
- [10] Pavlic, B., Pezo, L., Maric, B., Tukuljac, L. P., Zekovic, Z., Solarov, M. B., Teslic, N. "Supercritical fluid extraction of raspberry seed oil: Experiments and modeling", *The Journal of Supercritical Fluids*, 157: p. 104678, (2020).
- [11] Salehi, H., Karimi, M., Rezaei, N., Raofie, F., "Extraction of β -Carotene alkaloids and preparation of extract nanoparticles from *Peganum harmala* L. capsules using supercritical fluid technique", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 56: p. 101515, (2020).
- [12] Guedes, A. R., de Souza, A. R. C., Zanoelo, E. F., Corazza, M. L., "Extraction of citronella grass solutes with supercritical CO₂", compressed propane and ethanol as cosolvent: kinetics modeling and total phenolic assessment, *Journal of Supercritical Fluids*, 137: pp. 16-22, (2018).
- [13] Bilgic-Keles, S., Sahin-Yesilcubuk, N., Barla-Demirkoz, A., Karakas, M., "Response surface optimization and modelling for supercritical carbon dioxide extraction of *Enchium Vulgare* seed oil", *Journal of Supercritical Fluids*, 143: pp. 365-369, (2019).

است. اما با افزایش دمای بیشتر از ۴۵ درجه سلسیوس، کاهش بازدهی مشاهده شد. در این جا اثر منفی مربوط به جرم حجمی غالب شده است [۱، ۲۶].

۴. نتیجه گیری کلی

استخراج ترکیب‌های گیاه کک‌گریز با استفاده از سوکسله و دی‌اکسید کربن فوق بحرانی انجام شد. در استخراج با سوکسله از حلال اتانول استفاده شد. ترکیب‌های اصلی گیاه کک‌گریز که از تجزیه سوانگاری جرمی در عطرمایه به دست آمد ماده سینه‌ال، کریسانتون، کریسانتول، تریپینول و دی‌متیل فنل است. میزان بازده استخراج با کاهش اندازه ذرات، افزایش و مقاومت انتقال جرم در ذرات کوچکتر کاهش می‌یابد و به همین دلیل مسیر نفوذ در جامد کوتاهتر و میزان استخراج بیشتر می‌شود. مقدار جرم حجمی حلال با افزایش فشار، افزایش می‌یابد که این باعث افزایش حلالیت دی‌اکسید کربن می‌شود. افزایش فشار به‌طور کلی اثر مثبتی روی بازده استخراج دارد. افزایش دما تا ۴۵ درجه سلسیوس تأثیر مثبتی در بازده استخراج دارد که به علت غالب بودن اثر فشار بخار اجزای حل شونده است. اما با افزایش دمای بیشتر از ۴۵ درجه سلسیوس، کاهش بازدهی مشاهده شد؛ در این جا اثر منفی مربوط به جرم حجمی غالب شده است.

مراجع

- [۱] مسقطی، ش.، قریشی، س. م.، "استخراج فوق بحرانی و آنالیز سینامالدهید موجود در پوست درخت دارچین و بررسی شرایط مؤثر بر آن در مقایسه با سایر روش‌های سنتی"، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۳۶، ۲۰۹-۲۲۰، (۱۳۹۶).
- [2] Esfandiari, N., "Production of micro and nano particles of pharmaceutical by supercritical carbon dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, 100: pp. 129-141, (2015).
- [۳] اسفندیاری، ن.، قریشی، س. م.، "استفاده از سیال فوق بحرانی در استخراج و تولید نانو ذرات"، *انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت* (۱۳۹۴).
- [4] Lin, C. H., Lin, H. W., Wu, J. Y., Houg, J. Y., Wen, H. P., Yang, T. Y., Liang, M. T., "Extraction of

- [14] Karoura, D., Kyrialopoulou, K., Papaefstathiou, G., Spanidi, E., Gardikis, K., Louli, V., Aligiannis, N., Krokida, M., Magovlas, K., "Supercritical CO₂ extraction of *Salvia fruticosa*", *Journal of Supercritical Fluids*, 146: pp. 159-164, (2019).
- [15] نجیمی، ع.؛ شفیع، س.ا.، "اطلس رنگی گیاهان استان قم"، (۱۳۸۸).
- [16] Amirghofran, Z., Zand, F., Javidnia, K., Miri, R., "The Cytotoxic Activity of Various Herbals against Different Tumor Cells: An in Vitro Study", *Iranian Red Crescent Medical Journal*, 12 (3): pp. 260-265, (2010).
- [17] Javadinamin, A., Asgarpanah, J., "Essential Oil Composition of *Francoeuria Undulata* (L.) Lack. Growing Wild in Iran", *TEOP*, 17(5): pp. 875-879, (2014).
- [18] حسینی، م.؛ محمدی، ص.؛ افتخاریان جهرمی، ع.، "القاء واکنش دفاعی پرتقال به کپک آبی (*Penicillium italicum*) با استفاده از اسانس گیاه کک‌گریز (*Francoeuria undulate* Lack (L.)"، تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ایران، (۳)، ۴۳۰-۴۴۲، (۱۳۹۷).
- [19] Aparicio, S., Alcalde, R., Davilla, M. J., Garcia, B., Leal, J. M., "Properties of 1,8-Cineole: A Thermophysical and Theoretical Study", *Journal of Physical Chemistry B*, 111(12): pp. 3167-3177, (2007).
- [20] Honarvar, B., Sajadian, S. A., Khorram, M., Samimi, A., "Mathematical Modeling of Supercritical Fluid Extraction of Oil from Canola and Sesame Seeds", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(1): pp. 159-166, (2013).
- [21] Madaeni, S. S., Koocheki, S., "Application of taguchi method in the optimization of wastewater treatment using spiral-wound reverse osmosis element", *Chemical Engineering Journal*, 119 (1): pp. 37-44, (2006).
- [22] Bensebia, O., Barth, D., Bensebia, B., Dahmani, A., "Supercritical CO₂ extraction of rosemary: Effect of extraction parameters and modeling", *Journal of supercritical fluids*, 49: pp. 161-166, (2009).
- [23] Benito-Roman, O., Rodriguez Perrino, M., Sanz, M. T., Melgusa, R., "Supercritical carbon dioxide extraction of quinoa oil: study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality", *Journal of Supercritical Fluids*, 139: pp. 62-71, (2018).
- [24] Rai, A., Mohanty, B., Bhargava, R., "Supercritical extraction of sunflower oil, A central composite design for extraction variables", *Food Chemistry*, 192: pp. 647-659, (2016).
- [25] Aladic, K., Jarni, K., Barbir, T., Vidovic, S., Vlastic, J., Bilic, M., Jokic, S., "Supercritical CO₂ extraction of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil, *Industrial Corps and Products*", 76: pp. 472-478, (2015).
- [26] Ben Rahal, N., Barba, F., Barth, D., Chevalot, I., "Supercritical CO₂ extraction of oil, fatty acids and flavonolignans from milk thistle seeds: Evaluation of their antioxidant and cytotoxic activities in Caco-2 cells", *Food and Chemical Toxicology*, 83: pp. 275-282, (2015).