

بررسی پارامترهای موثر در استخراج ترانس-آنتول از دانه‌های انیسون

مریم خواجه‌نوری^۱، علی حقیقی اصل^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی شیمی، گاز و پتروشیمی، دانشگاه سمنان

۲. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، گاز و پتروشیمی، دانشگاه سمنان

(تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۲۷، تاریخ پذیرش: ۹۲/۶/۴)

چکیده

در این مطالعه، استخراج اسانس از دانه‌های انیسون با استفاده از آب در دمای زیر بحرانی انجام شد. تاثیر پارامترهای مختلف مانند دما، متوسط اندازه ذرات و شدت جریان، در فشار ثابت ۳۰ بار بر روی بازده استخراج ترانس-آنتول به عنوان ترکیب مهم اسانس بررسی شد. عصاره‌های آبی انیسون با شیوه‌های استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی مایع فشار بالا به ترتیب پیش تغلیظ و آنالیز شدند. بیشترین بازده استخراج با آب در دمای زیر بحرانی دانه‌های انیسون در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس، متوسط اندازه ذرات ۰/۵ میلی متر، شدت جریان ۳ میلی لیتر بر دقیقه و فشار ۳۰ بار بود. استخراج با آب در دمای زیر بحرانی با دو شیوه مرسوم تقطیر و استخراج سوکسله مقایسه شد. این شیوه توانایی بیش‌تری را در استخراج ترکیب عمده ترانس-آنتول (۷/۶۵۰۴ میلی گرم بر گرم نمونه خشک) در مقایسه با شیوه تقطیر (۵/۷۵۰۷) و استخراج سوکسله (۴/۲۴۹۱) داشت.

واژه‌های کلیدی: استخراج، آب در دمای زیر بحرانی، دانه‌های انیسون، ترانس-آنتول

۱- مقدمه

می باشد که ۸۰ تا ۹۰ درصد آن را شامل می شود [۱۶]. اثرات فارما کولوژیکی انیسون بیش تر مربوط به ترانس-آنتول موجود در اسانس آن است که از نظر فرمول شبیه به کاتکول آمین ها (از جمله آدرنالین، نور آدرنالین و دوپامین) است. ترانس-آنتول به عنوان طعم دهنده در صنایع غذایی و دارویی (برای تهیه انواع شیرینی، خمیر دندان و محلول های دهان شویی)، در فرآورده های بهداشتی به خصوص در صابون و خمیر دندان و به عنوان حساس کننده در بی رنگ کردن فیلم های عکاسی رنگی، به عنوان تثبیت کننده در مطالعات میکروسکوپی، به عنوان ضد نفخ در مصارف دارویی، در سنتز انیس آلدئید و تهیه هیدرو آنتول به طریق نیمه سنتزی به کار می رود. هم چنین در کلیه مواردی که انیس بکار می رود مورد استفاده قرار می گیرد [۱۷، ۱۸].

از آن جا که هدف متداول SWE اجتناب از استفاده حلال های آلی است در این مطالعه حتی در آنالیز نتایج این شیوه در آزمایشگاه نیز از کم ترین مقدار حلال آلی استفاده گردید. استخراج با فاز جامد^۳، شیوه ای است که استخراج آنالیت های هدف را با حجم کمی از حلال شستشو امکان پذیر می سازد. پیشرفت سریع و روزافزون دستگاه های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۴ و گسترش کاربرد آن در حیطه های مختلف نظیر شیمی، بیوشیمی، داروسازی، صنایع غذایی، علوم آزمایشگاهی، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی و ... این امکان را می دهد تا از این شیوه برای آنالیز ترکیبات استفاده شود. در این تحقیق برای نخستین بار استخراج با آب در دمای زیر بحرانی اسانس از دانه های انیسون انجام شد. هدف از این تحقیق بررسی سینتیکی پارامترهای تاثیرگذار در روند استخراج ترانس-آنتول بود. نتایج بدست آمده با شیوه های استخراج مرسوم نظیر تقطیر و استخراج سوکسله مقایسه شدند.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

بهترین زمان برداشت دانه های انیسون ماه های مرداد و شهریور می باشد. زمان و محل جمع آوری گیاه مورد نظر شهریورماه ۱۳۸۹ در اصفهان بود و دانه های گیاه تازه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس خشک

در صنعت گیاهان دارویی یکی از اصلی ترین و چالش برانگیزترین عرصه های تولید، بحث کیفیت و میزان طبیعی بودن محصول است. از یکسو پیشرفت بسیار سریع محققان در بکارگیری شیوه های جدید و اندیشه های نو در راستای بهبود کیفیت محصول، نظیر کاهش مصرف حلال های آلی، افزایش انتخاب پذیری استخراج ترکیبات مورد نظر، لزوم پرداختن به نظریه هایی مانند استفاده از امواج ماکروویو [۲، ۱]، فراصوت [۳، ۴] و سیال های فوق بحرانی [۵، ۶] را آشکار می سازد و از سوی دیگر محدودیتهایی مانند استانداردهای زیست محیطی، استفاده از حلال های سبز را پیشنهاد می دهد [۷]. ارزانت ترین، در دسترس ترین و بی خطرترین حلال، آب است.

تغییر ثابت دی الکتریک، کشش سطحی و ویسکوزیته آب تحت تاثیر دما و مقایسه آن با مخلوط حلال های متانول-آب و استونیتریل-آب در شکل (۱) نشان داده شده است [۸]. قطبیت آب با ثابت دی الکتریک آن که تابع دماست در نظر گرفته می شود. همان طور که در شکل (۱) نشان داده می شود، ثابت دی الکتریک آب از ۷۹ در ۲۵ درجه سلسیوس به ۲۷ در ۲۵۰ درجه سلسیوس و ۱۰۰ بار می رسد. همین کاهش در ثابت دی الکتریک می تواند با مخلوط متانول یا استونیتریل با آب در شرایط محیط بدست آید. مشابه همین رفتار، کاهش کشش سطحی و ویسکوزیته با افزایش دما دیده می شود. بنابراین افزایش دما، رفتار آب را مانند مخلوط حلال های آلی متانول یا استونیتریل با آب کرده است که می تواند دامنه وسیعی از ترکیبات را در این محدوده دمایی حل کند. در سال های اخیر، استخراج با آب در دمای زیر بحرانی^۱ مورد توجه زیادی قرار گرفته و محققان به بررسی، تجزیه و تحلیل این شیوه پرداخته و آن را به عنوان شیوه کارآمد در استخراج ترکیبات موثره از گیاهان دارویی معرفی کرده اند [۹-۱۳].

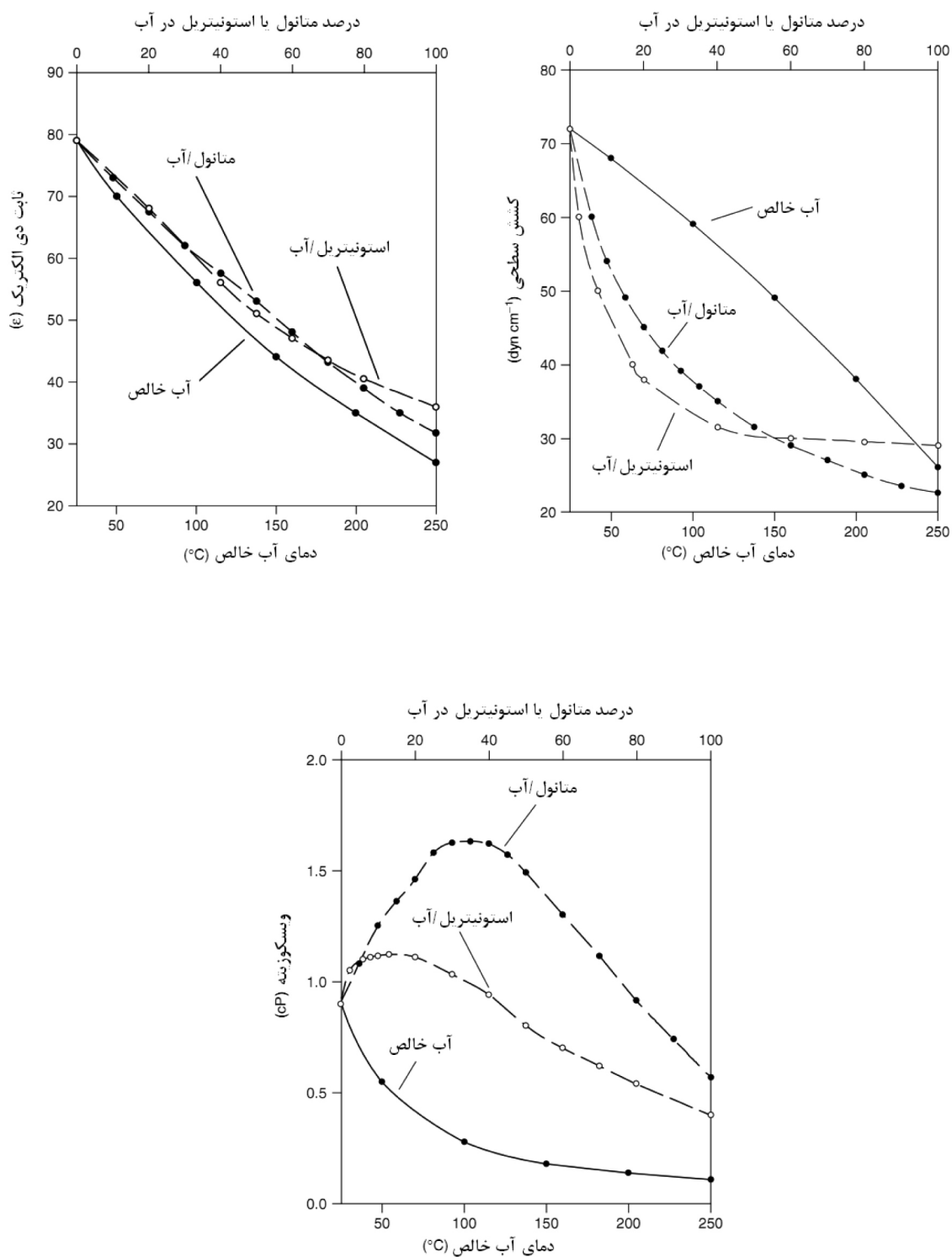
انیسون (*Pimpinella anisum*) گیاهیست علفی و یک ساله که به تیره چتریان تعلق دارد. این گیاه شیرین، گرم کننده و محرک است که باعث بهبود دستگاه گوارش شده، برای کبد و دستگاه گردش خون مفید است و دارای خاصیت ضد سرفه و اثرات استروژنیک است [۱۴، ۱۵]. مهم ترین ماده تشکیل دهنده اسانس انیسون، ترانس-آنتول^۲

3. Solid Phase Extraction (SPE)

4. High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

1. Subcritical Water Extraction (SWE)

2. trans anethole



شکل (۱) تغییرات ثابت دی‌الکتریک، کشش سطحی و ویسکوزیته آب در دمای زیر بحرانی با دما و درصد منانول یا استونیتریل در آب [۸].



شده و سپس در کیسه‌های پلی اتیلنی تا زمان استخراج در دمای ۶- درجه سلسیوس نگهداری شدند. دانه‌ها به صورت خشک شده از شرکت باریچ اسانس کاشان تهیه شد. میانگین درصد رطوبت (وزن/وزن) دانه‌های انیسون ۷٪ بود. ترکیب خالص ترانس آنتول (شرکت مرک، آلمان، خلوص HPLC ۹۹/۹٪) به عنوان استاندارد خارجی و آب، متانول، استونیتریل، اتیل استات و هگزان (شرکت مرک، آلمان، خلوص بیش‌تر از ۹۹٪) به عنوان حلال شویشی استفاده شدند. آب مقطر بدون گاز خالص شده توسط واحد یون زدایی میلی-کیو (شرکت میلی پور، آمریکا) به عنوان عامل استخراج کننده استفاده شد. فیلترهای سرسورنگی پلی تترا فلور اتیلن^۱ (مناسب برای فازهای آلی و آبی) (شرکت میلی پور، آمریکا، ۰/۴۵ میکرومتر)، کارتریج‌های تجاری C₁₈ (شرکت ماچ ری-ناگل، آلمان، سرنگ ۵۰۰ میلی گرم بر ۳ میلی لیتر) به ترتیب برای فیلتر کردن نمونه‌های تزریقی به HPLC و پیش تغلیظ عصاره‌های SWE قبل از HPLC استفاده شدند.

کلونجر قرار گرفته و با ۱۰۰۰ میلی لیتر آب به مدت ۳ ساعت استخراج شدند [۱۹]. در این روش بازده استخراج بر مبنای وزن خشک گیاه برای انیسون (وزنی/وزنی) ۲/۱۱٪ بود.

۲-۳- استخراج سوکسله

استخراج سوکسله با شیوه‌های استاندارد به مدت ۳/۵ ساعت با ۱۵ گرم گیاه خرد شده و ۲۰۰ میلی لیتر هگزان انجام شد. اسانس استخراج شده با استفاده از ۲ بار شستشو با هگزان به ظرف حجمی ۵۰ میلی لیتر منتقل شد [۲۰]. مقدار اسانس بعد از جداسازی حلال استخراج به دست آمد. بازده استخراج (وزن/وزن) ۲/۴۵٪ بر مبنای وزن خشک گیاه بود.

۲-۴- سیستم استخراج با آب در دمای زیر بحرانی

در حال حاضر تجهیزات تجاری برای استخراج با آب در دمای زیر بحرانی وجود ندارد ولی این تجهیزات به راحتی در آزمایشگاه قابل ساخت است. استخراج با آب در دمای زیر بحرانی به شیوه‌های پیوسته یا ناپیوسته قابل انجام است که اغلب شیوه پیوسته با جهت جریان بالا به پایین انتخاب می‌شود. قبلاً استخراج آویشن شیرازی

۲-۲- تقطیر آبی

یکصد گرم دانه‌های آسیاب شده انیسون در مخزن استخراج کننده

1. PTFE



شکل (۲) دستگاه استخراج با آب در دمای زیر بحرانی.

حفاظت از پمپ HPLC و شیر تنظیم کننده فشار استفاده شد. تنظیم و کنترل فشار تا حد ۳۵ بار در دستگاه توسط یک عدد رگلاتور از نوع شیر تنظیم کننده فشار معکوس از جنس استیل ضد زنگ ۳۱۶ صورت گرفت.

۲-۵- استخراج با فاز جامد عصاره آبی انیسون

در این شیوه، ابتدا بستر کارتریج C₁₈ با ۴ میلی لیتر متانول و بعد با ۴ میلی لیتر آب به ترتیب به عنوان مراحل آماده سازی و تعادلی کارتریج، شستشو داده شد. سپس نمونه با سرعت ۲ میلی لیتر بر دقیقه روی بستر بارگذاری شد و بستر با ۴ میلی لیتر آب شستشو داده شد. در تمامی مراحل استفاده از حلال و بارگذاری نمونه توجه به این نکته شد که سطح بستر خالی از حلال و یا عصاره نشود. در ادامه بستر برای مدت ۵ دقیقه در شرایط خلاء و ۵ دقیقه با گاز نیتروژن خشک شد. بعد از عمل خشک کردن، بستر جامد با ۴ میلی لیتر حلال شویشی اتیل استات-هگزان (۹:۱) شسته شد [۲۲]. نمونه مورد نظر جمع آوری شد و با عبور گاز نیتروژن تغلیظ و به حجم ۰/۵ میلی لیتر رسید و بعد تا زمان فرارسیدن تزریق در ۱ میلی لیتر استونیتریل نگه داری شد.

۲-۶- شیوه آنالیز با HPLC اسانس انیسون

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (شرکت کاناور، آلمان) شامل پمپ ۱۰۰۰ کاناور، آشکار کننده UV ۲۵۰۰، شیر تزریق رئوداین (لوپ نمونه ۲۰ میکرومتر) می‌باشد. ستون HPLC، Eurospher 100-5، C₁₈ (ستون ۴ میلی متر × ۱۲۰ میلی متر از شرکت کاناور آلمان) است. نوع کروماتوگرافی با توجه به نوع ترکیبات، کروماتوگرافی فاز معکوس انتخاب شد. شیوه آنالیز HPLC به صورت زیر بود: از ۰ تا ۶ دقیقه از سیستم شویشی (استونیتریل/آب) ۷۰:۳۰، در فاصله زمانی ۱ دقیقه تغییر سیستم شویشی به (آب/متانول) ۸۰:۲۰ و شویش به مدت ۷ دقیقه، سپس تغییر شویش به (استونیتریل/آب) ۳۰:۷۰ در مدت ۱ دقیقه و کاهش شویش با ۲۰٪ در دقیقه. ترکیب ترانس-آنتول در زمان ۱۱/۵۸ ثانیه در طول موج بیشینه ($\lambda_{max}=266$) از ستون خارج شد. نتایج با استفاده از سطح زیر پیک و منحنی کالیبراسیون خارجی ($R^2=0/993$) کمی سازی شدند.

با نسل اول این دستگاه (پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران) انجام شد [۲۱]. پس از انجام مطالعات لازم، بهبودهایی در نسل اول دستگاه داده شد از جمله: تنظیم دقیق‌تر شدت جریان، دما و فشار، طراحی متفاوت استخراج کننده، استفاده از تانک‌های خوراک متفاوت برای آب، حلال آلی و مخلوط آنها و استفاده از پمپ جانبی برای شستشوی بهتر دستگاه. در شکل (۲) نسل دوم این دستگاه استخراج با آب در دمای زیر بحرانی نشان داده شده است.

دستگاه استخراج با آب در دمای زیر بحرانی شامل دو مخزن شیشه‌ای و مدرج برای خوراک آب دیونیزه و حلال آلی می‌باشد. آب دیونیزه در مخزن ۱-۷ به مدت ۲ ساعت با کپسول گاز نیتروژن برای حذف اکسیژن حل شده در آب پاکسازی شد. پمپ فشار قوی (P-۱) از نوع HPLC برای تأمین فشار و انتقال آب به داخل سیستم در دبی‌های جریان مورد نظر استفاده شده است. خروجی پمپ می‌تواند در سرعت‌های جریان مورد نیاز با استفاده از بورت تعبیه شده در ورودی خط لوله با دقت $\pm 0/1$ میلی لیتر بررسی شود. مارپیچ پیش گرمایش، ظرف استخراج کننده و سه شیر سوزنی در آون حاوی فنی که برای کار کردن در دماهای بالا تا ۲۰۰ درجه سلسیوس طراحی شده قرار گرفته‌اند. مارپیچ پیش گرمایش از جنس لوله استیل ضد زنگ ۳۱۶ با طول ۳ متر برای پیش گرم کردن آب استفاده شده است. استخراج کننده شامل محفظه استخراج استوانه‌ای استیل ضد زنگ (۱۲ میلی متر قطر داخلی × ۱۲۰ میلی متر) است. دو شیر سوزنی روی خط ورود و خروج استخراج کننده نصب شده‌اند و یک شیر سوزنی به عنوان خط کنار گذر استفاده شده است. فشار و دما در قبل و بعد از ظرف استخراج قابل اندازه‌گیری است.

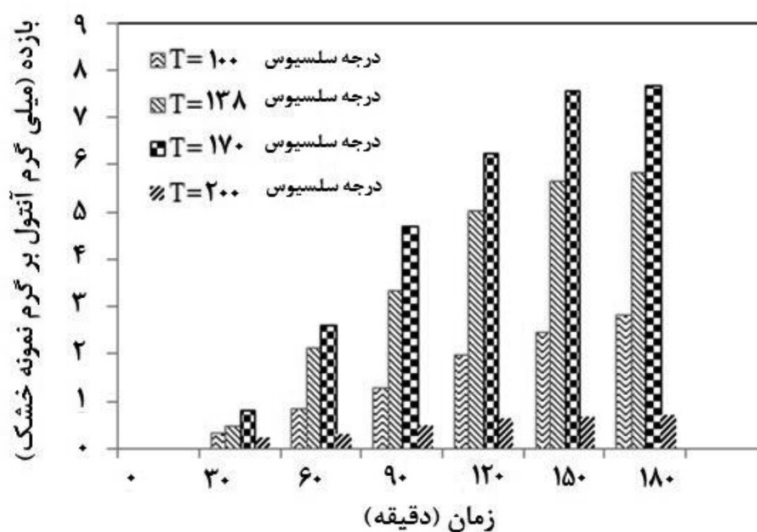
برای جلوگیری از اتلاف حرارتی اسانس داغ خروجی از آون، مبدل حرارتی دو لوله‌ای (اندازه لوله ۴۵/۷۲ میلی متر قطر خارجی × ۳۰/۴۸ میلی متر قطر داخلی، مساحت سطح انتقال حرارت ۷۵ سانتی متر مربع) بکار گرفته شده که با آب شهری با دمای ۱۵ درجه سلسیوس و دبی جریان ۳ لیتر بر دقیقه سرد می‌شود تا عصاره خروجی از آن را تا دمای ۲۰ درجه سلسیوس سرد کند. محصول خروجی وارد شیشه جمع آوری نمونه می‌شود. یک عدد میکرو فیلتر ۱۴۰ میکرومتر (استیل ضد زنگ ۳۱۶، شرکت ناپرو، آمریکا) برای

۳- نتایج و بحث

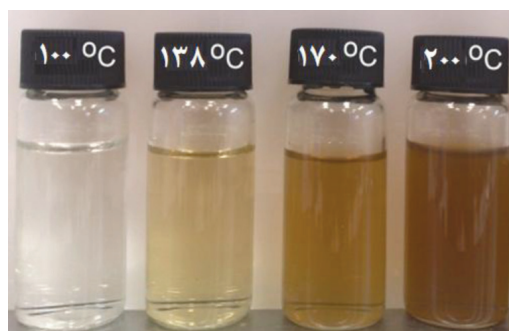
در استخراج با آب در دمای زیر بحرانی، تقطیر و استخراج سوکسله مشاهده شد که ترکیب ترانس-آنتول ترکیب عمده (۹۰-۸۰٪) است. بر اساس تحقیقات انجام شده، در بین پارامترهای موثر، فشار کم‌ترین اهمیت را دارد [۲۴،۲۳]، لذا فشار ۳۰ بار طبق مطالعات قبلی برای همه آزمایش‌ها در نظر گرفته شد تا تنها از حالت مایع بودن آب اطمینان حاصل گردد [۲۵]. با استفاده از شیوه تک متغیره، اثر پارامترهای مختلف دما (۲۰۰-۱۰۰ درجه سلسیوس)، متوسط اندازه ذرات (۱-۰/۲۵ میلی متر) و شدت جریان (۵-۰/۵ میلی لیتر بر دقیقه) بررسی شدند. بازده ترانس-آنتول بر حسب میلی گرم ترکیب به مقدار خشک گیاه در نظر گرفته شد.

۳-۱- بررسی اثر دما

بازده ترکیب ترانس-آنتول در دماهای مختلف برای توزیع اندازه ذرات، دبی جریان، فشار و زمان استخراج به ترتیب ۰/۵ میلی متر، ۳ میلی لیتر بر دقیقه، ۳۰ بار و ۱۸۰ دقیقه در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۳) دیده می‌شود بازده ترانس-آنتول استخراج شده به طور معمول با افزایش دما تا ۱۷۰ درجه سلسیوس افزایش و در ۲۰۰ درجه سلسیوس مقدار آن کاهش می‌یابد. در ضمن بوی سوختگی در این دما در سیستم تولید شد که ممکن است در نتیجه تخریب بعضی از اجزاء حساس به دما در دمای بالا باشد که این عقیده در مطالعات دیگران در استخراج با آب در دمای زیر بحرانی نیز دیده می‌شود [۲۷،۲۶]. البته علاوه بر بو، رنگ عصاره نیز تغییر می‌کند.



شکل (۳) اثر دما روی بازده ترانس-آنتول. در شرایط عملیاتی: دبی ۳ میلی لیتر بر دقیقه، متوسط اندازه ذرات ۰/۵ میلی متر، فشار ۳۰ بار و زمان استخراج ۱۸۰ دقیقه.

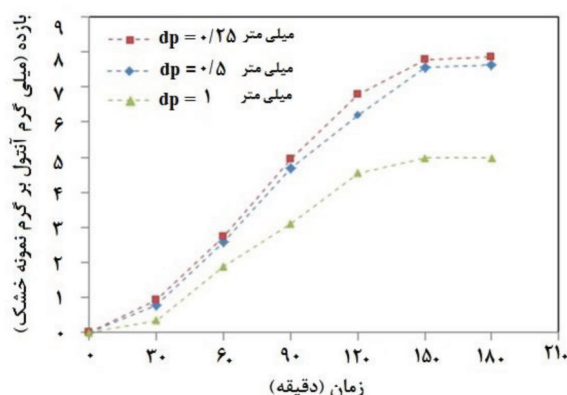


شکل (۴) تغییر رنگ عصاره‌های استخراج با آب در دمای زیر بحرانی با افزایش دما.

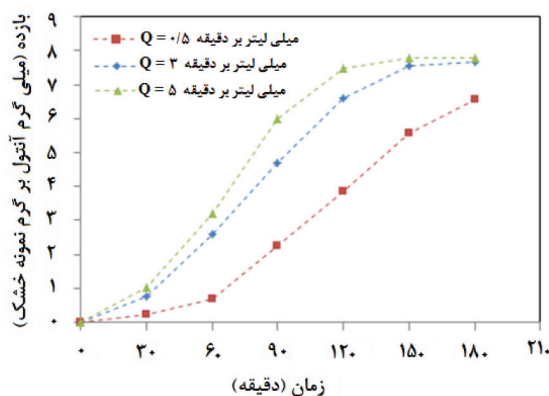
شکل (۴) تغییر رنگ عصاره‌ها در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. از آنجا که ترانس-آنتول ترکیب نسبتاً بی‌رنگی است تغییر رنگ ناشی از تخریب ترکیبات، استخراج ترکیبات سنگین‌تر و رنگ دانه‌ها می‌باشد. بنابراین بازه دمایی ۲۰۰-۱۷۰ درجه سلسیوس را می‌توان بازه بحرانی ترکیب ترانس-آنتول نامید به دلیل آن که دمای بحرانی اسانس (دمایی که در آن تخریب انجام می‌شود) در این بازه قرار دارد.

۳-۲- بررسی اثر متوسط اندازه ذرات

اثر متوسط اندازه ذرات روی ترکیب عمده در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس، شدت جریان ۳ میلی لیتر بر دقیقه، فشار ۳۰ بار و زمان استخراج ۱۸۰ دقیقه در شکل (۵) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۵) دیده می‌شود به طور کلی، هر چقدر اندازه ذرات ریزتر باشد به دلیل انتقال جرم بهتر ترکیبات به سطح ذرات، مقدار کل



شکل (۵) اثر متوسط اندازه ذرات روی بازده ترانس-آنتول. در شرایط عملیاتی: دما ۱۷۰ درجه سلسیوس، دبی ۳ میلی لیتر بر دقیقه، فشار ۳۰ بار و زمان استخراج ۱۸۰ دقیقه.



شکل (۶) اثر دبی جریان آب روی بازده ترانس-آنتول، در شرایط عملیاتی: دما $C^{\circ} 170$ ، متوسط اندازه ذرات ۰/۵ میلی متر، فشار ۳۰ بار و زمان استخراج ۱۸۰ دقیقه.

۳-۴- مقایسه استخراج با آب در دمای زیر بحرانی و روش‌های

مرسوم

در جدول (۱) مقدار ترانس-آنتول اسانس انیسون با استخراج با آب در دمای زیر بحرانی، تقطیر آبی و استخراج سوکسله نشان داده شده است. مقدار استخراج با آب در دمای زیر بحرانی، تقطیر آبی و استخراج سوکسله ترانس-آنتول به ترتیب ۷/۵۶۵۹، ۵/۷۵۰۷ و ۴/۲۴۹۱ میلی‌گرم بر گرم نمونه خشک بود. بنابراین SWE بیش‌ترین و سوکسله کم‌ترین مقدار بازده را داشتند.

نتیجه جالب این است که مقدار ترانس-آنتول (ترکیب اکسیژن‌دار با ارزش) در روش SWE به طور قابل ملاحظه‌ای بیش‌تر از تقطیر آبی و سوکسله است. نگاهی کوتاه به مکانیزم‌های استخراج اسانس تفاوت‌ها را نشان خواهد داد. مکانیزم تقطیر آبی غیر مشابه با مکانیزم استخراج است (اساساً تقطیر است)، گرچه SWE و استخراج سوکسله جداسازی و یا قابلیت حل اسانس در حلال است (فرآیند استخراج). چون هگزان حلالی غیر قطبی است، ترکیبات غیر اکسیژن‌دار در مقایسه با آب در دمای زیر بحرانی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر ترکیبات غیر اکسیژن‌دار، فشار بخار کم‌تری را نسبت به ترکیبات اکسیژن‌دار نشان داده و از این جهت، محتوایشان در عصاره تقطیر آبی زیاد می‌شود و در نتیجه درصد ترکیبات اکسیژن‌دار در اسانس کمتر می‌شود. آب در دمای زیر بحرانی حلالی قطبی بوده و

در شکل (۶) نشان داده شده است. دبی جریان آب در محدوده ۵-۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه بررسی شد. همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار ترانس-آنتول استخراج شده در دبی جریان‌های بالا خیلی بیش‌تر است. به نظر می‌آید که انتقال جرم اسانس از سطح فاز جامد به فاز آب بیش‌تر فرآیند استخراج را کنترل می‌کند. افزایش دبی جریان باعث افزایش سرعت سطحی و به دنبال آن انتقال جرم سریع‌تر می‌شود [۲۸]. مهم‌ترین ضرر بکارگیری دبی جریان آب بالاتر افزایش دادن حجم و غلظت کم‌تر عصاره نهایی است. بنابراین مقدار استفاده از حلال آلی پنتان که قیمت بالایی دارد و سمی است بیش‌تر می‌شود و زمان استخراج طولانی‌تر می‌شود. در عمل، بهترین دبی جریان باید با در نظر گرفتن دو عامل مهم زمان استخراج و تغلیظ سازی عصاره نهایی انتخاب شود. واضح است که زمان استخراج کم‌تر و عصاره غلیظ‌تر مطلوب‌تر است. بنابراین برای جلوگیری از سرعت استخراج کندتر و زمان استخراج طولانی‌تر (در دبی جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه) و مقدار زیاد رقیق عصاره نهایی (در دبی جریان ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه)، دبی جریان ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه به عنوان مقدار بهینه برای استخراج اسانس دانه‌های انیسون در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس، اندازه ذرات ۰/۵ میلی‌متر، فشار ۳۰ بار و زمان استخراج ۱۸۰ دقیقه انتخاب شد. در ۱۵۰ دقیقه حدود ۹۸-۹۰٪ استخراج انجام شده است.

جدول (۱) مقایسه مقدار ترانس-آنتول (میلی‌گرم بر گرم نمونه خشک) اسانس انیسون با استخراج با آب

در دمای زیر بحرانی، تقطیر آبی و سوکسله.

ترکیب	استخراج با آب در دمای بحرانی*	تقطیر آبی**	استخراج سوکسله***
ترانس-آنتول	۷/۶۵۰۴	۵/۷۵۰۷	۴/۲۴۹۱
* نمونه ۰/۵ گرم انیسون، متوسط اندازه ذرات ۰/۵ میلی‌متر، دبی ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه، دما ۱۷۰ درجه سلسیوس، زمان استخراج ۱۵۰ دقیقه			
** زمان استخراج = ۱۸۰ دقیقه			
*** زمان استخراج = ۳۶۰ دقیقه			

شیوه متداول تقطیر آبی و سوکسله مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهند که SWE شیوه سریع و موثر برای استخراج انتخابی ترکیبات اکسیژن دار با ارزش است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه سمنان، به خاطر حمایت‌های مالی و معنوی برای ساخت دستگاه استخراج با روش حلال‌های در دمای زیر بحرانی که این آزمایش‌ها توسط آن انجام شده سپاسگزاری نمایند.

در نتیجه مقدار ترکیبات اکسیژن دار استخراج شده با SWE خیلی بیش تر است. روش SWE سریعتر از شیوه‌های مرسوم بود. استخراج ترکیبات عمده در این شیوه بعد از ۱۵۰ دقیقه تقریباً کامل شد. در حالی که در تقطیر آبی و سوکسله به ترتیب ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه زمان برای استخراج نیاز بود.

۴- نتیجه گیری

فرآیند استخراج با آب دمای زیر بحرانی بطور موفقیت آمیزی برای استخراج اسانس دانه های انیسون بکار گرفته شد. این شیوه با دو

منابع

- tion, *J. of Chromatography A*, 1250, 34-48.
- [7] Luque de Castro, M.D., Jimenez-Carmona, M.M., Fernandez-Perez, V. (1999) Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. *Trends in analytical chemistry*, 18(11), 708-716.
- [8] Yang, Y., Belghazi, M., Lagadec, A., Miller, D.J., Hawthorne, S.B. (1998) Elution of Organic Solutes from Different Polarity Sorbents Using Subcritical Water. *J. Chromatogr., A*, 810, 149-159.
- [۹] خواجه نوری، م؛ حقیقی اصل، ع؛ هرمزی، ف. (۱۳۸۶) بررسی کاربردهای آب فوق داغ. مجله علمی ترویجی مهندسی شیمی ایران، شماره ۳۳، ص ۱۰-۱۷.
- [۱۰] عبداللهی گوار، آ؛ گودرزنیاء، ی. (۱۳۸۷) استخراج با آب فوق داغ و کاربرد آن در استخراج ترکیبات مفید از گیاهان. مجله علمی ترویجی مهندسی شیمی ایران، شماره ۳۷، ص ۴۷-۶۳.
- [11] Teo, C.C., Tan, S.N., Yong, J.W.H., Hew, C.S., Ong, E.S. (2010) Pressurized hot water extraction (PHWE). *J. of Chromatography A*, 1217, 2484-2494.
- [12] Mustafa, A., Turner, C. (2010) Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. *Analytica Chimica Acta*, 703, 8-18.
- [13] Carr, A.G., Mammucari, R., Foster, N.R. (2011) A review of subcritical water as a solvent and its utilisation, *J. of Chromatography A*, 1250, 34-48.
- [1] Gujara, J.G., Wagha, S.J., Gaikar, V.G. (2010) Experimental and modeling studies on microwave-assisted extraction of thymol from seeds of *Trachyspermum ammi* (TA). *Separation and Purification Technology*, 70, 257-264.
- [2] Li, Y., Skouromounis, G.K., Elsey, G.M., Taylor, D.K. (2011) Microwave-assistance provides very rapid and efficient extraction of grape seed polyphenols. *Food Chemistry*, 129, 570-576.
- [3] Shirsath, S.R., Sonawane, S.H., Gogate, P.R. (2012) Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations-A review of current status. *Chemical Engineering and Processing*, 53, 10-23.
- [4] Adam, F., Abert-Vian, M., Peltier, G., Chemat, F. (2012) Solvent-free ultrasound-assisted extraction of lipids from fresh microalgae cells: A green, clean and scalable process. *Bioresource Technology*, 114, 457-465.
- [5] Ansari, K., Goodarznia, I. (2012) Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from spearmint (*Mentha spicata* L.) leaves by using Taguchi methodology. *J. of Supercritical Fluids*, 67, 123-130.
- [6] Fornari, T., Vicente, G., Viquez, E., Garcia-Risco, M.R., Reglero, G. (2012) Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extrac-

- ized hot water extraction of bioactive or marker components in botanical and medicinal plant materials. *J. Chromatogr., A*, 1112, 92-102.
- [24] Khajenoori, M., Haghghi Asl, A., Noori-Bidgoli, H. (2013) Subcritical Water Extraction of Essential Oils from *Matricaria Chamomilla* L.", IJE TRANSACTIONS B: Applications, Vol. 26, No. 5, pp. 489-494.
- [25] Khajenoori, M., Haghghi Asl, A., Eikani, M.H. (2013) Optimization of subcritical water extraction of essential oil from *Pimpinella anisum* seeds, *In Press*.
- [26] Teo, C.C., Tan, S.N., Yong, J.W.H., Hew, C.S., Ong, E.S. (2008) Evaluation of the extraction efficiency of thermally labile bioactive compounds in *Gastrodia elata* Blume by pressurized hot water extraction and microwave-assisted extraction. *J. of Chromatography A*, 1182, 34-40.
- [27] Mukhopadhyay, M., Panja, P. (2008) A novel process for extraction of natural sweetener from licorice (*Glycyrrhiza glabra*) roots. *Sep. Purif. Technol.* 63, 539-545.
- [28] Eikani, M.H., Golmohammad, F., Roshanzamir, S., Mirza, M. (2007) Extraction of volatile oil from cummin (*Cuminum cyminum* L.) with superheated water, *J. Food Process Eng.*, 30(2), 255-266.
- [29] Kubatova, A., Jansen, B., Vaudoisot, J.F., Hawthorne S.B. (2002) 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, *J. of Chromatography A*, 975(1), 175-188.
- tion for the processing of hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering J.*, 172, 1-17.
- [14] Atesh, D.A., Erdogru, O.T. (2003) Antimicrobial activities of various medicinal and commercial plant extracts. *Turk. J. Biol.*, 27, 157-162.
- [15] Bown, D. (1995) The royal horticultural society encyclopedia of herbs and their uses. *Dorling Kindersley Ltd.* London, pp. 424-426.
- [۱۶] آیینہ چی، ی. (۱۳۷۰) مفردات پزشکی و گیاهان دارویی. چاپ دوم، انتشارات دانشگاه تهران، ص ۶۵-۷۱.
- [17] Besharati-Seidani, A., Jabbari, A., Yamini, Y. (2005) Headspace solvent microextraction: a very rapid method for identification of volatile components of Iranian *Pimpinella anisum* seed. *Analytica Chimica Acta*, 530, 155-161.
- [18] Romdhane, M., Tizaoui, C. (2005) The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 759-766.
- [19] British Pharmacopoeia (1999) Appendix XI D. in British Pharmacopoeia. 3rd ed., Department of Health, London, UK, Vol. 3, pp. 190-192.
- [20] Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R. (1989) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th ed., Prentice Hall, New York, pp. 164-165.
- [21] Khajenoori, M., Haghghi Asl, A., Hormozi, F., Eikani, M.H., Noori Bidgoli, H. (2009) Subcritical Water Extraction of *Zataria Multiflora* Boiss., *J. of Food Process Engineerin*, 32, 804-816.
- [22] Ozel, M.Z., Gogus, F., Lewis, A.C. (2006) Comparison of direct thermal desorption with water distillation and superheated water extraction for the analysis of volatile components of *Rosa damascena* Mill, using GC×GC-TOF/MS. *Analytica Chimica Acta*, 566, 172-177.
- [23] Ong, E.S., Cheong, J.S.H., Goh, D. (2006) Pressur-