



فناوری سبز سیال فوق‌بحرانی در آنالیز ترکیبات معطر و زیست‌فعال گیاهان: از تئوری تا کاربردهای نوین

لیلا حیدری^{۱*}، لیلا بگ‌زاده^۲، آفرین امیری^۳، آذر توحیدلو^۴

۱- مدرس و مدیر دپارتمان مهندسی صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و

صنعتی آذین خودرو، Leilaheidary6867@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی فناوری صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت

تولیدی و صنعتی آذین خودرو، lylabagzadho@gmail.com

۳- دانشجوی کارشناسی مهندسی فناوری صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت

تولیدی و صنعتی آذین خودرو، afarin.amiri1366@gmail.com

۴- دانشجوی کارشناسی مهندسی فناوری صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه جامع علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت

تولیدی و صنعتی آذین خودرو، Azar29tohidloo@gmail.com

چکیده

استفاده از سیالات فوق‌بحرانی، به‌ویژه دی‌اکسید کربن، در استخراج ترکیبات فرّار گیاهی طی دو دهه اخیر به‌دلیل مزایای مورد انتظار این فرایند، به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. استخراج با سیال فوق‌بحرانی (SFE) روشی سریع، گزینشی و مناسب برای آماده‌سازی نمونه پیش از تحلیل ترکیبات موجود در محصولات فرّار حاصل از ماتریس‌های گیاهی است. افزون بر این، SFE یک تکنیک ساده، کم‌هزینه، سریع، کارآمد و تقریباً بدون حلال برای پیش‌تیمار نمونه به شمار می‌رود. این مقاله مروری، بحثی به‌روز و تفصیلی درباره پیشرفت‌ها، شیوه‌ها و کاربردهای SFE در جداسازی اسانس‌ها از ماتریس‌های گیاهی ارائه می‌کند. SFE معمولاً با استفاده از دی‌اکسید کربن خالص یا اصلاح‌شده انجام می‌شود؛ عاملی که جمع‌آوری برون‌خطی عصاره‌ها و نیز اتصال درون‌خطی با سایر روش‌های تحلیلی مانند کروماتوگرافی گازی، مایع و کروماتوگرافی سیال فوق‌بحرانی را تسهیل می‌کند. در این مرور نشان داده شده است که عوامل متعددی بر بازده استخراج اثر می‌گذارند؛ از جمله حلالیت ماده حل‌شونده در سیال، نفوذ درون ماتریس و فرایند جمع‌آوری. در پایان نیز SFE از نظر گزینش‌پذیری، سرعت، پاکیزگی و امکان دستکاری ترکیب عصاره با روش‌های متداول استخراج مقایسه شده است.

کلیدواژه‌ها: استخراج با سیال فوق‌بحرانی، اسانس‌ها، آنتی‌اکسیدان، ترپن‌ها، ترکیبات فرّار

۱. مقدمه

اسانس‌ها بخش کوچکی از ترکیب کلی گیاه را تشکیل می‌دهند، اما همان ویژگی‌های شاخصی را ایجاد می‌کنند که باعث استفاده از گیاهان معطر در صنایع دارویی، غذایی و عطرسازی می‌شود. اسانس‌ها دارای ترکیب پیچیده‌ای هستند و از

چند ده تا چند صد جزء تشکیل شده‌اند؛ به‌ویژه هیدروکربن‌ها (ترپن‌ها و سزکوئی‌ترپن‌ها) و ترکیبات اکسیژن‌دار مانند الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، اسیدها، فنول‌ها، اکسیدها، لاکتون‌ها، استال‌ها، اترها و استرها. هم ترکیبات هیدروکربنی و هم ترکیبات اکسیژن‌دار در ایجاد بو و طعم ویژه نقش دارند. نسبت ترکیبات منفرد در ترکیب روغن ممکن است از مقادیر ناچیز تا بیش از ۹۰ درصد متغیر باشد؛ برای مثال δ -لیمونن در روغن پرتقال. عطر یک روغن نتیجه ترکیب رایحه همه اجزای آن است. اجزای موجود در مقادیر جزئی نیز اهمیت زیادی دارند، زیرا بوی طبیعی و اختصاصی روغن را ایجاد می‌کنند. از این‌رو، مهم است که طی استخراج اسانس از گیاه، نسبت طبیعی اجزا حفظ شود.

به‌طور سنتی، تقطیر با بخار برای بازیابی اسانس‌ها از مواد گیاهی به کار می‌رفته است. یکی از معایب روش‌های هیدرودیستیلیسیون آن است که اسانس‌ها ممکن است دچار تغییرات شیمیایی شوند و ترکیبات حساس به حرارت نیز به‌آسانی تخریب گردند. بنابراین کیفیت عصاره‌های اسانسی به‌شدت کاهش می‌یابد. در سال‌های اخیر، استخراج اجزای اسانس با استفاده از حلال‌ها در فشار بالا یا سیالات فوق بحرانی توجه زیادی را به خود جلب کرده است؛ به‌ویژه در صنایع غذایی، دارویی و آرایشی، زیرا این روش می‌تواند جایگزینی برای فرایندهای متداولی مانند استخراج با حلال‌های آلی و تقطیر با بخار باشد. گسترش استفاده از عصاره‌های گیاهی در صنایع غذایی، آرایشی و دارویی، استخراج اسانس‌ها با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را به فناوری جذابی نسبت به فرایندهای متداول تبدیل کرده است؛ به‌ویژه از منظر کیفیت محصول. شناخت سازوکار انتقال جرم، پارامترهای سینتیکی و محدودیت‌های ترمودینامیکی استخراج در بستری از ماده گیاهی می‌تواند برای ارزیابی اقتصادی فرایند استخراج مورد استفاده قرار گیرد.

۲. آشنایی با استخراج با سیال فوق‌بحرانی

سیالات فوق‌بحرانی به‌عنوان حلال در کاربردهای متنوعی به کار رفته‌اند؛ مانند استخراج اسانس‌ها، استخراج کاتیون‌های فلزی، سنتز پلیمرها و هسته‌زایی ذرات. در عمل، بیش از ۹۰ درصد استخراج‌های تحلیلی با سیال فوق‌بحرانی با استفاده از دی‌اکسید کربن (CO_2) انجام می‌شود. این موضوع دلایل عملی متعددی دارد. CO_2 افزون بر داشتن فشار بحرانی نسبتاً پایین (۷۴ بار) و دمای بحرانی پایین (۳۲ درجه سانتی‌گراد)، نسبتاً غیرسمی، غیرقابل اشتعال، در دسترس با خلوص بالا و کم‌هزینه است و به‌آسانی از عصاره جدا می‌شود. در حالت فوق‌بحرانی، قطبیت CO_2 با پنتان مایع قابل مقایسه است؛ از این‌رو، برای ترکیبات چربی‌دوست مناسب‌تر است.

عیب اصلی CO_2 ، قطبیت پایین آن برای استخراج آنالیت‌های قطبی است. در دهه ۱۹۹۰، گزارش‌هایی درباره استفاده از N_2O به‌عنوان سیال استخراجی در SFE تحلیلی منتشر شد. این سیال به دلیل داشتن گشتاور دوقطبی دائم برای ترکیبات قطبی مناسب‌تر تلقی می‌شد. با این حال، این سیال در نمونه‌هایی با مقدار زیاد مواد آلی ممکن است موجب انفجارهای شدید شود؛ بنابراین فقط در صورت ضرورت مطلق باید از آن استفاده کرد. سایر سیالات فوق‌بحرانی کمتر متداول شامل SF_6 و فریون‌ها هستند. اگرچه آب فوق‌بحرانی غالباً برای تخریب ترکیبات آلی خطرناک استفاده شده است، اما دمای بالای موردنیاز برای آن (بیش از ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد) همراه با ماهیت خورنده آب در این شرایط، کاربرد عملی آن را در تحلیل روغن‌های گیاهی محدود کرده است. با این حال، آب در شرایط زیر بحرانی به‌عنوان سیالی مؤثر برای استخراج چندین دسته از اسانس‌ها شناخته شده است. همچنین، حلال‌هایی نظیر اتان، پروپان، اتیلن و دی‌متیل اتر نیز برای استخراج در شرایط زیر بحرانی و فوق‌بحرانی پیشنهاد شده‌اند.

۳. حلالیت و نرخ انتقال جرم روغن‌های گیاهی در سیال فوق‌بحرانی

در SFE متغیرهای زیادی باید در نظر گرفته شود و توسعه روش ممکن است دشوار به نظر برسد. یکی از نخستین موضوعاتی که باید بررسی شود، حلالیت آنالیت مورد نظر در سیال استخراجی فوق‌بحرانی است. مطالعات نشان داده‌اند که حلالیت با افزایش فشار (به دلیل افزایش چگالی) افزایش می‌یابد. اثر دما پیچیده است: در فشارهای پایین، افزایش دما باعث کاهش حلالیت می‌شود، در حالی که در فشارهای بالا، روند معکوس مشاهده می‌شود. بهترین شرایط برای استخراج فوق‌بحرانی در هر دو سامانه لیمونن و لینالول، فشارهای حدود ۹۰ تا ۱۰۰ بار و دمایی نزدیک به دمای بحرانی CO_2 است تا بیشترین مقدار محصول حاصل شود. مدل‌های ترمودینامیکی مختلفی از جمله Soave-Peng-Robinson، Redlich-Kwong و مدل نیمه‌تجربی Chrastil برای پیش‌بینی حلالیت به کار رفته‌اند. از دیدگاه صنعتی، بهینه‌سازی فرایندهایی که از سیالات فوق‌بحرانی استفاده می‌کنند، تنها به شناخت پارامترهای ترمودینامیکی محدود نمی‌شود، بلکه باید نرخ انتقال جرم نیز مورد توجه قرار گیرد. ضرایب انتقال جرم خارجی به شرایط جریان و ویژگی‌های بستر وابسته هستند. مدل هسته در حال کوچک‌شدن و مدل جریان پیستونی توسعه‌یافته Lack برای توصیف سینتیک استخراج به کار رفته‌اند.

۴. اثر ماتریس بر استخراج با سیال فوق‌بحرانی

عوامل گوناگونی مانند اندازه ذره، شکل، سطح ویژه، تخلخل، رطوبت، میزان مواد قابل‌استخراج و ماهیت ماتریس بر نتایج SFE اثر می‌گذارند. به همین ترتیب، برهم‌کنش بین حل‌شونده‌ها و جایگاه‌های فعال ماتریس ممکن است به شرایط استخراج سخت‌گیرانه‌تری نیاز داشته باشد. موفقیت یک روش SFE تنها به خود مرحله استخراج وابسته نیست؛ بلکه به نوع ماتریس، پیش‌تیمار احتمالی و سامانه به‌دام‌اندازی آنالیت نیز بستگی دارد. در نتیجه، SFE باید به‌عنوان فرایندی چهارمرحله‌ای در نظر گرفته شود: واجذب ترکیب از ماتریس، نفوذ بعدی درون ماتریس، حل‌شدن آنالیت در سیال فوق‌بحرانی، و خروج آنالیت از سلول استخراج به‌وسیله جریان سیال. در بیشتر موارد، مرحله نخست یعنی برهم‌کنش حل‌شونده-ماتریس دشوارترین بخش برای کنترل است.

ساختار فیزیکی ماتریس اهمیت اساسی دارد، زیرا کارایی استخراج به توانایی سیال فوق‌بحرانی برای نفوذ درون ماتریس وابسته است. به‌طور کلی، کاهش اندازه ذرات ماتریس‌های جامد باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش کارایی استخراج می‌شود. با این حال، آسیاب بیش از حد می‌تواند استخراج را به دلیل بازجذب آنالیت‌ها روی سطح ماتریس مختل کند. از سوی دیگر، عوامل محیطی مانند شدت نور و سن برگ‌ها نیز ممکن است بر ترکیب و مقدار اسانس موجود در ماتریس اثر بگذارند.

۵. اثر پارامترهای استخراج

۵.۱. اثر فشار و دما

چهار پارامتر برای درک رفتار حل‌شونده در محیط فوق‌بحرانی مهم هستند: فشار آستانه (فشاری که در آن حل‌شونده وارد فاز سیال می‌شود)، فشار بیشینه حلالیت، بازه فشار جزءبندی (ناحیه‌ای که در آن با انتخاب فشار مناسب می‌توان استخراج‌گزینشی انجام داد)، و ویژگی‌های فیزیکی حل‌شونده به‌ویژه نقطه ذوب. فشار سیال مهم‌ترین پارامتری است که بر



کارایی استخراج اثر می‌گذارد. افزایش فشار در دمای ثابت، سبب افزایش چگالی سیال می‌شود که به معنای افزایش حلالیت حل‌شونده‌ها است. با این حال، فشار بالا همواره برای ماتریس‌های پیچیده توصیه نمی‌شود، زیرا افزایش حلالیت در فشار بالا می‌تواند به استخراج همزمان ترکیبات ناخواسته و در نتیجه تشکیل عصاره‌های پیچیده و تحلیل دشوارتر منجر شود.

در فشار ثابت، با افزایش دما، چگالی CO_2 کاهش می‌یابد. دما همچنین بر فرآیند حل‌شونده اثر می‌گذارد. از این رو، پیش‌بینی اثر افزایش دما دشوار است و به ماهیت نمونه بستگی دارد. برای یک حل‌شونده غیرفرّار، افزایش دما به دلیل کاهش حلالیت، بازده استخراج را کاهش می‌دهد. اما برای یک حل‌شونده فرّار، میان کاهش حلالیت در CO_2 و افزایش فرّاریت با افزایش دما رقابت وجود دارد.

۲.۵. تأثیر اصلاح‌کننده‌ها

ماهیت اصلاح‌کننده به ماهیت حل‌شونده‌ای که قرار است استخراج شود بستگی دارد. یک نقطه شروع معقول شامل انتخاب اصلاح‌کننده‌ای است که در حالت مایع خود حلال خوبی برای آنالیت هدف باشد. افزودن مقادیر زیادی اصلاح‌کننده، پارامترهای بحرانی مخلوط را تغییر می‌دهد. اصلاح‌کننده‌ها را می‌توان به عنوان سیالات مخلوط در سیستم پمپاژ با یک پمپ دوم و محفظه اختلاط، یا با تزریق ساده اصلاح‌کننده به نمونه قبل از استخراج معرفی کرد. برای بهبود استخراج ترکیبات قطبی مانند آلکالوئیدها، افزودن متانول یا اتانول و حتی افزودن مقادیر اندک باز (مانند دی‌اتیل‌آمین) به طور چشمگیری بازده را افزایش می‌دهد.

۳.۵. تأثیر زمان استخراج

به حداکثر رساندن تماس حلال سیال فوق‌بحرانی با ماده نمونه مهم است. ترکیب یک مرحله استخراج استاتیک (۱۰ تا ۲۰ دقیقه) و به دنبال آن استخراج دینامیک (تا ۹۰ دقیقه) معمولاً بهترین بازده را ارائه می‌دهد. افزایش زمان استخراج دینامیک در فشار ثابت، محتوای ترکیبات سنگین با شاخص‌های بازداری بالا را در روغن گیاه افزایش می‌دهد.

۴.۵. تأثیر نرخ جریان

سرعت سیال فوق‌بحرانی که از سلول عبور می‌کند، تأثیر زیادی بر راندمان استخراج دارد. هرچه سرعت سیال کمتر باشد، عمق نفوذ آن در ماتریس بیشتر است. کاهش نرخ جریان منجر به سرعت خطی کمتر و معمولاً افزایش استخراج می‌شود. افزایش سرعت جریان حلال منجر به افزایش مقدار روغن استخراج شده در مقابل زمان استخراج می‌شود، اما مقدار روغن استخراج شده به ازای هر کیلوگرم CO_2 برای سرعت جریان کمتر به دلیل مقاومت نفوذ درون ذره‌ای بیشتر است.

۵.۵. اندازه ذرات نمونه و چگالی بسته‌بندی



به طور کلی، کاهش اندازه ذرات در SFE باعث ایجاد سطح بیشتر و بهبود استخراج می‌شود. ذرات بزرگتر منجر به استخراج متمایز و تحت سلطه انتشار و زمان پردازش طولانی می‌شوند. با این حال، اندازه ذرات بسیار کوچک (زیر ۸۰ میکرون) می‌تواند به دلیل اثرات کانالیزه شدن سیال در بستر ثابت، منجر به استخراج ناهمگن شود.

۶.۵. تأثیر آب در استخراج سیال فوق‌بحرانی

آب موجود در نمونه اغلب بر SFE تأثیر می‌گذارد. آب می‌تواند به فرآیند استخراج کمک کند یا مضر باشد، بسته به اینکه آیا آب می‌تواند منافذ را باز کند، ماتریس را متورم کند و در نتیجه به سیال اجازه دسترسی بهتر به آنالیت‌ها را بدهد. همچنین، اگرچه آب فقط حدود ۰/۳٪ در CO_2 فوق‌بحرانی محلول است، اما قطبیت سیال را افزایش می‌دهد و بازیابی‌های بالاتری از گونه‌های نسبتاً قطبی را ممکن می‌سازد. با این حال، اگر آب اضافی در ظرف باقی بماند، یک آنالیت بسیار محلول در آب ترجیح می‌دهد به فاز آبی تقسیم شود و بازیابی SFE آن کم خواهد بود. افزودن آب به عنوان اصلاح‌کننده به طور ناپیوسته تا ۸۰٪ وزنی/وزنی می‌تواند درجه استخراج روغن‌های اساسی را افزایش دهد.

۷.۵. اثر خشک‌کردن

خشک‌کردن نمونه‌های گیاهی، که یکی از مهم‌ترین فرایندهای نگهداری ادویه‌ها به شمار می‌رود، می‌تواند بر مقدار ترکیبات عطری اثر بگذارد. خشک‌کردن انجمادی ملایم‌ترین تیمار دمایی است و بیشترین مقدار اسانس را حفظ می‌کند. خشک‌کردن در آون در ۴۵ درجه سانتی‌گراد و سپس تبخیر دورانی در خلأ به ترتیب در رتبه‌های بعدی قرار دارند. آسیب‌دیدن دیواره سلولی گیاه در اثر خشک‌کردن می‌تواند باعث شود ترکیبات آسان‌تر استخراج شوند.

۶. جمع‌آوری آنالیت استخراج‌شده

توسعه سیستم جمع‌آوری مناسب برای آنالیت‌های هدف پس از SFE اغلب توسط کاربران جدید نادیده گرفته می‌شود. دو رویکرد متفاوت معمولاً برای SFE آفلاین استفاده می‌شوند: جمع‌آوری با حلال مایع و به دام انداختن با فاز جامد.

۱.۶. جمع‌آوری آنالیت استخراج‌شده

از آنجا که در فرمت موجود محل مستقری برای فهرست و تعریف همه متغیرها پیش‌بینی نشده است، لازم است که کلیه متغیرها بلافاصله پس از طرح در مقاله به شکل کامل تعریف گردند، به تعریف متغیرها بعد از رابطه (۱) رجوع شود. جمع‌آوری با حلال مایع ساده و پرکاربردترین روش است. در روش نخست، انتهای محدودکننده جریان مستقیماً در حلال جمع‌آوری قرار می‌گیرد. در روش دوم، جریان خروجی ابتدا در یک لوله انتقال شیشه‌ای تا فاز گازی افت فشار می‌یابد و سپس با حلال تماس پیدا می‌کند. روش اول برای اجزای فرارتر بازده بهتری دارد.

۲.۶. جمع‌آوری بر روی فاز جامد



به دام اندازی روی فاز جامد معمولاً با افت فشار دادن CO_2 و آنالیت‌ها پیش از تله انجام می‌شود و سپس آنالیت‌ها بر روی جاذب‌هایی مانند سیلیکاژل، فلوریزیل، Tenax یا بسترهای فاز پیوندی جمع‌آوری می‌شوند. استفاده از فازهای جاذب امکان استفاده از سازوکار جذب سطحی را فراهم می‌کند و انتخاب‌پذیری آن می‌تواند برای جزءبندی بر اساس رده ترکیبات به کار رود. یک مخلوط ۵۰:۵۰ از Porapak Q و مهره‌های شیشه‌ای بیشترین ظرفیت نمونه را نشان می‌دهد.

۳.۶. جمع‌آوری در ظروف خالی

جمع‌آوری در یک ویال یا ظرف خالی به‌ویژه برای استخراج حجمی چربی‌ها مناسب است. برای کاهش کشیده‌شدن آنالیت‌ها، می‌توان به ظرف خالی پشم فولاد یا ساچمه افزود.

۴.۶. روش‌های نوین جمع‌آوری

استفاده از غشاهای تجاری اسمز معکوس (مانند غشای SG) برای جداسازی روغن‌های اسانسی از CO_2 فوق‌بحرانی، نگهداشت تا ۹۶-۹۰ درصد را ممکن ساخته است. ترکیب فرایندهای جداسازی غشایی با SFE می‌تواند جایگزینی برای کاهش هزینه‌های بازفشرده‌سازی باشد.

۵.۶. اتصال برخط استخراج با سیال فوق‌بحرانی با روش‌های کروماتوگرافی

اتصال SFE به GC یا SFC مزایایی مانند حساسیت بالاتر، کاهش آلودگی و عدم نیاز به حلال دارد. رایج‌ترین روش در نمونه‌های طبیعی، اتصال SFE-GC است. سه روش اصلی عبارتند از: استفاده از حلقه خارجی برای ورود به GC، انتقال عصاره به تله جاذب خارجی (مانند Tenax) و سپس جاروب با گاز حامل، و استفاده مستقیم از دهانه تزریق GC. SFE-SFC نیز برای ترکیبات قطبی بدون نیاز به مشتق‌سازی موفق بوده است.

۷. استخراج ترکیبات اکسیژن‌دار (آنتی‌اکسیدان‌ها) از مواد گیاهی

امروزه، آنتی‌اکسیدان‌های حاصل از منابع طبیعی با مزایای سلامتی همراه دانسته می‌شوند و بازار آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی به سرعت در حال رشد است. چندین روش برای استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها از گیاهان معطر به کار رفته است که SFE یکی از مؤثرترین آنهاست. به‌طور کلی، محصولات حاصل از SFE از گیاهان مختلف، فعالیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری نسبت به عصاره‌های به‌دست‌آمده با استخراج حلالی دارند.

برای مثال، عصاره دانه کنجد سیاه حاصل از SFE در ۳۵ درجه سانتی‌گراد و ۲۰ مگاپاسکال، فعالیت آنتی‌اکسیدانی بیشتری نسبت به BHT نشان داد. فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره‌های زنجبیل در حدود ۸۰ درصد ثابت ماند و در نبود جینجرول‌ها و شوگاول‌ها به ۶۰ درصد کاهش یافت. آب زیر بحرانی نیز گزینش‌پذیری بالایی برای استخراج ترکیبات آنتی‌اکسیدانی از برگ‌های رزماری دارد. استخراج با سیال فوق‌بحرانی جریان متقابل (CC-SFE) برای غنی‌سازی فلاونوئیدها از آب پرتقال به کار رفته و نشان داده شده که با کاهش نسبت حلال به خوراک، استخراج فلاونوئیدها افزایش می‌یابد.

۸. استخراج ترپن ها و سزکوئی ترپن ها با استفاده از استخراج با سیال فوق بحرانی

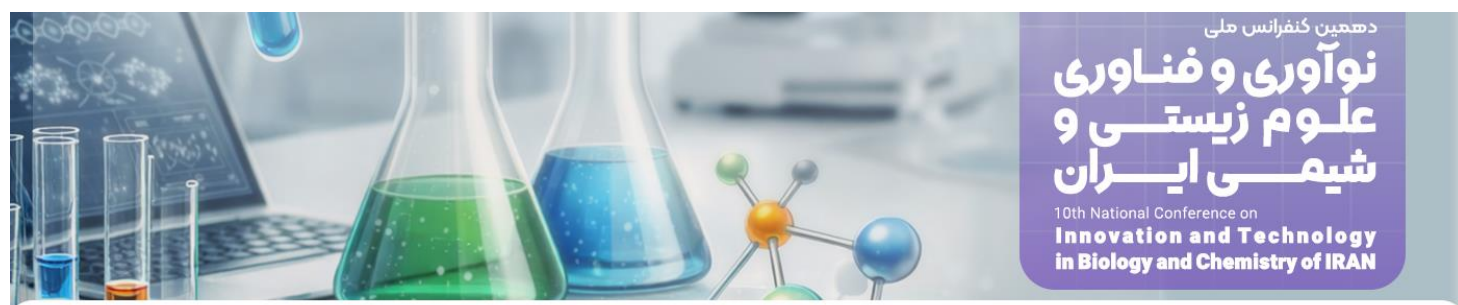
CO₂ فوق بحرانی برای جداسازی ترکیبات اکسیژن دار از اسانس ها و همچنین جداسازی آنها از رنگدانه ها و موم ها مناسب است. فشار مهم ترین عامل مؤثر بر بازده است. منوترپن ها که فرآریت بالاتر و قطبیت پایین تری دارند، در آغاز فرایند استخراج می شوند، در حالی که سزکوئی ترپن ها و ترکیبات اکسیژن دار در مراحل بعدی استخراج می شوند. در اسانس علفی مو، ترکیبات اصلی نرال، ژرانیال و میریسن هستند و شرایط بهینه استخراج ۱۲۰ بار و ۴۰ درجه سانتی گراد گزارش شده است. در مرزنجوش، افزایش دما منجر به افزایش بازده عصاره می شود. روغن ریشه هویج حاصل از SFE دارای مقادیر بسیار بیشتری از کاروتن ها، ترکیبات فنولی، موم ها، فیتواسترول ها و ترکیبات فرآر سزکوئی ترپنی و منوترپنی نسبت به روغن تجاری هویج و روغن زیتون بکر است. در برگ آویشن، تیمول و p-cymene فراوان ترین ترکیبات هستند و SFE منوترپن های کمتری نسبت به تقطیر با بخار استخراج می کند اما ترکیبات کلیدی بو را حفظ می نماید.

۹. مقایسه استخراج با سیال فوق بحرانی با روش های مرسوم

روش سوکسله قدیمی ترین و رایج ترین روش است اما زمان استخراج طولانی (۱ تا ۷۲ ساعت)، مصرف حلال آلی زیاد و امکان تخریب حرارتی دارد. استخراج مایع-مایع و جامد نیز حجم زیادی حلال نیاز دارند و زمان بر هستند. تقطیر با بخار اگرچه متداول است، اما ترکیبات حساس به حرارت را تخریب می کند. SFE در مقایسه با این روش ها دارای مزایای زیر است: زمان استخراج کوتاه (۱-۲ ساعت)، دمای پایین (۳۵-۶۰ درجه سانتی گراد)، مصرف بسیار کم حلال آلی (یا عدم مصرف)، گزینش پذیری بالا با تنظیم چگالی سیال، و قابلیت اتصال برخط با کروماتوگرافی. معایب SFE شامل هزینه اولیه بالای تجهیزات و نیاز به بهینه سازی دقیق فشار و دما است. در مطالعات مقایسه ای روی چوب صندل، SFE بالاترین بازده مواد قابل استخراج و کل مواد فرار را داشت. در زیره سبز، تفاوت قابل توجهی در ترکیب دو روش مشاهده شد به طوری که برخی آلدئیدها تنها در عصاره SFE شناسایی شدند. در گریپ فروت، SFE هیدروکربن های منوترپن را تا ۸۷-۹۰٪ کاهش داد در حالی که ترکیبات اکسیژن دار افزایش یافتند. در برگ بو، SFE امکان جداسازی موم ها در جداکننده اول و روغن در جداکننده دوم را فراهم کرد.

۱۲. نتیجه گیری

استخراج با سیال فوق بحرانی روشی سریع، گزینشی، پاک و کم مصرف از حلال برای آنالیز اسانس ها و روغن های فرآر گیاهی است. با بهینه سازی پارامترهایی مانند فشار، دما، نوع و مقدار اصلاح کننده، نرخ جریان، زمان استخراج، اندازه ذرات و روش جمع آوری می توان به بازده بالا و حفظ ترکیبات حساس به حرارت دست یافت. قابلیت اتصال برخط با GC و SFC حساسیت و تکرارپذیری را افزایش می دهد. SFE در مقایسه با روش های سنتی (سوکسله، تقطیر با بخار، استخراج با حلال) مزایای چشمگیری دارد و به دلیل ماهیت غیرسمی CO₂ و کاهش چشمگیر حلال های آلی، یک فناوری سبز و پایدار محسوب می شود. آینده SFE در توسعه مقیاس صنعتی، ترکیب با غشاهای جداسازی، و استفاده از حلال های جایگزین مانند اتان و آب زیر بحرانی برای دامنه وسیع تری از ترکیبات قطبی خواهد بود.



۱۱. مراجع

1. Reverchon E. (1997), 'Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products'. J Supercrit Fluids; 10:1-37.
2. Pourmortazavi SM, Hajimirsadeghi SS. (2007), 'Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis'. J Chromatogr A; 1163:2-24.
3. Herrero M, Mendiola JA, Cifuentes A, Ibanez E. (2010), 'Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications'. J Chromatogr A; 1217:2495-2511.
4. Zougagh M, Valcárcel M, Ríos A. (2004), 'Supercritical fluid extraction: a critical review of its analytical usefulness'. Trends Anal Chem; 23:399-405.
5. Lang Q, Wai CM. (2001), 'Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies — a practical review'. Talanta; 53:771-782.