

## Extraction of Mint (*Mentha Spicata*) Essential Oil by Gas Recirculation Method

SEYEDELYAS RAZZAGHI<sup>1</sup>, AKBAR ARABHOSSEINI<sup>2</sup>, MOHAMMAD HOSSEIN KIANMEHR<sup>3</sup>, FARID CHEMAT<sup>4</sup>

1. PhD Student, Department of Agrotechnology, Aburaihan Campus, University of Tehran, Tehran, Iran

2. Associate Professor, Department of Agrotechnology, Aburaihan Campus, University of Tehran, Tehran, Iran

3. Professor, Department of Agrotechnology, Aburaihan Campus, University of Tehran, Tehran, Iran

4. Professor, GREEN Research Group, University of Avignon, France

(Received: Nov. 18, 2017- Revised: Dec. 15, 2018- Revised: Feb. 3, 2019)

### ABSTRACT

The hypothesis of the sufficiency of plant water content in extraction process was studied in theory. Essential oil extraction device was manufactured using a non-distillable gas instead of water vapor and evaluated quantitatively and qualitatively. The results of experiments on the manufactured device resulted in the optimum extraction mode using the air cycle and showed that the highest efficiency was obtained at lower speeds and higher air temperatures. Also the results showed that the extracted essential oil by new method in all states is less than the essential oil obtained with steam distillation. The results of analysis of samples using GC/MS showed that the percentages of the compounds in the samples obtained from the gas cycle and water distillation methods were different. For example, the percentage of limonene in the essential oil of Clevenger was 12.24 and in the gas cycle method was 0.22.

**Keywords:** Essential oil, Distillation, Gas cycle, Microwave, Mint.

## استخراج اسانس نعنا (*Mentha Spicata*) به روش چرخه گازی

سیدالیاس رزاقی<sup>۱</sup>، اکبر عرب حسینی<sup>۲\*</sup>، محمدحسین کیانمهر<sup>۳</sup>، فرید شمت<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک بیوسیستم، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، ایران

۲. دانشیار گروه فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، ایران

۳. استاد گروه فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، ایران

۴. استاد گروه تحقیقاتی (GREEN)، دانشگاه آوینون، فرانسه، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۷ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۹/۲۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۱۱/۱۴)

### چکیده

فرضیه کفایت آب موجود در گیاه تازه، برای استخراج اسانس به صورت تئوری مورد بررسی قرار گرفت. وسیله‌ای برای استخراج اسانس با استفاده از یک گاز غیر قابل تقطیر به جای بخار آب، ساخته شد و مورد ارزیابی کمی و کیفی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها بر روی دستگاه ساخته شده منجر به یافتن حالت بهینه استخراج با استفاده از چرخه هوا شد و نشان داد که در سرعت‌های کمتر و دمای هوای بالاتر بیشترین بازده بدست می‌آید. همچنین نتایج نشان داد که در شرایط یکسان، مقدار اسانس حاصل از این روش در مقایسه با روش بخار کمتر است. نتایج تجزیه نمونه‌ها با استفاده از GC/MS نشان داد که درصد ترکیبات موجود در نمونه‌های بدست آمده از روش چرخه گازی و روش تقطیر با آب با یکدیگر متفاوت است. بعنوان نمونه درصد ترکیب لیمونن در اسانس حاصل از کلونجر ۱۲/۲۴ و در روش چرخه گازی ۰/۲۲ است.

واژه‌های کلیدی: اسانس، تقطیر، چرخه گازی، ماکروویو، نعنا

### مقدمه

تقطیر از قدیمی‌ترین روش‌های استخراج روغن موثره یا اسانس گیاهان دارویی و معطر است. در منابع تاریخی اشاره شده است که امام صادق (ع) اولین کسی است که تقطیر را به شاگردان خود آموخته است (Forbes, 1970). امروزه تقطیر در صنایع مختلف مانند نفت و گاز و استخراج گیاهان دارویی و معطر گسترش یافته و با روش‌های مختلفی انجام می‌شود. عمل استخراج با استفاده از تقطیر به دو بخش اصلی تقسیم می‌شود. بخش اول شامل انتقال گرما (تقطیر با جوشاندن و یا تقطیر با بخار)، انرژی الکتریکی (Gavahian et al., 2013) الکترومغناطیسی (Chemat, 2004) و یا مکانیکی (فراصوت) (Chemat et al., 2017) به ماده گیاهی و تبخیر آب و ماده موثره است که در داخل رآکتور و یا دیگ انجام می‌شود. بخش دیگر همان تقطیر بخارهای حاصل است که در داخل کندانسور انجام می‌شود. تغییر فاز بخار به مایع، خود با روش‌های مختلفی انجام می‌شود. با این وجود تحقیقات مختلف برای ایجاد سیستم‌های جدید استخراج معمولاً بر روی طراحی و ایجاد طرح‌های بدیع در قسمت رآکتور متمرکز بوده است. البته گاهی اوقات بدلیل افزایش بازده استخراج اسانس، روش‌های فوق با روش‌های استخراج با حلال نیز تلفیق می‌شوند. تردیدی وجود ندارد که روش‌های مختلف اسانس‌گیری از نظر کیفیت مواد موثره

تولیدی نتایج یکسانی را نشان نمی‌دهند. در تحقیقات مختلف عواملی چون مکانیزم انتقال حرارت و جرم، دما، مدت زمان، فشار، نوع و مقدار حلال و پیش فرآوری قبل از استخراج بعنوان عوامل اصلی موثر بر فرایند استخراج معرفی شده‌اند (Handa et al., 2008; Kabuba, 2009; Stintzing, 2012).

اسانس‌های طبیعی در حالت خالص معمولاً در دماهای بالاتر از دمای جوش آب تبخیر می‌شوند، ولی وقتی این اسانس‌ها در مجاورت ملکول‌های آب قرار بگیرند در دماهای نزدیک به دمای جوش آب تبخیر می‌شوند. مکانیزم تبخیر مواد موثره در همه روش‌های فوق مشابه است. در این روش‌ها ملکول‌های آب در کنار ملکول‌های اسانس قرار می‌گیرند و مجموع فشارهای بخار جزئی آنها با دریافت انرژی و افزایش دما به فشار اتمسفر می‌رسد تا از سطح آب و یا سطح ماده گیاهی جدا شده و عمل تبخیر انجام شود (Denny, 2002).

در روش تقطیر با جوشاندن، ملکول‌های اسانس به سطح آب منتقل می‌شوند و در آنجا به همراه ملکول‌های آب در معرض اتمسفر قرار گرفته و تبخیر می‌شوند. در روش تبخیر با بخار، بخار از خارج به داخل رآکتور تزریق شده و در آنجا انتقال انرژی حرارتی به ماده گیاهی موجب تبخیر اسانس موجود در آن می‌شود. در فرآیندهای صنعتی بخار مورد استفاده قبل از ورود به

و ماده موثره به سطح انتقال می‌یابند و با جذب انرژی از بخار، تبخیر می‌شوند (Chemat et al., 2004).

با وجود تحقیقات فراوان امروزه اسانس‌گیری با بخار در بسیاری از نقاط جهان بصورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. هنوز روش دیگری که از نظر اقتصادی نسبت به روش بخار مزیت نسبی داشته باشد معرفی نشده و روش‌های دیگر برای اهداف خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود استفاده از این روش محدودیت‌های فراوانی نیز دارد که از آن جمله می‌توان به خطرات ناشی از سیستم‌ها و خطوط انتقال بخار و انحلال پذیری بسیاری از ترکیبات موثره در آب و همچنین خطرات زیست محیطی ناشی از مصرف انرژی و پسماند آب معطر حاصل از فرآیند اسانس‌گیری اشاره نمود. مصرف زیاد آب نیز یکی دیگر از این محدودیت‌ها است. استفاده از روش ماکروویو نسبت به روش اسانس‌گیری با بخار مزایای فراوانی دارد. فرآوری در این روش بسیار سریعتر انجام می‌شود (حدود ۶ تا ۷ برابر). همچنین با استفاده از این روش مصرف آب بسیار کاهش می‌یابد (Chemat, 2015). با این وجود از معایب عمده این روش می‌توان به هزینه بسیار بالا برای ایجاد واحدهای در مقیاس صنعتی اشاره کرد زیرا ایجاد واحدهای بزرگ نیازمند ساخت مگاترون‌های بزرگ‌برای ایجاد امواج الکترومغناطیس بوده که انرژی زیادی نیز مصرف می‌کنند، ساخت آنها برای یک طرح اسانس‌گیری مقرون بصره نیست و همچنین خطر تشعشعات الکترومغناطیسی را برای اپراتور به‌همراه دارد. به همین منظور روش ماکروویو برای تقطیر گیاهان دارویی در مقیاس‌های آزمایشگاهی انجام می‌شود.

هدف از این تحقیق بررسی امکان استفاده از آب موجود در گیاه برای استخراج اسانس با استفاده از ماکروویو و روش استخراج بدون حلال (Solvent Free Microwave Extraction) است. همچنین در ادامه روش اسانس‌گیری با استفاده از چرخه گازی معرفی می‌گردد که بر مبنای آن فقط از آب خود گیاه (و بدون استفاده از حلال) اسانس‌گیری انجام می‌شود.

### تئوری استخراج

با استفاده از قانون دالتون روشی برای کاهش دمای داخل رآکتور و کاهش آب مصرفی در فرآیند اسانس‌گیری معرفی شده است که تساوای مجموع فشار بخارهای جزئی اجزای مخلوط گازی با فشار کلی سیستم را توضیح می‌دهد. در فرآیند استخراج اسانس گیاهان معطر از نظر تئوری می‌توان گفت که مجموع فشارهای جزئی بخار ملکول‌های اسانس و ملکول‌های آب که در هنگام تبخیر با فشار

رآکتور باید بصورت سوپرهیت باشد. سوپرهیت به معنی آن است که انرژی بخار از انرژی بخار معمولی بیشتر بوده و وقتی در مجاورت آب قرار بگیرد بدون اینکه خود دچار چگالش شود آن را تبخیر نماید (Cassel et al., 2009).

یکی از روش‌های کاهش دما در فرآیند اسانس‌گیری، کاهش فشار کلی داخل رآکتور است. در این روش با استفاده از یک پمپ خلا، فشار داخل رآکتور کاهش یافته و دمای جوش آب و مواد موثره نیز کاهش می‌یابد. (Chukhajian, 2017)

استفاده از حلال یکی از رهیافت‌هایی است که بوسیله آن عمل استخراج در دماهای پایین انجام می‌شود. در این روش مواد گیاهی تا مدت زمان معینی درون مقدار مشخصی از حلال قرار داده شده و پس از پخش و انحلال ماده موثره درون حلال، مواد گیاهی از محلول جدا شده و حلال نیز با استفاده از تقطیر از مواد موثره جداسازی می‌شود (Chemat, 2017).

امروزه تحقیقات زیادی برای کاهش و یا حذف حلال از سیستم‌های استخراج انجام می‌شود. بعنوان نمونه در سال‌های اخیر ماکروویو برای استخراج مواد موثره گیاهی بکار رفته است. در این روش مواد گیاهی در معرض امواج ماکروویو قرار گرفته و انرژی الکترومغناطیسی با ارتعاش ملکول‌های آب گرما ایجاد می‌کند. امواج ماکروویو با فرکانس حدود دو گیگاهرتز و طول موج حدود شش سانتیمتر به ماده گیاهی تابیده می‌شود. برخورد امواج الکترومغناطیسی به ملکول‌های قطبی آب، باعث ایجاد ارتعاش ملکولی با فرکانس امواج شده و گرما تولید می‌نماید (Benmoussa, 2016). تولید انرژی حرارتی تا زمان تبخیر ملکول‌های آب ادامه پیدا می‌کند. ملکول‌های اسانس نیز که در مجاورت ملکول‌های آب قرار دارند به همراه ملکول‌های آب تبخیر می‌شوند. تفاوت اصلی استفاده از بخار سوپرهیت و امواج ماکروویو در اسانس‌گیری، مکانیزم انتقال حرارت در این دو روش است. در اسانس‌گیری با روش امواج ماکروویو، این امواج به داخل بافت گیاهی نفوذ می‌کنند و باعث ایجاد ارتعاش ملکول‌های قطبی آب و تولید گرما در داخل بافت می‌شود و در نهایت اختلاف دمای سطح داخلی و خارجی بافت گیاهی باعث انتقال حرارت از داخل بافت به خارج آن می‌شود. همچنین ملکول‌های اسانس و ملکول‌های بخار از داخل بافت گیاهی به خارج آن جریان پیدا می‌کنند. در اسانس‌گیری با روش بخار، جریان بخار به سطح ماده گیاهی برخورد نموده و دمای سطح افزایش می‌یابد. در اثر افزایش سطح ماده، گرما به داخل بافت گیاهی انتقال یافته، باعث افزایش دمای ملکول‌های آب و مواد موثره می‌شود. سپس ملکول‌های بخار

$$m_{essence} = 1000 \times 0.02 = 20gr \quad (\text{رابطه ۵})$$

در حالت عادی بین ۷۰ تا ۹۰ درصد وزنی مواد گیاهی را آب تشکیل می‌دهد (Taiz & Zeiger, 2002). در صورتی که به هنگام برداشت رطوبت نعنا ۷۰٪ وزنی در نظر گرفته شود می‌توان جرم یک کیلوگرم خشک شده را محاسبه کرد.

$$M_f = \frac{M_d}{(100 - X_{out})} = \frac{1kg}{0.3} \cong 3.5kg \quad (\text{رابطه ۶})$$

که در آن  $M_f$  جرم نعناي تازه،  $X_{out}$  درصد رطوبت خارج شده از گیاه و  $M_d$  نیز جرم ماده خشک است. جرم آب قابل استحصال از گیاه با استفاده از رابطه (۷) محاسبه می‌شود:

$$m_w = M_f - M_d = 3.5 - 1 = 2.5kg \quad (\text{رابطه ۷})$$

با توجه به اینکه برای هر ۱۵۶ گرم منتول ۱۲۲۵/۷ گرم آب مورد نیاز است با برقراری تناسب مقدار آب مورد نیاز برای استخراج ۲۰ گرم منتول برابر با  $m = 20 \times 1225.7 / 156 = 157.1gr$  محاسبه می‌شود. با مقایسه مقدار محاسبه شده و مقدار آب قابل استحصال از گیاه که ۱۵۰۰ گرم محاسبه گردید ملاحظه می‌شود که مقدار آب مورد نیاز برای استخراج در خود گیاه قابل دسترس است.

### مواد و روش‌ها

روش ماکروویو از نظر محققان بیشترین بازده استخراج اسانس را دارد (Razzaghi et al., 2019). به همین دلیل در این تحقیق بمنظور بررسی نتایج حاصل از محاسبات تئوری از روش SFME برای استخراج اسانس نعنا استفاده شد. به این منظور فرض کافی بودن آب خود گیاه برای اسانس‌گیری بررسی شد. همچنین برای مقایسه، اسانس‌گیری با استفاده از روش استخراج با آب انجام شد. برای انجام آزمایش‌ها یک دستگاه ماکروویو خانگی (GALANZ) با ظرفیت ۱۰۰ وات استفاده شد (شکل ۱). نمونه‌های گیاهی برگ نعنا با ابعاد حدود ۴-۱ cm طول و ۲-۱ cm پهنا، وزن توده ۵۰ گرم و رطوبت ۷۰٪ هر بار در داخل راکتور قرار داده شد. در تمام آزمایش‌ها شرایط اولیه دمایی (۲۵°C) برای مواد گیاهی در نظر گرفته شد. همچنین برای خنک کردن کندانسور از یک سیستم خنک‌کن با دبی آب خروجی ۰/۲ لیتر بر ثانیه و دمای خروجی ۱۵°C استفاده شد. دستگاه ماکروویو در این آزمایش‌ها روی توان ۱۰۰ وات تنظیم و مدت زمان اسانس‌گیری ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

مایعات خارج شده از کندانسور شامل آب و اسانس در فواصل زمانی مقرر جمع‌آوری و در لوله‌های ۱۵ میلی‌لیتری شیشه‌ای نگهداری شد. این داده‌ها برای بررسی سینتیک اسانس

اتم‌سفر برابر است بصورت زیر نوشته می‌شود.

$$P_t = P_w + P_e = \frac{n_w RT}{V} + \frac{n_e RT}{V} \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در آن  $R$  (J/mol.K) ثابت عمومی گازها،  $T$  (K) دمای گاز،  $V$  ( $m^3$ ) حجم،  $n_w$  تعداد مول‌های بخار آب،  $n_e$  تعداد مول‌های بخار اسانس،  $P_e$  (Pa) فشار جزئی بخار آب در مخلوط،  $P_w$  (Pa) فشار جزئی بخار اسانس در مخلوط و  $P_t$  (Pa) فشار کلی هستند. همچنین داریم:

$$V = \frac{n_A RT}{P_A} = \frac{n_B RT}{P_B} \quad (\text{رابطه ۲})$$

سیستم‌های تقطیر امروزی معمولاً در فشار اتمسفر کار می‌کنند که مقدار آن در سطح دریا برابر است با ستونی معادل ۷۶۰ میلی‌متر ستون جیوه و به صورت ۷۶۰ میلی‌متر جیوه و یا یک اتمسفر مطلق نوشته می‌شود. آب (بخار) در دمای حدود ۹۹/۶ درجه سلسیوس، فشار بخاری حدود ۷۴۹ میلی‌متر جیوه دارد. فشار بخار اسانس‌های گیاهی اغلب از این مقدار کمتر است. به عنوان نمونه فشار بخار منتول ( $C_{10}H_{20}O$ ) در این شرایط حدود ۱۱ میلی‌متر جیوه است. بنابراین مخلوط این دو ماده در دمای نزدیک به ۹۹/۶ درجه سلسیوس فشار بخاری معادل  $760 + 749 = 1509$  میلی‌متر جیوه را ایجاد و شروع به جوشش می‌کند. منتول به تنهایی در دمای ۲۱۲ درجه سلسیوس به جوش می‌آید که در این دما به تغییر ساختار نیز تمایل دارد (Lawrence, 2007). ولی در حضور بخار؛ منتول و دیگر مواد موثره گیاهی را می‌توان در اندکی پایین‌تر از دمای جوش آب خالص جوشاند. جرم مولی منتول ۱۵۶ گرم و جرم مولی آب برابر با ۱۸ گرم است. با توجه به رابطه فوق جرم آب لازم برای جوشاندن یک مول (۱۵۶ گرم) منتول بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$n_w = n_{menthol} \frac{P_w}{P_{menthol}} = n_{menthol} \frac{749}{11} \quad (\text{رابطه ۳})$$

همچنین:

(رابطه ۴)

$$m_w = \frac{M_w}{M_{menthol}} \frac{P_w}{P_{menthol}} = \frac{18}{156} \times \frac{749}{11} = 7.86 gr.water / gr.menthol$$

به عبارتی برای استخراج هر یک گرم منتول باید ۷/۸۶ گرم آب مصرف کرد. اسانس نعنا در شرایط بهینه حدود دو درصد وزن ماده خشک را تشکیل می‌دهد (Lawrence, 2007). بنابراین جرم اسانس قابل استحصال از یک کیلوگرم ماده خشک بصورت زیر محاسبه می‌شود:

استفاده شد. رابطه (۸) شرایط حاکم بر این فرایند را نشان می‌دهد:

$$P_t = P_w + P_e + P_a = \frac{RT}{V} (n_w + n_e + n_a) \quad (\text{رابطه ۸})$$

در رابطه فوق  $P_a$  فشار جزئی گاز غیر قابل تقطیر (هوا)، و  $n_a$  تعداد مول‌های آن است. با اضافه شدن یک گاز غیر قابل تقطیر مجموع فشار بخارهای اجزای مخلوط گازی بدون افزایش دما افزایش یافته و تبخیر در دمای پایین‌تری انجام می‌شود. مدل تبخیر و تعرق سیستم اسانس‌گیری در این تحقیق با استفاده از چارت سایکرومتری (Psychrometric Chart) شبیه سازی شد (Gatley, 2004). دمای مخلوط گازی در داخل رآکتور با استفاده از رابطه (۹) محاسبه می‌شود:

$$T_m = \frac{T_a \dot{m}_a + T_w \dot{m}_w}{\dot{m}_a + \dot{m}_w} \quad (\text{رابطه ۹})$$

که در رابطه فوق  $T_m$ ، دمای مخلوط گازی ورودی به رآکتور،  $T_a$ ، دمای هوا،  $T_w$ ، دمای بخار،  $\dot{m}_w$ ، جریان جرمی بخار و  $\dot{m}_a$  جریان جرمی هوا است. بخار سوپرهیت از نظر ترمودینامیکی قابلیت جذب رطوبت را دارد. به همین دلیل می‌توان جریان گاز غیر قابل تقطیر را بصورت اشباع از رطوبت و یا بصورت سوپرهیت وارد رآکتور نمود. شماتیک سیستم استخراج اسانس با استفاده از گاز غیر قابل تقطیر در شکل (۲) نشان داده شده است.

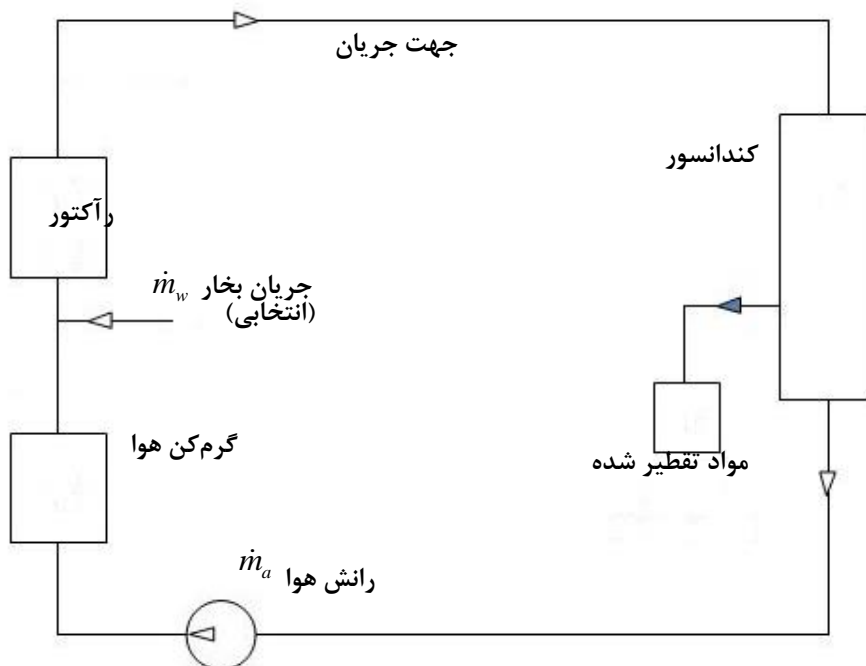
تولید شده استفاده شد. شایان ذکر است که با توجه به خروج آب از دستگاه اسانس‌گیری رطوبت موجود در بافت گیاهی در طول آزمایش بتدریج کاهش می‌یافت. بمنظور بررسی کافی بودن رطوبت موجود در بافت گیاهی برای استخراج اسانس نتایج حاصل از آزمایش به روش SFME با روش اسانس‌گیری با آب مقایسه شد. در اسانس‌گیری با آب نیز در سه تکرار از نمونه‌های ۵۰ گرمی استفاده شد. مدت زمان اسانس‌گیری با آب ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۱- دستگاه اسانس‌گیری با ماکروویو

### تقطیر با استفاده از گاز غیر قابل تقطیر

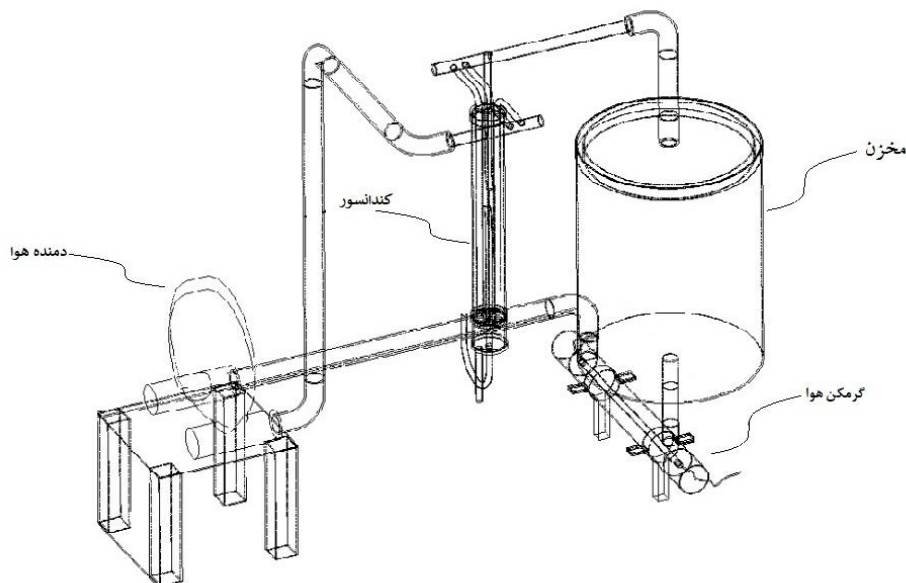
در این تحقیق بجای بخار از هوا بعنوان یک گاز غیر قابل تقطیر



شکل ۲- شماتیک طرح استخراج اسانس با استفاده از گاز غیر قابل تقطیر.

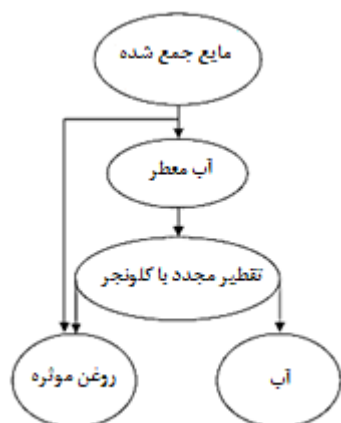
جرمی ۰/۰۵ گرم بر ثانیه به وسیله یک فن (دمنده هوا) به سمت گرم‌کن هدایت می‌شود.

حجم مخزن رآکتور حدود ۲۸ لیتر است و گنجایش پنج کیلوگرم برگ نعناي تازه را دارد (شکل ۳). جریان گاز با دبی



شکل ۳- طرح سه بعدی دستگاه استخراج با روش چرخه هوا.

و تبخیر می‌شوند، در این تحقیق از گیاه نعنا (*Mentha Spicata*) برای آزمایش دستگاه استفاده شد، برای این منظور میزان یک کیلو گرم برگ گیاه نعنا تازه شستشو شده و بطور جداگانه آبیگری شد. مدت زمان آزمایش پنج ساعت در نظر گرفته شد. مقدار ۵۰ گرم از گیاه نعنا نیز با استفاده از کلونجر و روش تقطیر با آب در سه تکرار اسانس‌گیری شد. روش انجام آزمایش در شکل (۴) نشان داده شده‌است.



شکل ۴- جمع آوری مایعات تقطیر شده از کندانسور

بمنظور مقایسه کمی اسانس، ابتدا آزمایش‌هایی در قالب طرح کاملاً تصادفی با در نظر گرفتن دو عامل متغیر سرعت جریان هوا در سه سطح ۲/۱۶، ۱۱/۳ و ۴۹/۲۲ متر بر ثانیه و دما در سه

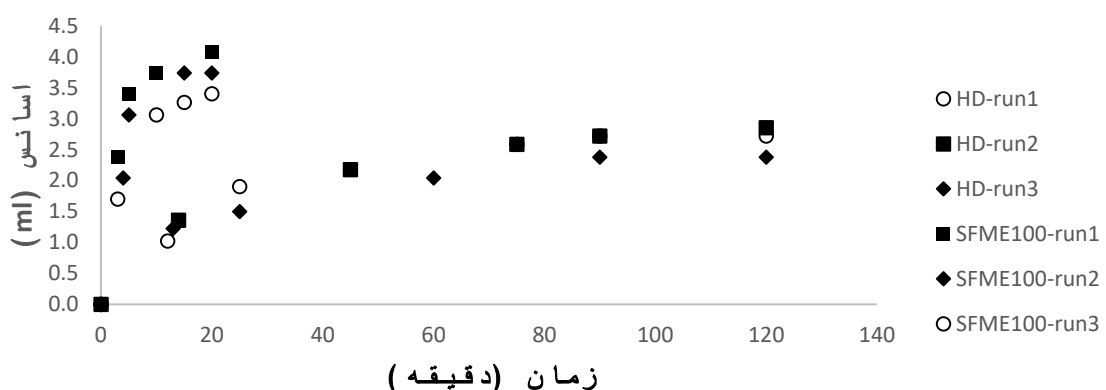
گرمکن شامل دو المنت برقی ۵۰۰ وات است که گاز عبوری را گرم می‌کند. از یک ترموکوپل T۱۰۰ برای کنترل دمای خروجی از گرمکن استفاده شده است. در داخل رآکتور، هوا مقداری از انرژی خود را به مواد گیاهی داده و آن را گرم می‌کند. گرم شدن مواد گیاهی باعث تبخیر رطوبت و اسانس و اشباع رطوبتی جریان هوا می‌شود. جریان هوا سپس مسیر خود را به سمت کندانسور ادامه داده و ضمن سرد شدن در داخل کندانسور ملکول‌های آب و اسانس تقطیر شده، در اثر نیروی ثقل از هوا جدا می‌شوند و به سمت پایین جریان می‌یابند. در رابطه (۹) در صورتی که مقدار بخار صفر باشد ( $\dot{m}_w = 0$ )، جریان هوا به تنهایی برای تنظیم دما مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین در این سیستم امکان استفاده از جریان بخار خالص بدون استفاده از جریان هوا نیز وجود دارد ( $\dot{m}_a = 0$  در رابطه ۹). گیاهان دارویی از نظر محل تجمع ملکول‌های اسانس به دو دسته روغن زیر سطحی (Subcutaneous) و روغن سطحی (Superficial) تقسیم می‌شوند. پوست پرتقال به عنوان نماینده گیاهان روغن زیرسطحی مورد بررسی قرار گرفته است. تحقیقات نشان داد که آب موجود در پوست پرتقال تازه برای استخراج لیمونن موجود در آن کافی است (Razzaghi et al., 2019). گیاهان خانواده نعنائیان، شاهپسندیان و شمعدانیان از گروه گیاهان اسانس سطحی شناخته می‌شوند. از نظر اینکه روغن موجود در سطح گیاه زودتر از اسانس‌های زیر سطحی در معرض حرارت قرار گرفته



طیف‌سنج جرمی (GC/MS) و ستون کاپیلاری HP-5MS به طول ستون ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر با ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر استفاده شد. برنامه‌ریزی دمایی ستون از ۶۰ درجه سلسیوس شروع و پس از سه دقیقه افزایش یافته تا به ۲۲۰ درجه سلسیوس رسید. دمای شناساگر و محفظه تزریق ۲۹۰ درجه سلسیوس بود. گاز حامل نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد مورد استفاده قرار گرفت. سرعت جریان گاز حامل یک میلی‌متر بر دقیقه بود. ضمن اینکه دمای خط انتقال ۲۵۰ درجه سلسیوس، ولتاژ یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت و جریان یونیزاسیون برابر ۱۵۰ میکروآمپر تنظیم گردید. شناسایی طیف‌ها به کمک محاسبه شاخص‌های بازداري کواتس (RI) که با تزریق هیدروکربن‌های نرمال (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>) تحت شرایط یکسان با تزریق اسانس‌ها صورت گرفت و با مقادیری که در منابع مختلف منتشر گردیده بود مقایسه شد.

### نتایج و بحث

بمنظور بررسی صحت محاسبات مربوط به کافی بودن آب موجود در بافت گیاه برای استخراج اسانس نعنا آزمایش‌هایی انجام شد. شکل (۵) سینتیک استخراج اسانس به دو روش اسانس‌گیری با بخار و اسانس‌گیری با ماکروویو را نشان می‌دهد. یادآوری می‌شود که در روش ماکروویو صرفاً از آب موجود در داخل برگ‌های گیاه نعنا استفاده شده است.



شکل ۵- تفاوت استخراج با روش بخار (HD) و ماکروویو (SFME) (بدون استفاده از آب).

حاصل از روش ماکروویو نسبت به روش اسانس‌گیری با آب بیشتر است. پس برای گیاه نعنا نیز می‌توان گفت در صورت استفاده از یک مکانیزم مناسب در فرآیند اسانس‌گیری، رطوبت موجود در خود گیاه (تازه) کافی بوده و نیازی به یک منبع اضافی برای آب وجود ندارد.

سطح ۲۳۰°C، ۲۰۰°C و ۱۸۰°C در فرآیند اسانس‌گیری و در سه تکرار انجام شد. سپس با استفاده از نرم افزار SAS آنالیز واریانس در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ انجام شد و حالت بهینه استخراج با استفاده از چرخه هوا مشخص گردید. برای تعیین آب موجود در گیاه نمونه‌های ۵۰ گرمی از برگ‌های نعنا ابتدا در سایه و سپس در آون (در دمای ۷۰°C بمدت ۲۴ ساعت) خشک شدند. سپس تغییر وزن نمونه‌ها محاسبه شده و میانگین درصد رطوبت نمونه‌ها (۲۷ نمونه) با استفاده از رابطه (۱۰) محاسبه شد:

$$X\% = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (\text{رابطه } 10)$$

همانطور که قبلاً اشاره شد، آزمایش‌ها در سه سطح سرعت، سه سطح دما و در سه تکرار انجام شد. جدول (۱) برای دسته بندی نتایج بمنظور تجزیه واریانس در نرم افزار SAS تهیه شد. جدول ۱. ترکیب دما و سرعت هوا در آزمایش‌های انجام شده روی

دستگاه			A
دمای (۱۸۰°C) ۱	دمای (۲۲۰°C) ۲	دمای (۲۵۰°C) ۳	
a <sub>۱۱</sub>	a <sub>۲۱</sub>	a <sub>۳۱</sub>	سرعت ۱ (۲/۱۶ متر بر ثانیه)
a <sub>۱۲</sub>	a <sub>۲۲</sub>	a <sub>۳۲</sub>	سرعت ۲ (۱۱/۳ متر بر ثانیه)
a <sub>۱۳</sub>	a <sub>۲۳</sub>	a <sub>۳۳</sub>	سرعت ۳ (۴۹/۲۲ متر بر ثانیه)

برای مقایسه کمی و کیفی ترکیبات بدست آمده نمونه‌های یکسانی از آن به روش استاندارد کلونجر و تقطیر با آب به مدت دو ساعت اسانس‌گیری شد. برای شناسایی ترکیب‌های تشکیل دهنده اسانس، از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) متصل به

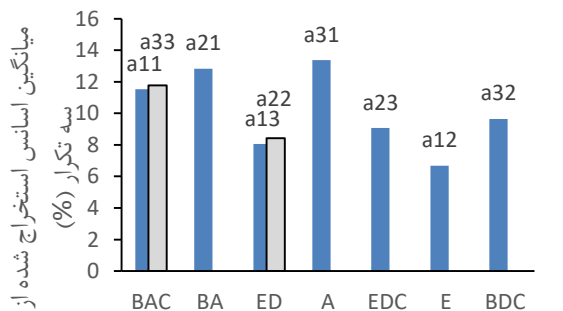
در شکل (۵) نمودار HD اسانس‌گیری با آب و SFME مربوط به اسانس‌گیری با ماکروویو را نشان می‌دهد که در مقایسه با روش اسانس‌گیری با آب در مدت زمان کمتری انجام می‌شود. همچنین با وجود اینکه در روش ماکروویو فقط از آب موجود در گیاه برای تبخیر اسانس استفاده شده است ولی مقدار اسانس

روش چرخه هوا، اسانس باقیمانده در ماده گیاهی بعد از فرآوری به روش چرخه هوا و اسانس از دست رفته در اسانس گیری با روش چرخه هوا را نشان می‌دهد. اسانس از دست رفته با تفریق "مجموع اسانس حاصل از روش چرخه هوا و اسانس حاصل اسانس گیری از ماده گیاهی پس از فرآوری" از کل اسانسی که انتظار می‌رود در برگ‌های نعنا وجود داشته باشد بدست می‌آید. مقدار کل اسانس موجود در نمونه‌های ۵۰ گرمی برگ نعنا تازه با استفاده از کلونجر و به روش تقطیر با آب حاصل شده‌است.

جدول ۲. نتایج حاصل از تجزیه واریانس با استفاده از نرم افزار SAS

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات ms		
		Y1	Y2	Y3
a	۲	۲۶۸/۳۴	۱۸/۳۲	۱۴۲/۳۹
b	۲	۵۰۳/۹	۴۰/۸۶	۸۳۱/۴۴
a×b	۴	۵۲/۲۷ns	۰/۹۷ns	۶۳/۱۲
خطا	۱۸	۲۱/۰۴	۲/۸۹	۱۹/۳۲
cv ضریب تغییرات		۳۵/۸۷	۱۶/۸۳	۵/۷

نتایج حاصل از تجزیه واریانس برای صفتهای Y1 و Y2 نشان می‌دهد که اثر اصلی a و b در سطح احتمال ۵ درصد بر این صفتهای معنی‌دار بود و اثر متقابل a×b بر این صفتهای اثر معنی‌داری را نشان نداد. همچنین این تحقیق در مورد صفت Y3 (اسانس از دست رفته) که مربوط به عملکرد کندانسور است، نشان می‌دهد که اثر اصلی a و b و همچنین اثر متقابل a×b روی این صفت اثر معنی‌داری دارند. نتایج حاصل از آزمون مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون چند دامنه‌ای دانکن در شکل (۶) نشان داده شده است. بر اساس این آزمون نتایجی که از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ندارند در یک گروه قرار می‌گیرند. مثلاً دو حالت a11 (۱۱/۵۳٪) و a33 (۱۱/۷۷٪) از نظر آماری مقادیر یکسانی از اسانس را حاصل خواهند نمود که در گروه ABC قرار گرفته‌اند.



گروه بندی حالت‌ها بر اساس مقایسه میانگین‌ها برای ...

شکل ۶- نتایج حاصل از آزمون مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای میزان اسانس استخراج شده.

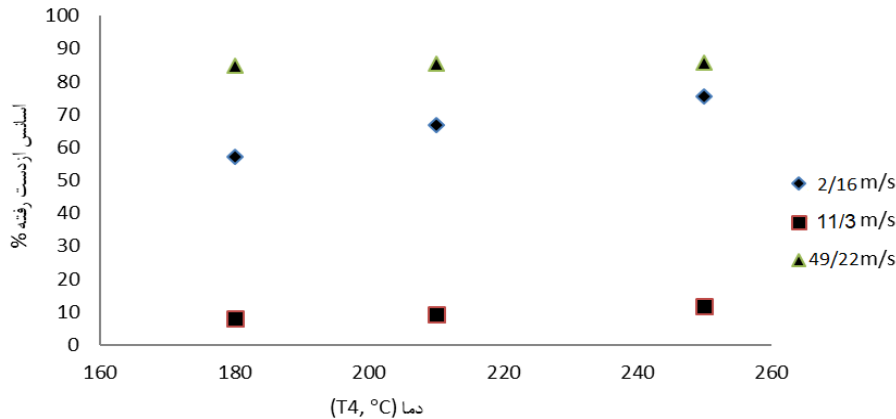
اسانس‌گیری به روش ماکروویو که در این تحقیق استفاده شد از نظر مکانیزم استخراج با روش اسانس‌گیری با بخار آب متفاوت است. در روش بخار آب، انرژی بخار آب با برخورد به سطح ماده گیاهی به گیاه منتقل شده و حرارت بتدریج از سطح به درون ماتریس گیاه وارد می‌شود. با گرم شدن لایه‌های درونی ماتریس، فشار داخل بافت افزایش یافته، آب و اسانس از بافت خارج شده و به سطح بافت (گیاه) انتقال می‌یابد. در این حالت گفته می‌شود که حرارت و جرم در دو جهت مخالف انتقال می‌یابد (یعنی حرارت از سطح به داخل بافت و جرم از داخل بافت به سطح انتقال می‌یابد). امواج ماکروویو از بافت‌های با ثابت دی-الکتریک بالاتر عبور کرده ملکول‌های قطبی آب را در درون ماتریس گیاهی تحت تاثیر قرار می‌دهند. ارتعاش ملکول‌های آب ناشی از امواج الکترومغناطیس ماکروویو باعث ایجاد حرارت و افزایش فشار در داخل بافت شده جریان آب از درون بافت به سطح آن را ایجاد می‌کند. در این صورت حرارت نیز از داخل بافت به سطح آن انتقال می‌یابد و گفته می‌شود که در روش ماکروویو انتقال حرارت و جرم در یک جهت انجام می‌شود. هم‌جهت بودن انتقال حرارت و جرم باعث افزایش سرعت و بازده اسانس‌گیری می‌شود. در مورد پوست پرتقال، نتایج نشان داد که میزان اسانس استخراج شده به روش تقطیر با ماکروویو و بدون استفاده از حلال (۵/۶ میلی لیتر) تقریباً با اسانس استخراج شده با روش تقطیر با بخار آب (۴/۹ میلی لیتر) برابر است (Razzaghi et al., 2019). همچنین در مورد اسانس برگ‌های نعنا مقدار اسانس استخراج شده در روش استخراج با آب ۲/۶ میلی لیتر و در روش ماکروویو ۳/۷ میلی لیتر بود. این نتایج نشان می‌دهد در صورت بکارگیری منبع حرارتی مناسب می‌توان از آب خود گیاه برای استخراج اسانس استفاده نمود و به یک منبع خارجی (مانند دیگ بخار) برای تولید بخار نیازی نیست.

در مرحله بعدی تحقیق دستگاه ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج کمی حاصل از آزمایش‌ها در شکل (۶) بصورت درصد اسانس حاصل از روش چرخه هوا نشان داده شده است. درصد اسانس در هر آزمایش با استفاده از رابطه  $Y(\%) = \frac{m}{M} \times 100$  بدست آمده است که در آن m جرم اسانس حاصل از آزمایش بر حسب گرم و M میانگین مقدار کل اسانس موجود در نمونه‌های ۵۰ گرمی نعنا تازه (مجموعاً ۲۷ نمونه) بر حسب گرم است که با روش تقطیر با آب بدست آمده‌است. آنالیز واریانس این تحقیق در جدول (۲) نشان داده شده است. علامت a نشان دهنده دما و b نشان دهنده سرعت جریان هوا است. همچنین a×b اثر متقابل a و b را نشان می‌دهد. Y1، Y2 و Y3 مقادیر اسانس حاصل از



معنی‌داری ندارند. بنابراین در روش چرخه هوا بیشترین مقدار اسانس ۱۳/۳۸٪ است.

شکل (۷) تاثیر دما و سرعت‌های متفاوت روی مقدار اسانس از دست رفته را نشان می‌دهد. در واقع محور عمودی (اسانس از دست رفته) در شکل (۷) نشان دهنده عملکرد کندانسور است.



شکل ۷- تاثیر دما و سرعت روی عملکرد کندانسور (مقدار اسانس از دست رفته Y۳)

جدول ۳. ترکیبات استخراج شده از گیاه نعنا (*Mentha Spicata*)

ردیف	ترکیبات	KI	درصد (%)	
			روش جدید	کلونجر
۱	Sabinene	۹۷۶	-	۰/۱۵
۲	2-BETA.-PINENE	۹۸۰	-	۰/۲۰
۳	beta.-Myrcene	۹۹۳	-	۰/۳۷
۴	dl-Limonene	۱۰۳۵	۰/۲۲	۱۲/۲۴
۵	Linalool	۱۱۰۵	-	۰/۲۶
۶	Dihydrocarvone	۱۲۰۵	۱/۵۶	۱/۹۷
۷	Carveol	۱۲۴۷	-	۰/۳۶
۸	Carvone	۱۲۷۲	۸۷/۰۱	۷۷/۷۶
۹	BETA. BOURBONENE	۱۳۹۱	۱/۰۰	۰/۸۳
۱۰	Dihydrocarvyl acetate	۱۳۳۵	۰/۳۷	-
۱۱	Trans-carvyl acetate	۱۳۶۹	۰/۳۱	-
۱۲	Trans-Caryophyllene	۱۴۲۷	۰/۳۱	۱/۷۷
۱۳	alpha.-Humulene	۱۴۶۰	-	۰/۴۸
۱۴	Germacrene	۱۴۶۹	۰/۱۵	۰/۲۰
۱۵	trans.-beta.-Farnesene	۱۴۶۰	۰/۶۲	-
۱۶	beta.-Cubebene	۱۴۸۸	۰/۲۴	۰/۸۶
۱۷	1S,CIS-CALAMENENE	۱۵۳۰	۰/۲۱	-

در مورد استخراج اسانس گیاهان به این روش گزارشی مشاهده نشده است. همچنین مقایسه این روش به دلیل تفاوت‌های آن با روشهای دیگر منطقی نیست. بعنوان نمونه در این روش بطور همزمان اسانس و گیاه خشک بدست می‌آید ولی در روش تقطیر با آب فقط اسانس حاصل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که

بر اساس این آزمون بیشترین مقدار اسانس در روش چرخه هوا (Y۱) در دمای ۲۵۰°C (بیشترین دما) و سرعت ۲/۱۶m/s (کمترین سرعت) حاصل شد. کمترین مقدار اسانس نیز در کمترین دما و سرعت متوسط ۱۱/۲m/s بدست آمد. شکل (۶) نشان می‌دهد که حالت‌های a۲۲ و a۱۳ از نظر آماری با هم تفاوت

کمترین مقدار اسانس از دست رفته در پایین‌ترین دما و کمترین سرعت (a11) حاصل شد و بیشترین مقدار اسانس از دست‌رفته نیز به ترتیب از حالت‌های (a13, a23, a33) و (a23) و (a22)، بدست آمد که هر گروه از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ندارند. این نتایج نشان می‌دهد که در صورتی که منظور استفاده از این دستگاه صرفاً خشک کردن ماده گیاهی باشد، حالت بهینه کمترین سرعت هوا و کمترین دمای هوا است و در صورتی که هدف استخراج اسانس باشد باید سرعت هوا حتی الامکان کاهش داده شود و دمای بالاتری برای عملیات انتخاب شود. وقتی جریان بخار-هوا با بیشترین سرعت به کندانسور اعمال می‌شود، بیشترین مقدار اسانس از دست می‌رود و کندانسور نمی‌تواند آن را جذب کند هر چند که روابط علمی نشان می‌دهند که با افزایش سرعت جریان، میزان اغتشاش افزایش یافته و نرخ انتقال حرارت و کارایی کندانسور نیز افزایش می‌یابد. علت این پدیده فرآر بودن موثره گیاهی نسبت به ملکول‌های آب است. افزایش سرعت جریان هوا باعث افزایش انرژی جنبشی ملکول‌های فرآر شده و باعث می‌شود با وجود کاهش دما تقطیر آنها امکان‌پذیر نباشد. همچنین با افزایش دمای جریان نیز بدلیل افزایش اختلاف دمای جریان و دمای دستگاه تبرید، مقدار انتقال حرارت افزایش می‌یابد. همان‌گونه که از شکل (۶) مشخص می‌شود برای جلوگیری از هدر رفتن اسانس باید سرعت جریان هوا روی کمترین مقدار تنظیم شود و دمای جریان نیز باید حتی‌الامکان بالا باشد. نتایج تجزیه کیفی اسانس‌های نعنا در جدول (۳) ارائه شده است.

با توجه به اینکه در این روش نیاز به سیستم تامین بخار از یک منبع خارجی وجود ندارد و مواد توسط جریان هوای گرم فرآوری می‌شود، این روش نسبت به روش‌های دیگر از نظر مصرف انرژی به صرفه است. همچنین امکان افزایش رطوبت در هنگام بارگذاری و در حین کار دستگاه نیز وجود دارد. در دستگاه ساخته شده عملاً امکان تغییر میزان جریان هوا و جریان بخار از صفر تا صد درصد وجود دارد که امکان فرآوری گیاهان مختلف را عملی می‌سازد. همچنین این تحقیق نشان می‌دهد که تاثیر سرعت و دمای جریان ورودی به کندانسور را نمی‌توان نادیده گرفت. اگرچه با افزایش دما و سرعت جریان، عملکرد کندانسور افزایش می‌یابد ولی احتمالاً فرار بودن مواد موثره در این تحقیق تاثیر بسزایی داشته است بگونه‌ای که پیش‌بینی علمی در مورد عملکرد کندانسور را با چالش مواجه می‌نماید. بنابراین در استفاده از سیستم اسانس‌گیری باید حتی‌الامکان سرعت جریان را کاهش داد تا عملکرد بهتری حاصل شود. در این تحقیق برای استخراج، از هوای محیط استفاده شد. اکسیژن موجود در هوا برای برخی از اسانس‌های گیاهی اثر تخریب کننده دارد. به همین دلیل در صورت نیاز و با بهبود تکنولوژی دستگاه می‌توان از گازهای دیگری مثل نیتروژن، آرگون و غیره استفاده نمود.

## REFERENCES

- Benmoussa, H. Farhat, A. Romdhane, M. & Bouajila, J. (2016). Enhanced solvent-free microwave extraction of *Foeniculum vulgare* Mill. Essential oil seeds using double walled reactor. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:10.1016/j.arabj.2016.02.010.
- Cassel, E. Vargas, R. M. F. Martinez, N. Lorenzo, D Dellacassa, E. (2009). Steam distillation modeling for essential oil extraction process, *Industrial Crops and Products*, 29, 171–176.
- Chemat, F. (2015). Microwave-assisted extraction for bioactive compounds: theory and practice. Place of publication not identified: Springer. doi:DOI 10.1007/978-1-4614-4830-3.
- Chemat, F. Lucchesi, M. Smadia, J. (2004). Solvent-free microwave extraction of volatile natural substances. US Patent, App. 10/751, 988.
- Chemat, F. Rombaut, N. Sicaire, A.G. Meullemiestre, A. Fabiano-Tixier, A.S. Abert-Vian M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics sonochemistry* 34, 540-560
- Chukhajian, E. O. Shahkhatuni, K G. Chukhajian, E. O. Ayrapetyan, L. V. & Panosyan, G. A. (2017). Deamination of 3-(dialkylamino)-1,4-diarylhex-5-en-1-ynes during vacuum distillation. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 53(2), 178-183. Doi:10.1134/s1070428017020063
- Denny, E.F.K. (2001). *Field Distillation for Herbaceous Oils*, 3rd Ed, Denny, McKenzie Associates, Lilydale, Tasmania, Australia.
- Forbes, R.J., *A Short History of the Art of Distillation*, Brill, Leiden, 1948 reprint from 1970.
- Gatley, D.P. (2004). Psychrometric chart celebrates 100th anniversary. *ASHRAE Journal* 46(11):16 – 20.
- Gavahian, M. Farahnaky, A. Javidnia, K. Majzoobi, Mahsa. (2013). "A novel technology for extraction of essential oil from *Myrtus communis*: ohmic-assisted hydrodistillation." *Journal of Essential Oil Research* 25.4: 257-66. Web.
- Handa SS, Khanuja SPS, Longo G, Rakesh DD (2008). *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants*, (1stedn), no. 66. Italy: United Nations Industrial Development Organization and the International Centre for Science and High Technology. 262 Pages.
- Kabuba, J. T. (2009) *Steam Extraction Of Essential Oils: Investigation Of Process Parameters*, A Dissertation Submitted To The Department Of Chemical Engineering Technology University Of Johannesburg, South Africa For The Fulfillment Of The Degree Of Magister Technologiae: Chemical Engineering Technology.
- Lawrence, B. M. (2007). *Mint The Genus Mentha*, Taylor & Francis Group, Boca Raton London, New York, ISBN-10: 0-8493-0779-4

کاروون (Carvone) اصلی‌ترین ترکیب موجود در اسانس این رقم نعنا بوده است. همچنین مقدار کاروون بدست آمده از نمونه‌های فرآوری شده با استفاده از جریان هوا (۸۷/۰۱٪) از روش کلونجر (۷۷/۷۶٪) بیشتر است. محققان مهمترین ترکیبات موجود در اسانس نعنا تیره اسپیکاتا را کاروون (۶۱/۶۸٪ تا ۷۲/۴۷٪) گزارش نموده‌اند (Verma *et al.*, 2010). گزارش‌های دیگر نیز نشان می‌دهند که برای این واریته در شرایط متفاوت کشت، نتایج مشابهی (۵۷/۳۶٪ تا ۷۴/۷۶٪) بدست آمده است (Pande *et al.*, 2011).

## نتیجه‌گیری

محاسبات تئوریک نشان می‌دهند با توجه به اینکه بیش از ۷۰ درصد از وزن گیاهان از آب تشکیل شده است بنابراین آب موجود در خود گیاه برای استخراج اسانس کافی است. با توجه به گزارش‌های موجود نظریه کافی بودن آب خود گیاه برای استخراج اسانس بخوبی تأیید می‌شود. روش استخراج در برداشت حداکثری اسانس تأثیر فراوانی دارد. روش ماکروویو با وجود مزیت‌های فراوان، در مقیاس صنعتی محدودیت‌های زیادی دارد اما بدلیل مزیت راندمان بهتر استخراج و زمان کمتر اسانس‌گیری در مقیاس آزمایشگاهی بکار می‌رود. در این تحقیق بر اساس محاسبات تئوریک روش استخراج با استفاده از جریان هوا پیشنهاد می‌شود.

- Pande, P. Chand, S. Pandey, A. & Patra, D. (2011). *Mentha spicata* Linn. Emend. Nathh. *SpringerReference*, 2(2), 242-249. Doi:10.1007/springerreference\_68940
- Razzaghi, S. E., Arabhosseini, A., Turk, M., Soubrat, T., Cendres, A., Kianmehr, M. H., Chemat, F. (2019). Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil. *Journal of Food Engineering*, 241, 26-32. doi:10.1016/j.jfoodeng.2018.07.018
- Stintzing, C. (2012). Stability Of Essential Oils: A Review, *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety*, Vol.2012.
- Taiz, L. and Zeiger, E. (2002). *Plant Physiology*, (third Ed.). Sinauer Associates Inc. Sunderland, MA. 690 Pages.
- Verma, R. S. Padalia, R. CH. Chauhan, A. (2010). Chemical Profiling of *Mentha Spicata* l.var. 'Viridis' and *Mentha Citrata* L. Cultivars at Different Stages, *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*, 4(1), 73-76.