

# بهینه سازی فرایند استخراج روغن های اساسی پوست تازه میوه نارنج با روش استخراج با کربن دی اکسید فوق بحرانی

سید محمد میرحیدری، زهرا امام جمعه\*<sup>+</sup>، سید محمدعلی ابراهیم زاده موسوی

کرج، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشکده مهندسی بیو سیستم، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، صندوق پستی ۳۱۵۸۷-۱۱۱۲۷

یدالله یمینی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۴۸۳۸-۱۴۱۵۵

**چکیده:** هیدروکربن های ترپنی، ترکیب های اصلی اساسی پوست میوه مرکبات هستند. از مهم ترین این ترپن ها، لیمونن است. این ترکیب به دما حساس بوده و روش های استخراجی مبتنی بر دما، مانند تقطیر با آب جوش یا بخار آب جوش، برای استخراج آن مناسب نیست. از طرفی روش استخراج با سیال فوق بحرانی  $CO_2$  ( $SF-CO_2$ ) به علت عمل در دمای پایین انتظار می رود کمترین تاثیر مخرب را بر کیفیت مواد استخراجی داشته باشد. در این پژوهش، روغن اساسی از فلاودو پوست تازه میوه نارنج وارسته آمارا با استفاده از روش استخراج با سیال فوق بحرانی ( $SFE$ ) استخراج شد. نظر به این که فرایند استخراج با سیال فوق بحرانی به شدت تحت تاثیر عامل های متفاوت عملیاتی به ویژه دما و فشار است، شرایط بهینه ی استخراج به روش  $SFE$  مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور با استفاده از طرح آماری تاگوجی در ۹ وضعیت (رانند) اثر چهار عامل در سه سطح شامل: فشار (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ اتمسفر)، دما (۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی گراد) زمان دینامیک استخراج (۱۵، ۲۵ و ۳۵ دقیقه) و درصد حجمی اصلاح گر متانول (۰، ۵ و ۱۰ درصد) بر میزان درصد حداکثر استخراج لیمونن بررسی شد. برای شناسایی مواد متشکل روغن به دست آمده، از روش کروماتوگرافی گازی GC-MS و ستون HP.۵ استفاده شد. نتیجه ی آزمایش ها نشان داد که در بهترین راند روش  $SFE$  (فشار ۳۰۰ اتمسفر، دما ۴۵ درجه سانتی گراد، زمان دینامیک استخراج ۱۵ دقیقه و میزان درصد اصلاح گر ۱۰ درصد) حدود ۹۴ درصد لیمونن استخراج شد.

**واژه های کلیدی:** استخراج با سیال فوق بحرانی، روغن اساسی، پوست نارنج، لیمونن، بهینه سازی.

**KEY WORDS:** Supercritical fluid extraction, Essential oils, Bitter orange peel, Limonene, Optimization.

## مقدمه

ارتفاع این درخت گاهی به ۴ تا ۵ متر می رسد و به طور معمول از میوه، برگ و گل آن، اسانس استخراج می شود [۲]. محل رویش

میوه نارنج *Citrus aurantium* var. *amara*. L. از نهان دانگان و گیاهی گل دار از تیره مرکبات Rutacea و جنس Citrus است.

آن در ایران در نواحی سواحل جنوبی دریای خزر و شهرهای مناطق جنوبی، بوم و جیرفت و استان فارس است.

\* عهده دار مکاتبات

استفاده می‌شود. در نوشابه‌های با طعم تلخ مثل انواع ماء الشعیر، استفاده از این اسانس مزیت زیادی در ایجاد طعم دارد. برای استخراج اسانس و روغن‌های اساسی<sup>(۱)</sup> از قسمت‌های متفاوت گیاهان، به‌طور سنتی از روش استخراج با حلال و تقطیر استفاده می‌شود. روش‌های استخراجی با حلال مانند تقطیر با آب جوش یا بخار آب جوش مبتنی بر دما بوده و برای استخراج مواد معطر<sup>(۲)</sup> که دارای ترکیب‌های فرار<sup>(۳)</sup> حساس به دما هستند، مناسب نیست.

شیمودا و همکاران در سال ۱۹۷۰ روغن پوست نارنج را به‌روش تقطیر و با ستون سیلیکاژل و به‌وسیله‌ی IR و GC-MS ردیابی کرده و مواد آن را با کمیتی کمتر از ۰/۰۱ درصد شناسایی کردند [۱]. آنها در کار خود گزارش کردند که عصاره استخراجی، بسیاری از ترکیب‌های خود را در اثر گرمادهی از دست می‌دهد. بنابراین، روش‌های استخراجی غیر گرمایی مانند روش استخراج با سیال فوق بحرانی<sup>(۴)</sup> روش مناسبی برای استخراج اسانس است. در استخراج با سیال فوق بحرانی، از خاصیت حلالیت و رسوخ بالای سیالات در حالت فوق بحرانی آنها برای استخراج مواد استفاده می‌شود. معمول‌ترین این سیالات آب و گاز کربنیک در حالت فوق بحرانی است.

استفاده از گاز کربنیک به‌عنوان حلال در استخراج اسانس‌ها کاربرد بیشتری دارد، زیرا این گاز در دما و فشار پایین (دمای ۳۱/۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷۴/۸ اتمسفر) به حالت فوق بحرانی رسیده و بنابراین، استخراج در دمای پایین صورت گرفته و کمترین آسیب به ترکیب‌های فرار وارد می‌آید.

در دهه اخیر استفاده از این روش در استخراج عصاره‌های گیاهی، روند رو به رشدی داشته به‌طوری که امروزه برای استخراج اسانس بیشتر گیاهان، به‌جای روش سنتی تقطیر، پیشنهاد می‌شود [۳-۷].

در مورد مرکبات در سال ۱۹۹۲ محققى به‌نام شین و همکارانش تحقیقی بر مبنای استخراج هیدروکربن‌های ترپنی از روغن پوست مرکبات به روش SFE انجام دادند [۸]. کوپلا و همکاران در سال ۱۹۸۷ از روش SFE در دمای پایین برای جداسازی ترپن‌ها از روغن پوست پرتقال استفاده کردند [۹]. در مورد استفاده از این روش برای استخراج روغن پوست نارنج و

اسانس آن با بوی قوی در صنایع داروسازی، پزشکی، آرایشی - بهداشتی، صنایع غذایی به‌ویژه صنایع نوشابه‌سازی و شیرینی‌پزی  
+E-mail: emamj@ut.ac.ir

بررسی کیفیت روغن استحصالی در شرایط متفاوت هنوز تحقیقی گزارش نشده است.

در این پژوهش از پوست تازه میوه رسیده نارنج وارپته آمارا به روش استخراج با سیال فوق بحرانی روغن اساسی استخراج شده و سپس کارایی روش بر اساس میزان لیمونن استخراجی در شرایط متفاوت عملیاتی فشار، دما، زمان دینامیک استخراج و درصد اصلاح‌گر<sup>(۵)</sup> مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق از پوست تازه میوه رسیده نارنج وارپته *Citrus aurantium var. amara L.* از تیره مرکبات Rutacea و جنس *Citrus*، به‌دست آمده در ماه بهمن سال ۱۳۸۲ از باغ‌های نمونه استان گیلان استفاده شد.

### استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE)

برای انجام این پژوهش، از دستگاه استخراج‌گر فوق بحرانی مدل Suprex Mps/۲۲۵ multipurpose system آزمایشگاه دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس تهران که دارای محفظه استخراج‌گری به حجم ۸ میلی‌لیتر است، و همچنین گاز کربنیک (CO<sub>۲</sub>) در حالت فوق بحرانی به‌عنوان حلال استفاده شد.

در استخراج اثر چهار فاکتور و هر فاکتور در سه سطح شامل: فشار (۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ اتمسفر)، دما (۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد)، زمان دینامیک استخراج - زمان پس از مرحله استاتیک که ورود سیال فوق بحرانی و مخلوط شدن با مواد هم‌زمان با خروج سیال فوق بحرانی با مواد استخراجی از محفظه است - (۱۵، ۲۵ و ۳۵ دقیقه) و میزان درصد حجمی اصلاح‌گر متانول (۰، ۵ و ۱۰ درصد v/v) در میزان درصد لیمونن استخراجی بررسی شد. به‌وسیله طرح آماری تاگوچی، اثر این سطوح در ۹ آرایه (راند) بررسی شدند (جدول ۱). در تمام ۹ آرایه، زمان استاتیک استخراج ( زمان اولیه که سیال در محفظه استخراج با

(۱) Essential oils

(۲) Aroma

(۳) Volatile compounds

رفت. دمای تزریق ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بود و دمای ستون با روند افزایشی از ۶۶ درجه سانتی‌گراد به ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. همچنین با استفاده از رابطه‌ی (۱)، زمان بازداری تمامی پیک‌های روغن‌های استحصالی، به‌دست آمد و با توجه به مقدار

اندیس کواتز آنها، تعداد کربن موجود در هر کدام مشخص شد.

$$KI = 100n + 100 \left( \frac{T_x - T_m}{T_n - T_m} \right) \quad (1)$$

در این رابطه  $T_x$  زمان بازداری پیک مواد حاصل از تجزیه است.  $T_m$  و  $T_n$  زمان‌های بازداری آلکان‌های نرمال و  $n$  تعداد کربن زمان بازداری کوچک‌تر ( $T_m$ ) هستند.

### روش آماری

در این تحقیق از روش آماری تاگوچی برای آرایه بندی بهترین وضعیت استخراج استفاده شد [۱۲]. برای رسیدن به شرایط بهینه، با طراحی روش تاگوچی اثر فاکتورهای موثر و عامل‌های محیطی بر ویژگی‌های کیفی بررسی شد. در ادامه چهار فاکتور و هر فاکتور در سه سطح با آرایه  $L_9$  بر اساس جدول ارتوگونال (جدول ۱) برای بهترین فرایند، طرح شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### بهینه‌سازی شرایط استخراج با سیال فوق بحرانی

با توجه به این که لیمونن ترکیب اصلی روغن اساسی پوست مرکبات است، بهینه‌سازی شرایط استخراج بر اساس درصد لیمونن موجود در روغن استخراجی انجام شد [۱۳ و ۱۴]. در جدول ۲ اثر سطوح هر یک از عوامل فشار، دما، زمان دینامیک و میزان اصلاح‌گر (متانول) در میزان درصد استخراج لیمونن با روش استخراج SFE آمده است.

با توجه به نتیجه‌های جدول مشاهده می‌شود که اثر سطوح فشار بر استخراج لیمونن در تمامی حالت‌ها معنی دار است. فشار حتی در کمترین مقدار (۱۰۰ اتمسفر) هم در استخراج این ترکیب

ماده مخلوط شده و عمل استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE) استاتیک صورت می‌گیرد) با توجه به شرایط دستگاه و حجم سلول استخراج ۲۰ دقیقه تعیین شد. از حلال دی کلرومتان خالص برای جمع‌آوری نمونه‌ها استفاده شد.

از آنجایی که نمونه‌های مورد آزمایش تازه بوده و آب‌گیری نشده بودند، حلال به‌همراه لیمونن و بقیه مواد استخراجی، مقدار زیادی آب نیز استخراج می‌کند. در ادامه فرایند وقتی در لوله‌ها و مجاری فشار شکن<sup>(۱)</sup> که ناگهان فشار کاهش می‌یابد و سیال از حالت فوق بحرانی خارج شده و توانایی محلول نگه داشتن مواد را از دست می‌دهد، در این حالت مواد محلول و از جمله آب از حلال جدا شده و با توجه به خواص ترمودینامیکی سیالات، سیال  $CO_2$  به‌سرعت با جذب دما از محیط تبخیر می‌شود که این موضوع باعث برودت شدید در مجاری فشار شکن می‌شود که به‌دلیل وجود آب در این لوله‌ها، احتمال تشکیل بلورهای یخ و برف و مسدود شدن مسیر می‌شود، به همین علت در استخراج مواد، آنها را قبلاً آب‌زدایی می‌کنند، اما در این تحقیق به همراه پالپ پوست میوه، پودر نم‌گیر سدیم سولفات خشک را نیز در سل استخراج‌گر ریخته و بلافاصله کار استخراج را انجام دادیم، بنابراین ضمن جلوگیری از مشکل مسدود شدن مسیر، در عمل از پوست تازه عمل استخراج انجام شد.

متانول و دی کلرومتان و پودر سدیم سولفات خشک به‌کار رفته در این آزمایش‌ها خالص و از فراورده‌های شرکت مرک بودند. گاز  $CO_2$  با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت پرهام گاز ایران تهیه شد. همچنین ترکیب‌های نمونه‌های استخراجی با نمونه به‌دست آمده به‌وسیله‌ی استخراج به روش تقطیر (HD) مقایسه شد.

#### شناسایی ترکیب‌ها در روغن اساسی استخراجی

برای شناسایی مواد تشکیل دهنده روغن به‌دست آمده از روش گاز کروماتوگرافی پیوسته<sup>(۲)</sup> شده با طیف سنج جرمی (GC-MS) استفاده شد. برای انجام کروماتوگرافی گازی از دستگاه GC مدل HP-۶۸۹۰ و با ستون  $\mu\text{-}25$  (۳۰m×۰/۲۵mm×m) HP-۵.MS و Mass spectra کوپل شده با مشخصات HP-۵۹۷۳ لابراتوار مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، استفاده شد. در کلیه بررسی‌ها گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد با سرعت ۱ میکرولیتر در دقیقه به‌عنوان گاز حامل به‌کار

سانتی‌گراد باعث افزایش میزان استخراج شده ولی افزایش آن از ۴۵ به ۵۵ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش میزان حلالیت لیمون شده و میزان استخراج به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. البته می‌توان اثر تخریبی دما بر ساختار لیمون را دلیل این پدیده ذکر کرد.

(۱) Restrictor

شکل ۱- اثر سطوح هر یک از عوامل بر روند استخراج لیمون. در آزمایش‌های تکمیلی با اعمال دماهای بالاتر و تعیین حدود دقیق تری از سقف دما، در وضعیت‌هایی که در اثر فقط همین فاکتور استخراج لیمون به صفر می‌رسد، حداکثر اثر تخریبی این عامل بر لیمون را می‌توان مشخص کرد. نتیجه‌های به‌دست آمده با داده‌های گزارش شده در مورد حلالیت لیمون در کربن دی‌اکسید فوق بحرانی در دما و فشارهای متفاوت همانگ است [۷]. طبق گزارش انجام شده در مورد اثر دما، بر میزان لیمون استخراجی به‌وسیله‌ی کربن دی‌اکسید فوق بحرانی، با افزایش دما، میزان لیمون استخراجی کاهش می‌یابد، درحالی که میزان استخراج با بالا رفتن فشار افزایش می‌یابد.

در مورد عامل زمان دینامیک همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش آن از سطح ۱ (۱۵ دقیقه) به سطح ۲ (۲۵ دقیقه) باعث کاهش میزان استخراج شده و پس از آن تاثیر معنی‌داری بر میزان استخراج ندارد. دلیل این روند را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که حداکثر لیمون آزاد در همان ۱۵ دقیقه اول استخراج می‌شود و بقیه لیمون درگیر در پیوندهای شیمیایی با مواد دیگر است. بنابراین، با روند کند تری استخراج می‌شود درحالی که با توجه به نتیجه‌های جدول ۲ می‌توان گفت که به‌کارگیری اصلاح‌گر در هر حال باعث افزایش میزان استخراج لیمون می‌شود. این پدیده احتمالاً به این علت است که سیال کربن دی‌اکسید غیرقطبی و لیمون دارای ساختار قطبی است که وجود اصلاح‌گر این نقیصه را برطرف می‌کند. در آزمایش‌های تکمیلی تعیین سقف اثر اصلاح‌گر قابل توجه است.

بهترین شرایط استخراج با توجه به نتیجه‌های جدول ۲ و شکل ۱ می‌تواند به این صورت خلاصه شود: فشار در سطح ۳

مؤثر است و با افزایش فشار تا سطح دوم (۲۰۰ اتمسفر) با شیب ملایمی، استخراج لیمون نیز افزایش می‌یابد (شکل ۱) و از سطح دوم تا سطح سوم (۳۰۰ اتمسفر) استخراج لیمون با نرخ بسیار بالاتری به حدود ۳ برابر سطح دوم و ۹/۵ برابر سطح اول می‌رسد. همچنان مشاهده می‌شود که افزایش دما از ۳۵ به ۵۵ (Sofidi et al., 2014) جدول ۱- چهار متغیر فشار، دما، درصد اصلاح‌گر و زمان دینامیک و سطوح متفاوت آنها در راندهای متفاوت استخراج به روش SFE.

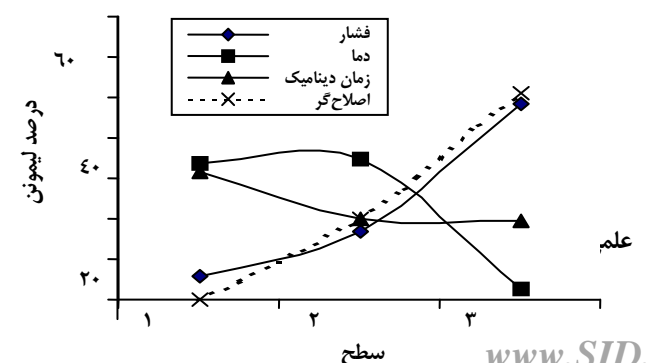
متغیر راند	فشار (اتمسفر)	دما (درجه سانتی‌گراد)	درصد متانول (V/V)	زمان دینامیک (دقیقه)
۱	۱۰۰	۳۵	۰	۱۵
۲	۱۰۰	۴۵	۵	۲۵
۳	۱۰۰	۵۵	۱۰	۳۵
۴	۲۰۰	۳۵	۱۰	۲۵
۵	۲۰۰	۴۵	۰	۳۵
۶	۲۰۰	۵۵	۵	۱۵
۷	۳۰۰	۳۵	۵	۳۵
۸	۳۰۰	۴۵	۱۰	۱۵
۹	۳۰۰	۵۵	۱۰	۲۵

جدول ۲- اثر سطوح هر یک از عوامل فشار، دما، زمان دینامیک و میزان اصلاح‌گر (متانول) در میزان درصد استخراج لیمون با روش SFE.

متغیر سطح	۱	۲	۳
فشار	۵/۶۵	۱۶/۹۶	۴۸/۵۳
دما	۳۳/۹۴	۳۴/۵	۲/۷۱
زمان دینامیک	۳۱/۵۶	۱۹/۹	۱۹/۶۹
اصلاح‌گر	۰	۱۹/۹۲	۵۱/۲۳

جدول ۳- شرایط بهینه و درصد تاثیر هر یک از متغیرهای عملیاتی بر کیفیت استخراج.

متغیر	شرایط سطح	سطح	درصد تاثیر در کیفیت استخراج
فشار	۳۰۰ اتمسفر	۳	۶۲/۲۴
دما	۴۵ درجه سانتی‌گراد	۲	۱۰/۷۸
زمان دینامیک	۱۵ دقیقه	۱	۷/۸۴
اصلاح‌گر	۱۰ درصد	۳	۲۷/۵۱



با توجه به نتیجه‌های جدول‌های ۲ و ۳ می‌توان نتیجه گرفت که درصد اصلاح‌گر و فشار به ترتیب بیشترین و زمان دینامیک کمترین تاثیر را در فرایند استخراج دارند. به منظور بررسی دقیق‌تر اثر عامل‌های فرایند روی کیفیت روغن‌های به‌دست آمده از ۹ راند استخراج‌های SFE، ترکیب‌های

(۳۰۰ اتمسفر)، دما در سطح ۲ (۴۵ درجه سانتی‌گراد)، زمان دینامیک در سطح ۱ (۱۵ دقیقه) و میزان اصلاح‌گر در سطح ۳ (۱۰ درصد حجمی) که تمامی شرایط ذکر شده در راند ۸ جدول ۱ آمده است. استفاده از آرایه‌های ۶ و ۹ علیرغم برخورداری از برخی شرایط مناسب برای استخراج لیمونن به‌علت تاثیر منفی دما (که در فشارهای بالاتر بیشتر است) به استخراج میزان ناچیزی از لیمونن منجر می‌شود.

جدول ۴- درصد ترکیب‌های شناسایی شده در روغن پوست نارنج تازه استخراج شده با روش‌های تقطیر و SFE (در شرایط متفاوت استخراج).

نام ترکیب نمونه	نمونه تقطیر شده (HD) (درصد)	راندهای متفاوت SFE								
		۱ (درصد)	۲ (درصد)	۳ (درصد)	۴ (درصد)	۵ (درصد)	۶ (درصد)	۷ (درصد)	۸ (درصد)	۹ (درصد)
Limmonene	۷۸/۱۳	-	۶/۵۱	۸/۱۳	۵۰/۸۸	-	-	۵/۹۳	۹۴/۶۷	-
Carveol	۲/۷۵	-	-	-	۲/۷۶	۶/۳۲	-	-	-	-
$\alpha$ -pinene	۱/۱۷	-	-	-	-	۱۲/۹۸	-	-	-	-
Benzene	-	-	-	-	-	۱۴/۶۱	-	-	-	۴/۲۵
Hexadecanoic acid	-	-	-	۱۵/۴	۳/۲	-	-	-	-	-
Octadecanoic acid	-	-	-	۲۵/۲۵	-	-	-	-	-	-
Terpinene	-	-	-	۲/۴۵	-	-	-	-	-	۲/۷۶
Terpineol	-	۱/۶۶	۲۰/۷	۲۰/۴	۳۱/۵	-	۳/۴۸	۱۳	-	۲/۳۳
Cresol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linalool	۱۰/۴	۳۰/۷	۲/۵۶	۴/۱۶	۳/۲۳	-	۱۵/۹۱	-	-	۲۳/۳
Linalyl formate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Citronellal	-	-	-	-	-	۲/۸	-	-	-	-
Myrecenol	-	-	-	-	-	-	۳	-	-	-
Cedrn	-	-	-	-	-	-	۱۲/۸	-	-	۱۳/۱۷
Comphen	-	-	-	-	-	-	-	-	۵/۳۳	-
Nootkatone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cineol	-	-	۲/۹۹	۱/۸۲	-	-	۹/۸۱	-	-	۹/۷۸
Decanal	-	-	-	-	-	۰/۲۵	-	-	-	-
Unknown	۷/۵۵	۴۰/۹	۳۹/۴۶	۵/۴	۴۱/۹۷	۵۵/۹	۳۳/۳۲	۱۵/۲۴	-	۳۴/۹۵

تازه حاصل از روش استخراج با SFE، در ۵ نمونه لیمونن دیده شد که بیشترین مقدار در راند ۸ با ۹۴/۶۷ درصد است.

این روغن‌ها مورد شناسایی دقیق قرار گرفتند و نتیجه‌ها به صورت ترکیب‌های تفکیک شده در جدول ۴ آمده است. با توجه به نتیجه‌های این جدول، از بین ۹ نمونه روغن گرفته شده از پوست

### شناسایی ترکیب‌های روغن‌های اساسی استخراجی

با توجه به نتیجه‌های جدول ۴ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان لیمون دیده شده، در راند ۸ روش SFE به میزان ۹۴/۶۷ درصد است. افزون بر این ترکیب، ترکیب‌های دیگری مانند کاروال (راند ۴ و ۵)، آلفایین، ترپین، ترپینول، سدرن، سینئول و ترکیب‌های دیگر کم و بیش در آن یافت می‌شود. می‌توان گفت که ترکیب‌های الکلی به‌طور مشترک از همه آنها استحصال شده است. نکته جالب توجه استخراج ناچیز اسیدهای چرب سنگین مانند هگزا دکانوییک اسید و اکتادکانوییک اسید است، و از آنجایی که وجود این‌گونه مواد در اسانس‌ها محدودیت مصرف را به‌همراه دارد، مقدار کم آنها در نمونه‌های استخراجی مزیت تلقی می‌شود. ترکیب‌های شناسایی شده در روغن حاصل از تقطیر، شامل ۷۸/۱۳ درصد لیمون، ۲ درصد کاروال، ۱/۱۷ درصد آلفا - پینن و ۱۰/۴ درصد لینالول است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان لیمون استخراجی با این روش نیز قابل توجه است و قابل مقایسه با نمونه استخراج شده به‌وسیله روش SFE است. با توجه به این‌که



جدول ۵ - تجزیه ترکیب‌های شناسایی شده بر اساس اندیس کواتز (KI) در نمونه های استخراجی به روش SFE.

اندیس کواتز (KI)	همی ترین ها ۹ کربنه KI ۱۰۰۰ زیر	مونوترین ها ۱۰ کربنه ۱۰۰۱-۱۱۰۰	۱۱ کربنه ۱۱۰۱-۱۲۰۰	۱۲ کربنه ۱۲۰۱-۱۳۰۰	۱۳ کربنه ۱۳۰۱-۱۴۰۰	۱۴ کربنه ۱۴۰۱-۱۵۰۰	مونوکوتی ترین ها ۱۵ کربنه ۱۵۰۱-۱۶۰۰	۱۶ کربنه ۱۶۰۱-۱۷۰۰	۱۷ کربنه ۱۷۰۱-۱۸۰۰	۱۸ کربنه ۱۸۰۱-۱۹۰۰	۱۹ کربنه ۱۹۰۱-۲۰۰۰	دی ترین ها ۲۰ کربنه ۲۰۰۱-۲۱۰۰
RUN	-	-	۴/۸۷	۴۳/۴۸	۱۰/۶۸	۲۸/۱۸	-	-	۱۲/۷۸	-	-	-
راند ۱	-	۱۳/۱۱	۲۸/۰۲	۴۱/۲۸	۱۴/۷۱	۲/۸۹	-	-	-	-	-	-
راند ۲	-	۱۳/۸۲	۲۶/۱۱	۹/۵۷	-	-	۱۵/۳۷	-	۲۵/۲۵	۹/۸۹	-	-
راند ۳	-	۵۰/۸۸	۳۷/۹۹	۵/۹۹	۲/۹۷	-	-	۲/۱۷	-	-	-	-
راند ۴	-	۱۴/۶۱	۳۶/۷۶	۲۴/۱۳	۲۴/۴۹	-	-	-	-	-	-	-
راند ۵	-	۲۰/۵	۲۲/۶۶	۳۱/۰۸	۵/۰۴	۱۲/۸	-	۷/۹۲	-	-	-	-
راند ۶	-	۵۰/۹۳	-	۲۸/۲۵	-	-	-	۲۰/۸۳	-	-	-	-
راند ۷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
راند ۸	-	۱۴/۰۳	۵/۱	۴۶/۰۱	۵/۶۸	۱۳/۸۷	-	۱۵/۳۲	-	-	-	-
راند ۹	-	۲۲/۲۴	۲۰/۱۹	۲۸/۷۲	۷/۹۵	۷/۲۲	۱/۹۲	۵/۷۸	۴/۷۵	۱/۲۴	-	-
جمع	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

است که حدود ۹۳/۳۲-۹۳/۶۸ درصد روغن استخراجی را تشکیل می‌دهد.

### نتیجه گیری نهایی

در این تحقیق از روش استخراج با سیال فوق بحرانی برای استخراج اسانس از پوست تازه نارنج استفاده شد. نتیجه‌ها نشان دادند که تغییرهای فشار، دما، زمان دینامیک و غلظت اصلاح‌گر بر کیفیت استخراج تاثیر می‌گذارد. همچنین نتیجه‌ها نشان دادند که بهترین میزان استخراج در شرایط فشار ۳۰۰ اتمسفر، دما ۴۵ درجه سانتی‌گراد، زمان دینامیک استخراج ۱۵ دقیقه و میزان درصد اصلاح‌گر ۱۰ درصد حاصل می‌شود. مقایسه کیفیت این اسانس با اسانس استخراج شده با روش تقطیر نشان داد که در صورت بهینه سازی شرایط استخراج، اسانس استخراج شده با روش SFE به مراتب دارای کیفیت و بازده بالاتری است.

### تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله نویسندگان مقاله از کمک های مالی شرکت زمزم ایران که امکانات مالی جهت انجام این تحقیق را فراهم کردند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

ترکیب اصلی به کار رفته در اسانس های طعم پرتقالی مصرفی در صنایع غذایی، لیمون است هر دو نمونه عصاره استخراجی می‌توانند در فرآورده‌های غذایی به‌عنوان اسانس کاربرد داشته باشند.

در این تحقیق برای بررسی عمیق‌تر کیفیت ترکیب‌های شناسایی شده به‌وسیله‌ی GC از شاخص بازدارندگی اندیس کواتز (KI) استفاده شد (جدول ۵). از مقایسه درصد ترکیب‌های متشکل هر یک از نمونه‌ها چنین برداشت می‌شود که بالاترین KI مربوط به ۱۸ کربنه‌ها است (درحالی که در نمونه های تقطیر شده بالاترین میزان KI مربوط به ۱۲ کربنه‌ها بود). این بدان معناست که در این نمونه ترکیب‌های با ساختارهای تا سزکوئی‌ترین‌ها ردیابی شده‌اند.

همین‌طور بیشترین مقدار ترکیب‌های استخراجی در محدوده ۱۲ کربنه دیده می‌شود. نتیجه‌های به‌دست آمده در این تحقیق با نتیجه‌های گزارش شده توسط سایر محققین که با استفاده از روش‌های دیگر استخراج، حاصل شده است هماهنگی دارد [۱۳]. نتیجه‌های این تحقیق که بر روغن استخراجی حاصل از پرس سرد پوست نارنج در ترکیه انجام شده است، نشان می‌دهد که از میان ۲۹ ترکیب شناسایی شده، ترکیب اصلی لیمون



تاریخ دریافت: ۱۴/۶/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴/۱۰/۵

## مراجع

[۱] پور مرتضوی اردکانی، سید مهدی؛ "استخراج روغن‌های فرار از دو گیاه برازیل بلوچی و رازیانه با دو روش استخراج با سیال فوق بحرانی و تقطیر"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، (۱۳۸۰).

- [2] Leung, A. Y. and Foster, S., "Encyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs and cosmetics", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. (1996).
- [3] Braddock, R. J., *J. of food Sci.*, **41**(1), p. 321 (1970).
- [4] Reverchon, E. and Iacuzio, G., *Chem. Eng. Sci.*, **52**, p. 3553 (1997).
- [5] Temelli, F., Chen, C.S. and Braddock, R. J., *Food Technol.*, **42**, p. 145 (1998).
- [6] Marrone, C., Poletto, M., Reverchon, E. and Stassi, A., *Chem. Eng. Sci.*, **53**, p. 3711 (1998).
- [7] Mira, B., Blasco, M., Berna, A. and Subirats, S., *J. Supercrit. Fluids*, **14**, p. 95 (1999).
- [8] Shin, D. H., Shimoda, M., Kawano, T. and Osajima, Y., *J. Jap. Soc. Food. Sci. Technol.*, **39**, p. 377 (1992).
- [9] Copella, S. J. and Barton, P., In: Squires, T. G., Paulaitis, M. E., (Eds), "Supercritical Fluids", ACS Symposium Series, pp. 203-212 (1987).
- [10] Sato, M., Kondo, M., Goto, M., Kodama, A. and Hirose, T., *J. Supercrit. Fluids*, **13**, p. 311 (1998).
- [11] Temelli, F., O'Connell, J. P., Chen, C. S. and Braddock, R. J., *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **29**, p. 618 (1990).
- [12] Dugo, P., Mondello, L., Sebastiani, E., Ottana, R., Errante, G. and Dugo, G., *J. of Liqu. Chroma. & Technol.*, **22**, p. 2991 (1999).
- [13] Gulay Kirbaslar, F. and Ismail Kirbaslar, S., *J. of Essen. Oil Res.*, **15**, p. 6 (2003).
- [14] Kubeczka, K. H. and Formacek, V., "Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, LTD., West Sussex, UK., (2002).