

استخراج فوق بحرانی و آنالیز سینمالدهید موجود در پوست درخت دارچین و بررسی شرایط موثر بر آن در مقایسه با سایر روش‌های سنتی

شیما مسقطی، سید محمد قریشی*⁺

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: پژوهش‌ها نشان می‌دهد، اسانس دارچین (به ویژه ماده سینمالدهید) می‌تواند در درمان بیماران مبتلا به دیابت مؤثر باشد. در نتیجه هدف اصلی از انجام این پژوهش، بررسی آزمایشگاهی استخراج فوق‌بحرانی ترکیب سینمالدهید از پوست گیاه دارچین می‌باشد. نخست به مقایسه روش‌های سنتی استخراج اسانس دارچین با روش استخراج فوق‌بحرانی پرداخته شد سپس ماده موثره اسانس دارچین (سینمالدهید) با استفاده از کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی اصلاح شده با مقدارهای ثابتی از متانول (1 mL)، از پوست درخت دارچین استخراج و با روش استخراج با حلال آلی با دستگاه سوکسله مقایسه شد. استخراج با سیال فوق‌بحرانی (SFE) با در نظر گرفتن زمان استاتیک ۲۰ دقیقه و اندازه متوسط ذره‌ها (۰٫۶۷۴ میلی‌متر) انجام شد. چهار متغیر مؤثر بر این فرایند، دما (۴۰°C تا ۸۰°C)، فشار (۱۰-۳۰ Mpa)، شدت جریان کربن دی‌اکسید (۲٫۵-۰٫۵ mL/min) و زمان استخراج دینامیک (۱۲۰-۴۰ دقیقه) می‌باشند که آزمایش‌ها بر اساس آن‌ها انجام گرفت و تأثیرشان بر میزان بازدهی مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: استخراج فوق‌بحرانی؛ استخراج سوکسله؛ سینمالدهید؛ کروماتوگرافی گازی؛ شرایط عملیاتی.

KEYWORDS: Supercritical extraction; Soxhlet extraction; Cinnamaldehyde; Gas chromatography; Operating conditions.

مقدمه

و انسولین سنگ بنای درمان دیابت به شمار می‌روند، ولی عوارض جانبی داروها، عدم توانایی کافی آن‌ها در پیشگیری و کنترل مناسب عوارض بیماری و همچنین کاهش اثربخشی داروها در طول زمان، پژوهشگران را به بررسی روش‌های جدید و کشف راه‌های مناسب‌تر برای کنترل این بیماری و عوارض آن ترغیب می‌نماید پاسخ ناکافی به برخی از درمان‌های رایج دیابت موجب شده

دیابت یک بیماری متابولیک با تأثیر بر متابولیسم گلوکز، چربی و پروتئین و یک مشکل بزرگ بهداشتی با شیوع روبه افزایش در جهان و مسبب عوارضی مانند نفروپاتی، نوروپاتی، رتینوپاتی و کوری است [۱-۳]. در مدیریت بیماری دیابت تغییر سبک زندگی شامل رژیم مناسب، ورزش و مصرف داروهای کاهنده قند خون باید مدنظر قرار گیرد [۴] اگرچه داروهای خوراکی کاهنده قند خون

*E-mail: ghoreshi@cc.iut.ac.ir

*عهدہ دار مکاتبات

ضد سرطان گامالونیک اسید با کربن دی‌اکسید فوق بحرانی به روش نیمه پیوسته از بذر گل گاو زبان، استخراج اسانس روغنی گیاه اسطوخودوس با کربن دی‌اکسید فوق بحرانی، استخراج عصاره از برگ گیاه گالگا آفیسینالیس به دو روش استخراج با حلال آلی (سوکسله) و استخراج به وسیله سیال فوق‌بحرانی [۱۵]، استخراج گلیسیریزیک اسید از ریشه گیاه شیرین بیان با استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی در مقیاس آزمایشگاهی [۱۶] و استخراج آنتی‌اکسید ایپی‌گالوکاتچین‌گالات از برگ چای سبز [۱۷] اشاره نمود. هدف اصلی از انجام این پروژه، بررسی آزمایشگاهی استخراج فوق بحرانی ترکیب سینامالدهید از پوست گیاه دارچین می‌باشد. آنالیز عصاره‌ی استخراجی و بررسی ترکیب درصد سینامالدهید موجود در عصاره با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام شد.

مقایسه روش‌های سنتی استخراج با روش استخراج فوق بحرانی

نوع روش به کار رفته برای استخراج و عصاره‌گیری از بافت‌های گیاهی به نوع بافت گیاهی، نوع ماده جداسازی و مقاومت ماده جدا شده به گرما بستگی دارد و انتخاب یک روش مناسب استخراج می‌تواند غلظت آنتی‌اکسیدان‌های مربوط به گیاه را افزایش دهد. هر روش، بازده استخراج متفاوتی دارد و ترکیب‌های گوناگونی در عصاره به دست آمده از هر روش موجود است. انواع روش‌های تقطیر، استخراج با حلال در دمای محیط و با استفاده از گرما (سوکسله) از روش‌های سنتی استخراج می‌باشند که در ادامه به توضیح مختصر و مقایسه هر یک با روش استخراج فوق بحرانی پرداخته می‌شود.

الف) تقطیر با بخار آب

یکی از روش‌های سنتی استخراج عصاره گیاهان، تقطیر با بخار آب است. بر پایه‌ی سه سامانه تقطیر با آب، تقطیر با آب و بخار و تقطیر با بخار تاکنون طراحی و ساخته شده است که در مقیاس صنعتی عموماً از سامانه تقطیر با بخار استفاده می‌شود. در این سامانه اندام گیاه مورد نظر صرفاً تحت تأثیر بخار آب با فشار کم قرار می‌گیرد و بخار بعد از عبور از توده گیاه، اسانس آن را در قسمت سردکن سامانه جمع می‌کند.

برای نمونه ژام و همکاران [۱۸] عصاره دارچین را به کمک تقطیر با بخار به مدت ۶ ساعت به دست آورده و عصاره به کمک

تا در آمریکا حدود ۲ میلیون نفر از روش‌های طب مکمل و جایگزین برای درمان دیابت استفاده کنند. از بین روش‌های گوناگون طب مکمل برای درمان دیابت بیش‌ترین توجه به درمان‌های گیاهی و غذایی است [۵].

یکی از گیاهان دارویی که به عنوان ادویه نیز به کار برده می‌شود، دارچین می‌باشد ترکیب‌های اصلی عصاره‌ی دارچین شامل دو دسته اصلی پلی‌فنل‌ها و فنول‌های فرار است. در میان پلی‌فنول‌ها به طور عمده شامل وانیلیک، کافئیک، گالیک، پروتوکاتچیک، کوماریک و اسید فرولیک بوده و فنول‌های فرار آن بسته به بخشی از گیاه که از آن اسانس استخراج شده است، متفاوت می‌باشد. در پوست درخت دارچین، سینامالدهید با بیش‌ترین درصد (۶۲٪-۷۳٪) بسته به نوع روش استخراج اسانس به عنوان ماده اصلی بوده و دیگر ترکیب‌ها فرار شامل هیدروکربن‌ها و ترکیب‌ها اکسیژن (به عنوان مثال بتا-کاربوفیلین، اوژنول، بنزیل بنزوات، لینالول، اوژنول استات و استات سینامیل) می‌باشد [۱۰-۱۶].

اجزای موجود در عصاره پوست گیاه دارچین، همچون سینامالدهید که در این پژوهش به استخراج آن پرداخته شده است، دارای ویژگی‌های بسیاری مانند درمان دیابت، کاهنده چربی خون، ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی، ضدالتهاب، مقابله با سرطان، جلوگیری‌کننده از عفونت‌های قارچی و باکتریایی و بسیاری ویژگی دیگر می‌باشند. کاربردهای دارویی نیازمند یک روش مناسب برای استخراج با مراحل پاکسازی بدون استفاده از حلال‌های آلی سمی است. استخراج فوق بحرانی به ویژه استخراج با کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی به دلیل دارا بودن برتری‌هایی همچون غیر سمی بودن، خلوص بالا و قیمت پایین در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از روش استخراج توسط سیال فوق بحرانی به جای روش استخراج با حلال‌های آلی متداول صورت گرفته است. همچنین SFE در زمینه‌های گوناگونی مانند فرایندهای استخراج و خالص‌سازی، شیمی و بیوشیمی و به تازگی در استخراج فلزها و فرایندهای پلیمری مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. همچنین روش استخراج در کشورمان ایران نیز به شدت مورد توجه قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به مدل‌سازی استخراج فوق بحرانی مانیتول از برگ درخت چنار [۱۲]، انجام آزمایشگاهی و شبیه‌سازی استخراج با کربن دی‌اکسید فوق بحرانی و با آب زیر بحرانی مانیتول از برگ زیتون [۱۴، ۱۳]، استخراج روغن دانه گیاه گل مغربی، استخراج اسید چرب

با دستگاه پرس تحت فشار قرار می‌دهند. از برتری‌های روش ماسراسیون این است که بدون به کار بردن دستگاه قابل انجام بوده و ارزان‌تر است ولی زمان بسیار طولانی عصاره‌گیری موجب از بین رفتن مواد دارویی در باقیمانده گیاهی می‌شود.

حسینی و همکاران [۲۱] در پژوهشی اسانس دارچین را به روش خیساندن در مدت زمان ۳ روز و به کمک ۱۵۰ میلی لیتر حلال متانول استخراج و خاصیت آنتی اکسیدانی آن به مقدار $IC_{50}=7795 \mu\text{g/mL}$ گزارش کردند. روشن است روش استخراج فوق بحرانی با مدت زمان ۱۰۰ دقیقه و حجم کمک حلال ۱ میلی لیتر از اهمیت بیشتری برخوردار است.

د) روش حلال سرد

به منظور استخراج عصاره به روش حلال سرد، نخست گیاه مورد نظر و حلال به نسبت و زمان مشخصی (به طور معمول ۲۴ ساعت) در دمای محیط، بر روی شیکر تحت اختلاط قرار می‌گیرد. سپس صاف کردن با استفاده از کاغذ صافی یا به کمک دستگاه سانتریفوژ انجام می‌شود. به منظور حذف حلال، عصاره‌های به دست آمده در دستگاه روتاری تحت عملیات تقطیر در خلأ در بازه‌ی دمای 50°C – 55°C قرار می‌گیرند.

کمالی روستا و همکاران [۲۲] در پژوهش خود نشان دادند میزان کل ترکیب‌های فنولیک در روش حلال سرد با وجود راندمان کمتر نسبت به روش سوکسله، بیش‌تر از عصاره‌های به دست آمده به روش سوکسله می‌باشد. آن‌ها همچنین بیش‌ترین میزان کل ترکیب‌های فنولیک دارچین را در عصاره‌ی استونی به دست آمده از روش حلال سرد و بازه آن برابر با ۱/۶۷ و بازه سینامالدهید موجود در عصاره ۱/۱۶ درصد گزارش شده که نسبت به استخراج فوق بحرانی که (۰/۶ درصد) بیش‌تر است اما مدت زیاد استخراج (۲۴ ساعت) و استفاده از حلال آلی از مهم‌ترین عیب‌های این روش در مقابل روش استخراج فوق بحرانی می‌باشد.

ه) روش سوکسله^(۳)

استخراج با استفاده از گرما به روش سوکسله از روش‌های متداول عصاره‌گیری می‌باشد. یکی از برتری‌های این روش این است که امکان انجام چندین استخراج سوکسله به طور همزمان و ملایم نگه داشتن گرما طی زمان استخراج وجود دارد. از عیب‌های

کروماتوگرافی لایه نازک سیلیکاژل^(۱) مورد آنالیز قرار گرفت، نتیجه‌ها نشان داد اسانس دارای ۶۱ درصد سینامالدهید و ۲۹ درصد سینامیک اسید بوده است. به طور کلی آمارها نشان می‌دهد که انواع روش‌های تقطیر در مقایسه با روش استخراج فوق بحرانی با وجود داشتن بازده بالای استخراج، معایبی از جمله خطر اتلاف ترکیب‌های ناپایدار در برابر گرما، غیر عملی بودن فرایند به صورت خودکار و زمان طولانی استخراج را به همراه دارد.

ب) روش کلونجر (تقطیر با آب)

در این روش، گیاه مورد نظر به طور مستقیم در یک بالن تقطیر دارای آب قرار گرفته، به طوری که حدود دو سوم حجم بالن توسط آب اشغال شده و گرما داده می‌شود. بخارهای تولید شده آب دارای مولکول‌های اسانسی نیز هستند. این بخارها پس از عبور از لوله‌های مبرد، مایع شده و در قسمت گیرنده جمع‌آوری می‌شود. برای نمونه کمالی روستا و همکاران [۱۹] اسانس دارچین را با استفاده از دستگاه کلونجر استخراج کردند و راندمان استخراج و کل ترکیب‌های فنولی موجود در عصاره‌ی دارچین را با استفاده از روش فولین سیوکالتیو^(۲) اندازه‌گیری و بازده استخراج را ۱/۳ درصد اعلام نمودند.

پاراناگاماس و همکاران [۲۰] نیز اسانس دارچین را به کمک روش کلونجر در مدت ۶ ساعت جمع‌آوری کرده سپس به کمک کروماتوگرافی گاز مورد تجزیه تحلیل قرار و بازده استخراج برای پوست، برگ، میوه و ریشه به ترتیب برابر با ۱/۲، ۰/۷۵، ۲ و ۰/۵ درصد گزارش نمودند. شایان ذکر است ترکیب درصد سینامالدهید در عصاره به دست آمده از پوست دارچین برابر با ۵۰/۵ درصد در نتیجه میزان بازدهی سینامالدهید ۰/۶ درصد می‌باشد که در مقایسه با استخراج فوق بحرانی سینامالدهید (با بازده ۰/۶) در زمان طولانی‌تری انجام می‌گیرد.

ج) روش ماسراسیون (خیساندن)

برای انجام این روش، گیاه خرد شده را با مقدار مشخصی حلال به صورت مکرر ۲ الی ۵ روز تمام در گرمای اتاق هم‌زده و پس از این زمان که تعادل غلظت مواد موجود در حلال و بافت گیاهی برقرار شده است، عمل عصاره‌گیری را پایان داده و سپس عصاره به دست آمده را صاف نموده و باقی‌مانده گیاهی را

(۱) Silica gel thin layer chromatography (TLC)

(۲) Folin Ciocalteu

(۳) Soxhlet

حلال‌های کلردار و برخی از حلال‌های آلی مورد مصرف در صنایع، مانند کلروفلوروکربن برای لایه ازن زیان آورند. بنابراین با جایگزینی گاز کربن دی‌اکسید به عنوان حلال در فرایندهای فوق بحرانی این مشکل حل شده است [۲۴].

همان‌گونه که در بالا بیان شد استخراج با سیال فوق بحرانی نسبت به استخراج به روش سنتی دارای برتری‌های بسیاری می‌باشد. از جمله برتری‌های این نوع استخراج عبارت‌اند از:

- صرفه‌جویی در مصرف حلال

در روش استخراج فوق بحرانی حلال به طور کامل از فرآورده قابل بازیابی است. با توجه به کاهش مصرف حلال و استفاده دوباره آن از نظر اقتصادی با صرفه است. در این روش مصرف حلال‌های آلی کاهش یافته و در بسیاری از موارد، میزان حلال آلی مورد استفاده بسیار اندک است.

- کیفیت دلخواه فرآورده‌ها و ایمنی

پس از اتمام عملیات استخراج، سیال مورد استفاده در فرایند به راحتی با برداشتن فشار از آنالیت جدا می‌شود. با توجه به حضور نداشتن حلال در فرآورده‌ی نهایی، کیفیت فرآورده نسبت به سایر روش‌ها بهبود می‌یابد. همچنین فرایند استخراج می‌تواند در دمای پایین انجام شود، در نتیجه برای استخراج مواد حساس به دما مناسب است. با توجه به غیر سمی بودن کربن دی‌اکسید و سازگاری آن با محیط زیست، استخراج با این سیال دارای پاکیزگی بیشتر و خطر کمتر نسبت به استخراج با سیال است.

- آنالیز آسان

این فناوری می‌تواند به فناوری‌های دیگر نظیر کروماتوگرافی و طیف‌سنجی متصل شود و در نتیجه امکان شناسایی و جداسازی مستقیم ترکیب‌های استخراج شده وجود دارد.

- قدرت حلالیت بالا و تغییر پذیری آن

قدرت حلالیت برخی از سیال‌های فوق بحرانی بسیار بالا می‌باشد، همچنین با تغییر دما و فشار کنترل می‌شود. در نتیجه، با استفاده از سیال فوق بحرانی امکان استخراج دسته‌ای از آنالیت‌ها با قطبیت و اندازه‌های متفاوت فراهم می‌شود.

- سرعت انجام عملیات

یکی از ارزش‌ترین برتری‌های این روش نسبت به روش‌های جداسازی قدیمی، سرعت آن است. استخراج با سیال فوق بحرانی می‌تواند در مدت زمان ۱۰ الی ۶۰ دقیقه

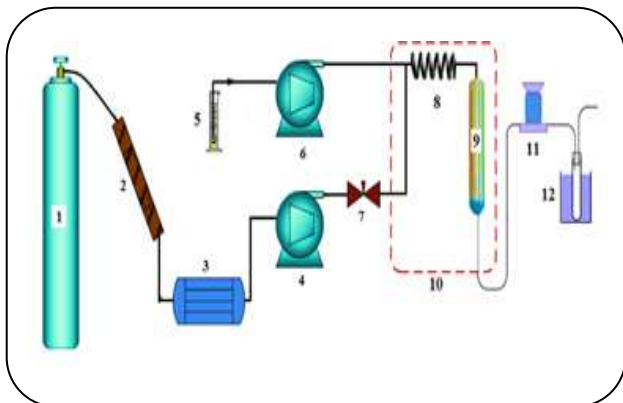
این روش می‌تواند به زمان بالای استخراج و میزان مصرف بالای حلال اشاره نمود. همچنین جزء مورد نظر به علت امکان تجزیه گرمای و یا واکنش با حلال ممکن است ویژگی‌های خود را از دست بدهد.

فایده‌های این شیوه عبارتند از جابه‌جایی تعادل انتقالی با آوردن مکرر حلال تازه برای تماس با شبکه جامد، برقرار کردن دمای استخراج به نسبت بالا با گرمای بالن تقطیر، نیاز نداشتن به صاف کردن بعد از لیچینگ و ساده و ارزان بودن روش. عیب‌های آن عبارتند از: زمان استخراج طولانی، مقدار زیاد حلال استفاده شده، مهیا نشدن آشفتگی (هم‌زدن)، که می‌تواند در دستگاه سوکسله در صورت وجود داشتن باعث تسریع فرایند شود، مقدار زیاد حلال استفاده شده، به شیوه تبخیر یا تغلیظ کردن نیاز دارد، امکان تجزیه گرمای ترکیب‌های هدف که نمی‌تواند نادیده گرفته شود چون استخراج به طور معمول در دمای ذوب حلال برای مدت طولانی رخ می‌دهد. برای مثال در پژوهشی وونگ و همکاران [۲۳] اسانس دارچین را با استفاده از دو روش تقطیر با بخار آب و سوکسله استخراج کردند. اسانس به کمک دستگاه کروماتوگرافی فاز مایع با کارایی بالا^(۱) آنالیز شده و درصد سینامالدهید در تقطیر با بخار پس از ۱۰ ساعت و دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در حدود ۹۰٪ و در روش سوکسله پس از ۱۰ ساعت به کمک حلال اتانول ۶۲-۷۳٪ نشان داده شد. همان‌گونه که دیده می‌شود میزان ماده آنتی‌اکسیدانی در روش سوکسله کاهش یافته و به عبارتی تجزیه گرمای رخ داده است. شایان ذکر است بخاری که در روش تقطیر با بخار آب به دست می‌آید نسبت به بخار تولیدی در روش سوکسله (بخارهای اتانول) برای محیط زیست بی‌خطر تر است.

(و) روش استخراج فوق بحرانی

یکی از دلایل گسترش سیال‌های فوق بحرانی این است که فرایندهای غذایی، آرایشی و دارویی و غیره نیازمند رسیدن به درجه خلوص در حد استاندارد هستند. برای نمونه بازیابی کامل حلال در صنایع دارویی و غذایی ضروری است. در حالی که در روش‌های معمول مانند تقطیر و استخراج مایع - مایع، بازیابی کامل حلال میسر نیست. دلیل دیگر گسترش سیالات فوق بحرانی این است که حلال‌های آلی به ویژه حلال‌های کلردار برای محیط زیست مضر هستند. به طوری که امروزه ثابت شده که

(۱) High performance liquid chromatography (HPLC)



شکل ۱- شمای کلی دستگاه SFE.

روش استخراج

روش استخراج بدین صورت است که نخست در ستون استخراج ۲ گرم نمونه مخلوط می‌شود. سپس به تدریج ۱ میلی‌لیتر متانول را به سامانه تزریق می‌شود. پس از قرار دادن سل در درون گرمخانه و رسیدن به دما و فشار مورد نظر، پمپ خاموش شده و در این حالت استخراج استاتیک (۲۰ دقیقه) شروع می‌شود. پس از پایان زمان استاتیک، با باز کردن شیر و روشن کردن پمپ، مایع با شدت جریان تنظیم شده به مدت زمان دینامیک مورد نظر از روی بستر سل استخراجی عبور کرده و وارد تنظیم‌کننده فشار برگشتی می‌شود. با شکست فشار توسط شیر فشارشکن، سیال فوق بحرانی کربن دی‌اکسید به حالت زیر بحرانی تبدیل شده و خاصیت حلالیت بالای همانند مایعات و ضریب نفوذ بالای همانند گازها را از دست داده و دیگر قادر به حل ترکیبهای استخراج شده نمی‌باشد. نمونه‌های استخراجی در یک بطری کوچک دارای متانول مرک شده که در درون یک بشر ۱۵ میلی‌لیتری قرار دارد، جمع‌آوری می‌شود.

استخراج سوکسله

در این روش عصاره با شستشوی چندباره به‌وسیله حلال آلی استخراج می‌شود. قدرت استخراج وابسته به سیال و دمای استخراج می‌باشد. با این‌که این روش بسیاری از شرایط استخراج ایده‌آل را دارا نیست، اما در طی ۱۰۰ سال گذشته به عنوان یک روش استاندارد معرفی شده است. زمان لازم برای یک استخراج با سوکسله در بازه‌ی بین ۶ تا ۴۸ ساعت می‌باشد. در شکل ۲ نمایی از سامانه سوکسله نشان داده شده است. در این پژوهش استخراج سوکسله به مدت ۸ ساعت و به کمک حلال آلی متانول انجام گرفت و میزان سینامالدهید استخراج شده برابر با ۲۱/۱۵ میلی‌گرم به ازای

به‌طور کامل انجام گیرد در حالی که چندین ساعت برای استخراج به کمک حلال مایع، زمان لازم است [۲۵].

افزون بر برتری‌های بیان شده در بالا، این روش دارای برتری‌های دیگری چون بازده و کارایی بالا، عدم احتیاج به پیش‌تعلیظ‌کنندگی، توانایی نفوذ سریع حلال در ساختار مواد غیره می‌باشد.

بخش تجربی

استخراج فوق بحرانی

در این قسمت به استخراج سینامالدهید از دارچین به روش استخراج فوق بحرانی خواهیم پرداخت. هدف اصلی آزمایش‌ها، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی دما، فشار، نرخ جریان و زمان عملیات در طی استخراج به منظور حصول بالاترین میزان بازدهی می‌باشد.

مواد استفاده شده در آزمایش‌ها

برای انجام آزمایش‌ها از مواد زیر استفاده شده است:

(۱) پوست درخت دارچین که از هند وارد ایران شده و از مش ۳۵-۲۰ عبور داده شده است. کل رطوبت موجود در آن با انجام سنجش رطوبت، کمتر از ۵٪ دیده شد که با توجه به اثر کمک حلالی این مقدار آب و افزایش نرخ استخراجی نیازی به حذف رطوبت نبود [۲۵].

(۲) کربن گاز دی‌اکسید با درجه خلوص بالای ۹۹ درصد.

(۳) متانول مطلق.

(۴) سینامالدهید استاندارد خریداری شده با درجه خلوص بالای ۹۹ درصد.

دستگاه استخراج فوق بحرانی

اجزای اصلی دستگاه استخراج فوق بحرانی شامل (۱) مخزن گاز CO_2 ، (۲) غربال مولکولی برای حذف ناخالصی‌های گاز CO_2 ، (۳) صافی متخلخل فلزی برای اطمینان از خلوص گاز، (۴) سردکننده‌ی گردش، (۵) پمپ فشار بالا، (۶) لوله‌های ماریپیچ برای اطمینان از رسیدن سیال به حالت فوق بحرانی، (۷) سل استخراج، (۸) سامانه کنترل دما (گرمخانه)، (۹) شیر کنترل‌کننده جریان (تنظیم‌کننده فشار برگشتی) و (۱۰) ظرف جمع‌آوری نمونه می‌باشد. در شکل ۱ شمای کلی دستگاه SFE نشان داده شده است.

مشخص بودن غلظت محلول‌های استاندارد، نمودار کالیبراسیون سینامالدهید خالص به دست می‌آید. با استفاده از این نمودار و سطح زیر منحنی مربوط به نمونه‌های استخراجی، غلظت‌های سینامالدهید موجود در هر نمونه محاسبه شده است.

وزن سینامالدهید در نمونه‌ی مورد نظر به دست می‌آید. که با تقسیم کردن مقدار سینامالدهید در هر آزمایش بر مقدار به دست آمده از آزمایش سوکسله میزان بازیابی سینامالدهید به دست می‌آید. شایان ذکر است آزمایش سوکسله بر مبنای آزمایش ۱۰۰ درصد قرار گرفته است.

نتیجه‌ها و بحث

آزمایش‌ها را بدون اصلاحگر و با اصلاحگرهای استن، ان‌هگزان و متانول انجام شد که با توجه به قطبیت سینامالدهید و غیر قطبی بودن کربن دی‌اکسید تنها در حضور اصلاحگر متانول استخراج ماده مورد نظر با کیفیت بهتری ممکن شد که در همه آزمایش‌ها حجم متانول ۱ میلی لیتر در نظر گرفته شده است. در اینجا اثر پارامترهای مختلفی چون دما، فشار، اصلاحگر، شدت جریان کربن دی‌اکسید و زمان دینامیک مورد بررسی قرار گرفته است.

دما و فشار

فشار و دمای سیال فوق بحرانی دو پارامتر اساسی و تأثیرگذار در فرایند استخراج فوق بحرانی می‌باشند. در آزمایش استخراج سینامالدهید از دارچین، تأثیر فشار بر روی میزان بازیابی در دمای 60°C و شدت جریان جریان $1/5 \text{ mL/min}$ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص است افزایش فشار از 10 MPa به 20 MPa باعث افزایش میزان بازیابی سینامالدهید شده است که این امر می‌تواند به دلیل افزایش دانسیته و حلالیت کربن دی‌اکسید و افزایش توانایی حلال پوشی در اثر افزایش فشار باشد، اما با افزایش بیش‌تر فشار از 20 MPa به 30 MPa اثر کاهشی نفوذپذیری و ضریب انتقال جرم در فشارهای بالا بر اثر افزایشی دانسیته غلبه کرده و میزان بازیابی سینامالدهید کاهش یافته است [۲۶، ۲۷]. افزایش دما از 40 تا 68 درجه سلسیوس باعث افزایش میزان بازیابی می‌شود که نشان دهنده غالب بودن اثر مربوط به فشار بخار اجزا حل شونده می‌باشد. اما زمانی که دما به 68 رسید، با افزایش بیش‌تر دما درصد بازیابی سینامالدهید کاهش می‌یابد، بنابراین در این‌جا اثر منفی مربوط به چگالی غالب بوده است. در واقع در طول محور دما شاهد پدیده حلالیت وارون هستیم و



شکل ۲- دستگاه استخراج سوکسله.

۲ گرم نمونه دارچین اولیه به دست آمد در نتیجه بازده استخراج سینامالدهید به روش سوکسله برابر با $1/06$ درصد می‌باشد.

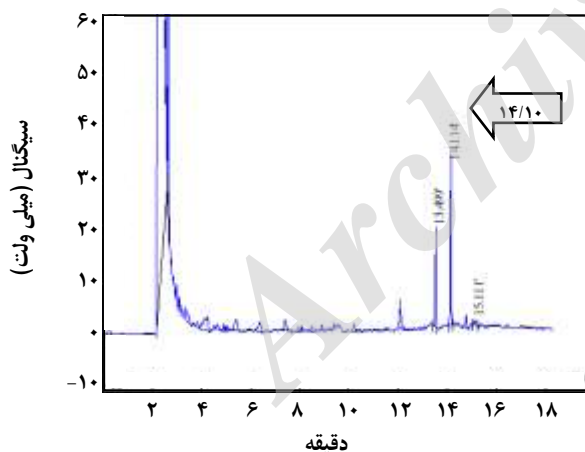
آنالیز سینامالدهید استخراجی در نمونه‌های استخراجی

برای تعیین مقدار سینامالدهید در نمونه‌های استخراجی، از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) به کمک ستون آنالیز از sol gel-wax به ویژگی‌های زیر می‌باشد. یک پیش ستون پیش از ستون تجزیه‌ای برای حذف مواد ذره‌ای و آلاینده‌ها از حلال‌ها و اجزای نمونه به کار برده شد. سایر پارامترهای دستگاهی در جدول ۱ آورده شده است. در ابتدا برای ترسیم نمودار برسنجی سینامالدهید، مقدار $0/1$ میلی‌گرم از اوژنول خالص در 100 میلی‌لیتر متانول مرک حل شده سپس با رقیق کردن محلول پایه غلظت‌های جدید از اوژنول ساخته شده و $0/5$ میکرولیتر از این محلول‌ها توسط سرنگ GC به ستون تزریق شد. نخست 1 میکرو لیتر از اسانس با سرنگ ویژه جی سی، به انجکتور دستگاه تزریق می‌شود. اسانس تزریق شده تحت تأثیر دمای انجکتور تبخیر شده و وارد ستون می‌شود. مواد گوناگون موجود در اسانس بر اساس قطبیت، وزن مولکولی، نقطه جوش و طبق برنامه دمایی داده شده به ستون و با فشاری که گاز حامل دارد در طول ستون جلو رفته، در زمان‌های گوناگون از ستون خارج می‌شوند و در ته ستون، از جلوی دتکتور عبور می‌نمایند.

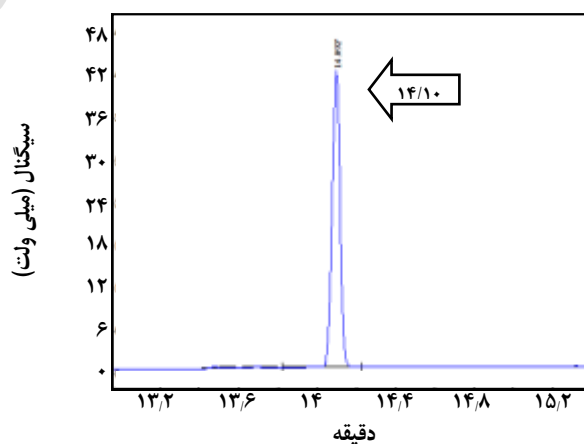
سطح زیرمنحنی به دست آمده برای هر محلول استاندارد با استفاده از نرم‌افزار مربوط به دستگاه محاسبه شده و با توجه به

جدول ۱- پارامترهای آنالیز GC.

نام دستگاه	کروماتوگرافی گازی
نام سازنده	SGE استرالیا
نام ستون	Sol Gel-wax
طول ستون	۳۰ متر
قطر ستون	۰,۲۵ میلی متر
ضخامت فیلم	۰,۲۵ میکرومتر
اندازه‌ی ذره‌ها	۱ میکرومتر
دمای اولیه ستون	سلسیوس
سرعت بالا رفتن دمای ستون	۱۵ درجه سلسیوس بر دقیقه
دمای نهایی ستون	۲۵۰ درجه سلسیوس
زمان باقی ماندن در مای نهایی ستون	۱۵ دقیقه
دمای انجکتور	۲۵۰ درجه سلسیوس
دمای دتکتور	۲۵۰ درجه سلسیوس
گاز حامل	نیتروژن
زمان باقی ماندن در دمای اولیه	۱ دقیقه



شکل ۴- کروماتوگرام GC نمونه‌ی استخراجی.



شکل ۳- کروماتوگرام GC سینامالدهید استاندارد.

همان گونه که در شکل ۷ و ۸ نشان داده شده افزایش فشار از ۱۰ به ۲۰ مگاپاسکال و افزایش دما از ۴۰ به ۶۸ درجه سلسیوس و سپس کاهش دما از ۸۰ به ۶۸ درجه سلسیوس میزان ماده استخراجی را افزایش می‌دهد.

دمای حلالیت معکوس در این جا همان دمای بهینه استخراج می‌باشد. شاطان ذکر است که برای بررسی هریک از پارامترها، پارامترهای دیگر ثابت در نظر گرفته شده و پارامتر مورد نظر تغییر داده شده است. و بدین ترتیب نتیجه‌ها به صورت زیر به دست آمده است.

شدت جریان کربن دی اکسید

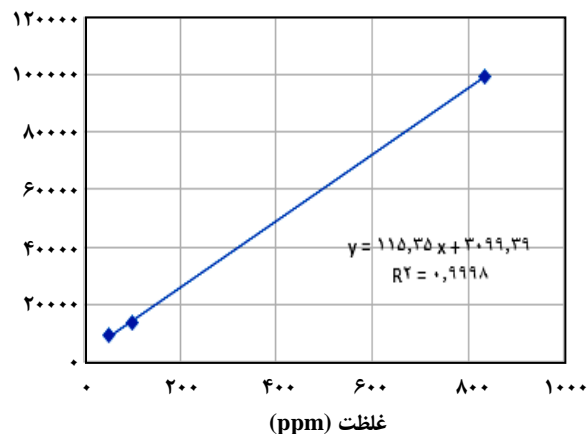
تأثیر شدت جریان جریان بر روی میزان بازیابی سینامالدهید در دمای 60°C و فشار 20MPa نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل مشخص است، افزایش نرخ جریان حلال از 0.5 mL/min به 1.8 mL/min سبب کاهش ضخامت لایه فیلمی اطراف ذره جامد می‌شود و در نتیجه با غلبه بر مقاومت انتقال جرم اطراف ذره جامد و مقاومت سطح مشترک مربوط به انتقال جزء حل‌شونده از ماتریس نمونه به سیال فوق بحرانی و همچنین افزایش ضریب انتقال جرم فیلمی (ضریب انتقال جرم فیلم ساکن اطراف ذره‌ها) سبب افزایش میزان بازیابی سینامالدهید می‌شود [۳۱]. ولی در شدت جریان‌های بالاتر از 1.8 تا 2.5 افزایش بیشتر نرخ جریان، به دلیل کاهش زمان اقامت و خروج حلال به صورت غیر اشباع از سامانه و افزایش ضریب پراکندگی محوری، با غلبه بر اثر افزایشی، باعث ثابت ماندن میزان بازیابی سینامالدهید می‌شود.

زمان دینامیک

در طی زمان دینامیک، حلال تازه از روی نمونه‌ها عبور می‌کند. تا زمانی که نیروی محرکه‌ی مؤثری بین سیال تازه و نمونه برای انتقال جرم وجود داشته باشد افزایش زمان دینامیک باعث افزایش درصد بازیابی عصاره می‌گردد. با افزایش بیشتر زمان استخراج، نمونه و کمک حلال در داخل ستون استخراج تمام شده است و اختلاف غلظت اجزا در دو فاز سیال و جامد به‌وجود نمی‌آید، بنابراین نیروی محرکه‌ی لازم جهت انتقال جرم کاهش یافته و در این حالت راندمان استخراج به تقریب ثابت می‌ماند. در آزمایش‌ها از زمان 40 به 80 میزان استخراج افزوده شده درحالی‌که از زمان 80 به 120 میزان استخراج تفاوت زیادی نداشته، بنابراین ادامه زمان چندان مفید نخواهد بود.

نتیجه‌گیری

با آزمایش‌های صورت گرفته مشاهده شد با افزایش فشار از 10 به 20 مگاپاسکال و افزایش دما از 40 به 68 درجه سلسیوس و سپس کاهش دما از 80 به 68 درجه سلسیوس، میزان ماده استخراجی را افزایش می‌یابد. همچنین دیده شد، افزایش نرخ جریان حلال از 0.5 mL/min به 1.8 mL/min سبب کاهش ضخامت لایه فیلمی اطراف ذره جامد می‌شود و در نتیجه با غلبه بر مقاومت انتقال جرم اطراف ذره جامد و مقاومت سطح مشترک مربوط به انتقال جزء حل‌شونده از ماتریس نمونه



شکل ۵ - نمودار برسنجی سینامالدهید.

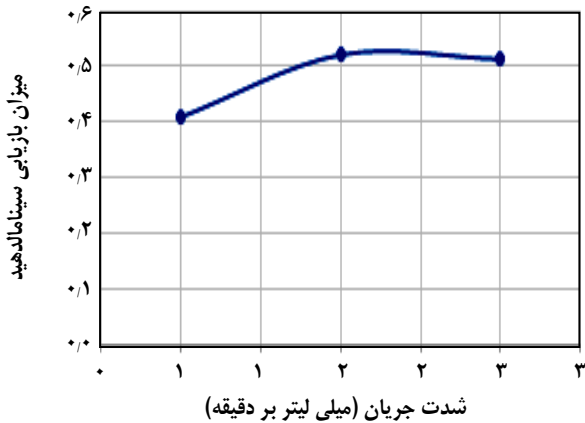
افزودن اصلاحگر

اصلاحگر یک ماده آلی است که فراریت آن بین حلال فوق بحرانی و جزء حل‌شونده مورد استخراج است و بیش‌تر در غلظت پایینی (۱ تا ۵ درصد مولی) به حلال فوق بحرانی افزوده می‌شود تا ویژگی‌هایی همچون، قطبیت و برهم‌کنش ویژه را تغییر دهد، البته بدون این که تغییر مهمی در چگالی و تراکم‌پذیری حلال فوق بحرانی ایجاد کند. یک اصلاحگر می‌تواند با ایجاد برهم‌کنش با یک یا چند جزء، سبب بهبود در جداسازی انتخابی شود. توانایی کمک حلال مربوط به قطبیت، دو قطبی القایی و برخورد مولکولی بین پیوندهای $\pi-\pi$ است [۲۸]. از دلایلی که به فرایند استخراج یک اصلاحگر افزوده می‌شود به شرح زیر می‌باشند:

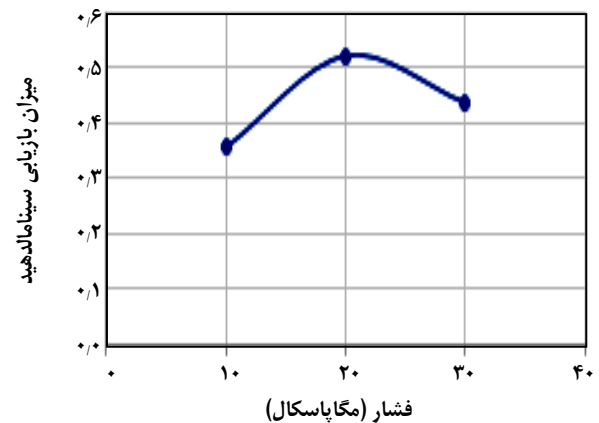
- افزایش قطبیت کربن دی اکسید فوق بحرانی به منظور بهبود حلالیت مواد حل‌شونده
- آسان کردن فرایند دفع ماده حل‌شونده از ماتریس نمونه
- جداسازی آنالیت با حل نمودن آن از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکولی در حالت فوق بحرانی

مولکول‌های قطبی اصلاحگر برای مکان‌های فعال با اجزای حل‌شونده به رقابت پرداخته و همچنین ساختار ماتریس نمونه را به‌هم‌ریخته و به این ترتیب باعث سرعت عملیات دفع می‌شوند [۲۹، ۳۰].

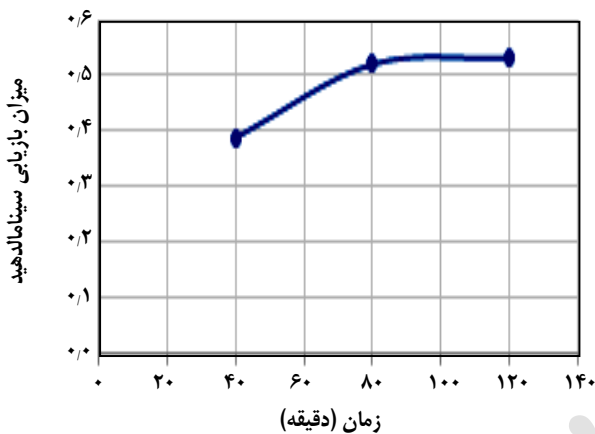
در این بخش با توجه به انجام آزمایش بدون کمک حلال و عدم استخراج ماده مورد نظر و همچنین انجام آزمایش با حلال استن، ان‌هگزان و متانول نهایتاً متانول به عنوان کمک حلال انتخاب شد. میزان اصلاحگر در همه آزمایش‌ها 1 میلی لیتر انتخاب شده است.



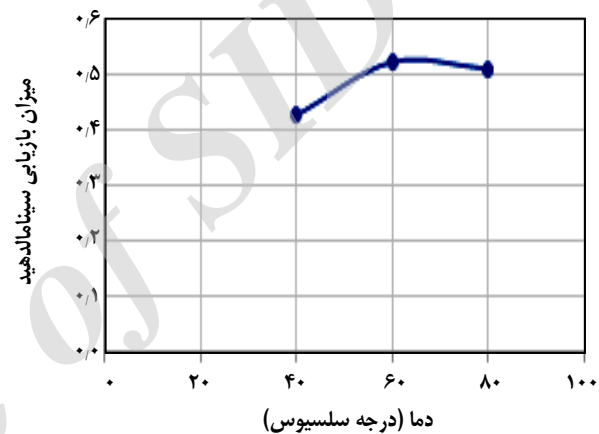
شکل ۸ - تأثیر شدت جریان بر استخراج سینامالدهید.



شکل ۶ - تأثیر فشار بر استخراج سینامالدهید.



شکل ۹ - تأثیر زمان بر استخراج سینامالدهید.



شکل ۷ - تأثیر دما بر استخراج سینامالدهید.

شکل‌های ۶ تا ۹ دیده می شود میزان بیشینه بازده استخراج سینامالدهید برابر با ۰/۶ درصد در زمان کوتاه ۱۰۰ دقیقه می‌باشد.

قدردانی

بدینوسیله از حمایت دانشگاه صنعتی اصفهان در این پژوهش قدردانی می‌شود.

به سیال فوق بحرانی و همچنین افزایش ضریب انتقال جرم فیلمی (ضریب انتقال جرم فیلم ساکن اطراف ذره‌ها) سبب افزایش میزان بازیابی سینامالدهید می‌شود و در مورد عامل زمان نیز در افزایش زمان ۴۰ به ۱۰۰ میزان استخراج افزوده شده درحالی که از زمان ۱۰۰ به ۱۲۰ میزان استخراج تفاوت زیادی نکرده است، بنابراین ادامه زمان چندان مفید نخواهد بود. همان‌گونه که در نمودارهای

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۶/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۴

مراجع

- [1] Atalay M., Laaksonen DE. *Diabetes, Oxidative Stress and Physical Exercise, Journal of Sports Science & Medicine: 1(1):1-14 (2002).*

- [2] Memisoğullari R., Taysı S., Bakan E., Capoglu I., [Antioxidant Status and Lipid Peroxidation in Type II Diabetes Mellitus](#), *Cell Biochemistry and Function*, **21**(3):291-296 (2003).
- [3] Raskin P., Jovanovic L., Berger S., Schwartz S., Woo V., Ratner R., [Repaglinide/Troglitazone Combination Therapy: Improved Glycemic Control in Type 2 Diabetes](#), *Diabetes Care*, **23**(7): 979-83 (2000).
- [4] Warren R.E., [The Stepwise Approach to the Management of Type 2 Diabetes](#), *Diabetes Research and Clinical Practice*, **65**:S3-S8 (2004).
- [5] Ogbera A., Dada O., Adeleye F., Jewo P., [Complementary and Alternative Medicine Use in Diabetes Mellitus](#), *West African Journal of Medicine*, **29**(3): 158-161 (2010).
- [6] Elumalai S., Kesavan R., Ramganes S., Murugesan R., [Isolation, Purification and Identification of the Anti-Diabetic Components from Cinnamomum Zeylanicum and Cinnamomum Cassia Bark Oil Extracts](#), *Current Botany*, **2**(6): 1-7 (2011).
- [7] Schmidt E., Jirovetz L., Buchbauer G., Eller G.A., Stoilova I., Krastanov A., et al., [Composition and Antioxidant Activities of the Essential Oil of Cinnamon \(Cinnamomum Zeylanicum Blume\) Leaves from Sri Lanka](#), *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, **9**(2):170-82 (2006).
- [8] Faix Š., Faixová Z., Plachá I., Koppel J., [Effect of Cinnamomum Zeylanicum Essential Oil on Antioxidative Status in Broiler Chickens](#), *Acta Veterinaria Brno.*, **78**(3):411-417 (2009).
- [9] Roy H., Lundy S., [Resveratrol](#), *Pennington Nutrition Series*, **7**:1-4 (2005).
- [10] Govender H., "A Comparative Study of Solvent Extraction, Soxhlet Extraction, Steam Distillation, Headspace Analysis and Headspace Solid Phase Microextraction for the Extraction of Volatile Terpenoid Compounds in the Curry Leaf Plant (*Murraya Koenigii*)", University of KwaZulu, Durban (2010).
- [۱۱] ابوالقاسمی، حسین؛ عروجی، رضا؛ مهدویان، محمد؛ وطنی، ضحی؛ [پیش‌بینی حلالیت فتوکرمیک رنگی Spiroindolinonaphthoxazine در کربن دی اکسید فوق بحرانی با استفاده از معادله‌های حالت درجه سوم](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۲۶: ۱۰۵ تا ۱۱۲ (۱۳۸۶).
- [12] Ghoreishi S., Sharifi S., [Modeling of Supercritical Extraction of Mannitol from Plane Tree Leaf](#), *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **24**(5):1037-48 (2001).
- [13] Ghoreishi S.M., Shahrestani R.G., Ghaziaskar H.S., [Experimental and Modeling Investigation of Supercritical Extraction of Mannitol from Olive Leaves](#), *Chemical Engineering & Technology*, **32**(1):45-54 (2009).
- [14] Akgerman A., Erkey C., Ghoreishi S.M., [Supercritical Extraction of Hexachlorobenzene from Soil](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**(1):333-339 (1992).
- [15] Ghoreishi S.M., Bataghva E., Dadkhah A.A., [Response Surface Optimization of Essential Oil and Diosgenin Extraction from Tribulus Terrestris Via Supercritical Fluid Technology](#), *Chemical Engineering & Technology*, **35**(1):133-41 (2012).

- [16] Hedayati A., Ghoreishi S., [Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Glycyrrhizic Acid from Licorice Plant Root Using Binary Entrainer: Experimental Optimization via Response Surface Methodology](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **100**:209-217 (2015).
- [17] Ghoreishi S., Heidari E., [Extraction of Epigallocatechin Gallate from Green Tea via Modified Supercritical CO₂: Experimental, Modeling and Optimization](#), *The Journal of supercritical fluids*. **72**:36-45 (2012).
- [18] Jham G.N., Dhingra O.D., Jardim C.M., Valente V.M., [Identification of the Major Fungitoxic Component of Cinnamon Bark Oil](#), *Fitopatologia Brasileira*, **30**(4):404-408 (2005).
- [19] Kamaliroosta L., Gharachorloo M., Kamaliroosta Z., KH A.Z., [Extraction of Cinnamon Essential Oil and Identification of Its Chemical Compounds](#), *Journal of Medicinal Plants Research*, **6**(4):609-614 (2012).
- [20] Paranagama P., Wimalasena S., Jayatilake G., Jayawardena A., Senanayake U., Mubarak A., [A Comparison of Essential Oil Constituents of Bark, Leaf, Root and Fruit of Cinnamon \(Cinnamomum zeylanicum Blum\) Grown in Sri Lanka](#), *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, **29**(3-4):147-153 (2010).
- [۲۱] حسینی، ناصر؛ ملکی، علی اکبر؛ چنگیزی، سعید؛ ناظمی، منا؛ بررسی قابلیت اسانس و فراکشن‌های مختلف عصاره متانولی آویشن شیرازی، مریم گلی، رزماری، خالواش و دارچین در مهار رادیکال‌های آزاد، *مجله دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد*، (۱):۲۰ تا ۲۸، (۱۳۹۱).
- [۲۲] کمالی‌روستا، لیلا؛ قوامی، مهرداد؛ قرچورلو، مریم؛ عزیزی‌نژاد، رضا؛ استخراج عصاره دارچین و بررسی تاثیر آن بر پایداری روغن آفتابگردان، *مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران*، (۱):۶ تا ۱۳، (۱۳۹۰).
- [23] Wong Y., Ahmad-Mudzaqqir M., Wan-Nurdiyana W., [Extraction of Essential Oil from Cinnamon \(Cinnamomum zeylanicum\)](#), *Oriental Journal of Chemistry*, **30**(1):37-47 (2014).
- [24] Salgin U., [Extraction of Jojoba Seed Oil Using Supercritical CO₂+ Ethanol Mixture in Green and High-Tech Separation Process](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **39**(3): 330-337 (2007).
- [25] Anitescu G., Tavlarides L., [Supercritical Extraction of Contaminants from Soils and Sediments](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **38**(2):167-180 (2006).
- [26] Mukhopadhyay M., "Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide", CRC press. (2000).
- [27] Eckert C.A., [Supercritical Fluids as Solvents for Chemical and Materials Processing](#), *Nature*., **383**: 313-318 (1996).
- [28] Şanal İ., Bayraktar E., Mehmetoğlu Ü., Çalımlı A., [Determination of Optimum Conditions for SC-\(CO₂ + ethanol\) Extraction of β-Carotene from Apricot Pomace Using Response Surface Methodology](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **34**(3):8-331 (2005).
- [29] Sarker M.Z.I., Selamat J., Habib A.S.M.A., Ferdosh S., Akanda M.J.H., Jaffri J.M., [Optimization of Supercritical CO₂ Extraction of Fish Oil from Viscera of African Catfish \(Clarias gariepinus\)](#), *International Journal of Molecular Sciences*, **13**(9):11312-11322 (2012).

- [30] Ara K.M., Jowkarderis M., Raofie F., [Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Essential Oils and Fatty Acids from Flixweed \(*Descurainia Sophia L.*\) Seed Using Response Surface Methodology and Central Composite Design](#), *Journal of Food Science and Technology*, **52**(7):4450-4458 (2015).
- [31] Lu T., Gaspar F., Marriott R., Mellor S., Watkinson C., Al-Duri B., et al., [Extraction of Borage Seed oil by Compressed CO₂: Effect of Extraction Parameters and Modelling](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **41**(1):68-73 (2007).

Archive of SID