



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش طراحی
فرآیند

عنوان:

استخراج تیمول از بذر زنیان با آب فوق گرم و
سوکسله

توسط:

ندا بدرخانی

استاد راهنما:

دکتر علی حقیقی اصل

به نام آنکه تکیه بر نامش غروری است جاودانه

سپاس خدای را که سخنوران در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عز و جل":

از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر علی حقیقی اصل که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ همچنین از سرکار خانم مهندس مریم خواجه نوری به دلیل یاریها و راهنماییهای بی‌چشمداشت ایشان که بسیاری از سختی‌ها را برایم آسانتر نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

خدایا! مرا به علم توانگر ساز و به حلم زینت بخش و به تقوا عزیز کن و به عافیت زیبایی ده.

خدایا! از زوال نعمت و تغییر عافیت و غضب ناگهانی و همه چیزهایی که مایه ناخشنودی توست به تو پناه می‌برم.

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان
است
به پاس قلب‌های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می
گراید
و به پاس محبت‌های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم و همسر مهربانم تقدیم می‌کنم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول / بررسی شیوه‌های استخراج اسانس‌های طبیعی از گیاهان
۲.....	۱-۱ مقدمه
۳.....	۲-۱ تعریف استخراج
۴.....	۳-۱ مقایسه روش‌های استخراج
۵.....	۱-۳-۱ نمونه‌های مایع
۷.....	۲-۳-۱ نمونه‌های جامد
۷.....	۱-۲-۳-۱ استخراج سوکسله
۹.....	۲-۲-۳-۱ تقطیر آبی
۱۰.....	۳-۲-۳-۱ استخراج با کمک امواج ماکروویو
۱۳.....	۴-۲-۳-۱ استخراج با کمک امواج فراصوت
۱۵.....	۵-۲-۳-۱ استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی
۱۸.....	۶-۲-۳-۱ استخراج با مایع تحت فشار
۲۰.....	۷-۲-۳-۱ استخراج با آب فوق گرم
۲۲.....	۳-۳-۱ مقایسه‌ی روش‌های استخراج برای نمونه‌های جامد
۲۷.....	۴-۱ نتیجه‌گیری

فصل دوم / معرفی استخراج با آب فوق گرم و کاربردهای آن

۲۹.....	۱-۲ مقدمه
۲۹.....	۲-۲ آب فوق گرم
۳۵.....	۳-۲ اصول اساسی SWE
۳۵.....	۱-۳-۲ تغییرات در خواص فیزیکی و شیمیایی آب
۳۷.....	۲-۳-۲ سینتیک استخراج
۳۸.....	۴-۲ کاربردهای SWE

- ۳۸..... ۱-۴-۲ استخراج ترکیبات فعال زیستی و تغذیه‌ای از مواد گیاهی و غذایی
- ۳۹..... ۱-۴-۲ آنتی‌اکسیدان‌ها
- ۴۰..... ۲-۴-۲ ترکیبات فنولی
- ۴۲..... ۳-۴-۲ اسانس‌ها
- ۴۴..... ۴-۴-۲ سایر مواد گیاهی و غذایی
- ۴۵..... ۲-۴-۲ حذف آلاینده‌های آلی از مواد غذایی
- ۴۸..... ۳-۴-۲ اصلاح نمونه‌های محیطی
- ۵۰..... ۴-۴-۲ استخراج آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها از خاک‌ها و رسوبات
- ۵۲..... ۵-۲ مقایسه کلی استخراج با آب فوق گرم با سایر روش‌های متداول استخراج
- ۵۳..... ۶-۲ نتیجه‌گیری

فصل سوم/ بررسی پارامترهای موثر بر استخراج با آب فوق گرم و طراحی آزمایش (تاگوچی)

- ۵۷..... ۱-۳ مقدمه
- ۵۸..... ۲-۳ پارامترهای موثر بر فرآیند استخراج در SWE
- ۵۸..... ۱-۲-۳ ساختار شیمیایی عصاره
- ۵۹..... ۲-۲-۳ دما
- ۶۱..... ۳-۲-۳ دبی جریان آب
- ۶۱..... ۴-۲-۳ PH
- ۶۲..... ۵-۲-۳ فشار
- ۶۲..... ۶-۲-۳ تجزیه
- ۶۳..... ۷-۲-۳ مدت زمان استخراج
- ۶۴..... ۸-۲-۳ حالت استخراج دینامیک یا استاتیک
- ۶۵..... ۹-۲-۳ اصلاح کننده‌ها و مواد افزودنی
- ۶۵..... ۱۰-۲-۳ اندازه ذرات

- ۳-۲-۱۱ شکل هندسی و ابعاد محفظه‌ی استخراج ۶۶
- ۳-۳ انتخاب پارامترهای مؤثر برای انجام آزمایشات ۶۷
- ۳-۴ طراحی آزمایش تاگوچی ۶۸

فصل چهارم / آشنایی با ویژگی‌ها و ترکیبات اصلی گیاه زنیان

- ۴-۱ مقدمه ۷۲
- ۴-۲ شرح گیاه ۷۳
- ۴-۳ ترکیبات شیمیایی ۷۴
- ۴-۴ خواص و کاربرد ۷۵

فصل پنجم / مواد لازم و انجام آزمایشات بر روی گیاه زنیان

- ۵-۱ مقدمه ۷۸
- ۵-۲ مواد و روش‌ها ۷۹
- ۵-۲-۱ مواد ۷۹
- ۵-۲-۲ آماده‌سازی نمونه ۸۰
- ۵-۲-۳ تعیین درصد رطوبت نمونه ۸۰
- ۵-۲-۴ تقطیر آبی ۸۰
- ۵-۲-۵ استخراج سوکسله ۸۰
- ۵-۲-۶ سیستم استخراج با آب فوق گرم ۸۱
- ۵-۲-۷ آزمایش‌های استخراج با آب فوق گرم ۸۳
- ۵-۲-۸ تغلیظ و آنالیز مواد استخراج شده ۸۳
- ۵-۲-۹ نحوه استخراج مایع-مایع عصاره آبی ۸۴
- ۵-۲-۱۰ تجزیه و آنالیز مواد استخراج شده ۸۴

فصل ششم/ بررسی و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی

- ۱-۶ بررسی کمی آزمایش‌ها ۸۷
- ۲-۶ نتایج بدست آمده از انجام آزمایشات ۸۹
- ۳-۶ تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایشات تاگوجی ۸۹
- ۱-۳-۶ تحلیل نتایج بدست آمده با مقدار میانگین ۹۱
- ۱-۱-۳-۶ بررسی اثر دما ۹۳
- ۲-۱-۳-۶ بررسی اثر دبی جریان آب ۹۳
- ۳-۱-۳-۶ بررسی اثر توزیع اندازه ذرات ۹۳
- ۴-۱-۳-۶ بررسی اثرات متقابل بین فاکتورها ۹۴
- ۵-۱-۳-۶ بررسی سینتیک استخراج ۹۵
- ۲-۳-۶ تحلیل نتایج بدست آمده با نسبت S/N ۹۶
- ۱-۲-۳-۶ کاربرد نسبت S/N ۹۶
- ۲-۲-۳-۶ تبدیل نتایج به نسبت‌های S/N ۹۷
- ۳-۲-۳-۶ مزیت نسبت S/N ۹۸
- ۴-۲-۳-۶ محاسبه نسبت S/N ۹۸
- ۳-۳-۶ تحلیل نتایج بدست آمده با واریانس (ANOVA) ۱۰۰
- ۱-۳-۳-۶ تعاریف، روابط و نمادها در تحلیل واریانس (ANOVA) ۱۰۰
- ۲-۳-۳-۶ برآورد نتایج در شرایط بهینه ۱۰۳
- ۳-۳-۳-۶ دامنه اطمینان نتایج در شرایط بهینه ۱۰۴
- ۴-۳-۳-۶ پیش‌بینی نتایج آزمایشات در ترکیب‌های گوناگون پارامترها ۱۰۵
- ۴-۶ مقایسه با شیوه‌های مرسوم ۱۰۶
- ۱-۴-۶ سرعت استخراج ۱۰۶
- ۲-۴-۶ کیفیت روغن ۱۰۶
- ۳-۳-۶ بازده ۱۰۹

فصل هفتم / نتیجه‌گیری و پیشنهادات برای تحقیقات آتی

۱-۷ نتیجه‌گیری ۱۱۱

۲-۷ نظرات و پیشنهادات آتی ۱۱۲

مراجع ۱۱۴

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): مراحل استخراج از نمونه‌های جامد	۴
شکل (۲-۱): دستگاه استخراج سوکسله	۸
شکل (۳-۱): دستگاه تقطیر آبی	۹
شکل (۴-۱): (a) هیدروتقطیر به کمک امواج ماکروویو (b) هیدرونفوذ به کمک امواج ماکروویو و جاذبه	۱۲
شکل (۵-۱): فروپاشی حباب کایتاسیون و آزادسازی مواد گیاهی	۱۴
شکل (۶-۱): سیستم استخراج فراصوت آزمایشگاهی	۱۵
شکل (۷-۱): دیاگرام دانسیته- فشار برای دی اکسید کربن	۱۶
شکل (۸-۱): دیاگرامی از یک واحد آزمایشگاهی استخراج با سیال فوق بحرانی مجهز به دو سل جدا کننده	۱۸
شکل (۹-۱): اساس سیستم PLE و پارامترهای موثر	۱۹
شکل (۱۰-۱): پکینگ سل استخراج در PLE	۲۰
شکل (۱۱-۱): شکل شماتیک تجهیزات استخراج با آب فوق گرم	۲۱
شکل (۱۲-۱): شماتیک سیستم استخراج با آب فوق گرم	۲۲
شکل (۱-۲): تغییرات در قطبیت (ثابت دی الکتریک ϵ) ویسکوزیته و کشش سطحی آب در مقایسه با مخلوط آب با متانول و استونیتریل	۳۱
شکل (۲-۲): نمودار فشار بر حسب دما برای آب	۳۲
شکل (۳-۲): نمایش گرافیکی نتایج بدست آمده از جستجوی مقالات در سایت اسکوپس	۳۲
شکل (۴-۲): دانسیته آب (kg/m^3) بر حسب دما (K)	۳۳
شکل (۵-۲): ویسکوزیته آب (kg/m^3) بر حسب دما (K)	۳۴
شکل (۶-۲): تغییرات در ثابت دی الکتریک و کشش سطحی آب با دما	۳۶
شکل (۷-۲): نمایش شماتیک پیشنهاد شده مراحل استخراج SWE	۳۷
شکل (۸-۲): کروماتوگرام‌های بدست آمده برای GA و VA در گاسترودیا الاتا	۴۰

- شکل (۳-۱): بازدهی استخراج کپسایسین‌های مختلف در دماهای مختلف ۵۹
- شکل (۳-۲): فلوجارت طراحی آزمایش تاگوچی ۶۸
- شکل (۴-۱): گروه‌های شیمیایی ناهمگن موجود در روغن‌های اسانسی ۷۳
- شکل (۴-۲): نمونه‌هایی از گیاه و دانه زنیان ۷۵
- شکل (۴-۳): ساختار شیمیایی تیمول و کارواکرول ۷۵
- شکل (۵-۱): شماتیکی از مراحل استخراج گیاه زنیان با آب فوق گرم ۷۹
- شکل (۵-۲): شماتیکی از سیستم SWE ۸۲
- شکل (۵-۳): سیستم استخراج با آب فوق گرم موجود در آزمایشگاه ۸۲
- شکل (۶-۱): کروماتوگرام GC تیمول غلظت ۱/۲ میلی‌گرم/ میلی‌لیتر ۸۸
- شکل (۶-۲): منحنی استاندارد تیمول ۸۸
- شکل (۶-۳): فلوجارتی از تحلیل نتایج با نرم‌افزار Qualitek-4 ۹۰
- شکل (۶-۴): نمایش میله‌ای میانگین نتایج بدست آمده از استخراج گیاه زنیان ۹۱
- شکل (۶-۵): نمایش میله‌ای اثر عمده و اصلی فاکتورهای تحت بررسی ۹۲
- شکل (۶-۶): نمایش گرافیکی اثر عمده و اصلی فاکتورهای تحت بررسی ۹۲
- شکل (۶-۷): اثرات متقابل بین فاکتورهای تحت بررسی با مقدار میانگین ۹۵
- شکل (۶-۸): بازده استخراج تجمعی (mg/g) بذر زنیان ۹۶
- شکل (۶-۹): نمایش میله‌ای اثر عمده و اصلی فاکتورهای تحت بررسی با نسبت S/N ۹۹
- شکل (۶-۱۰): نمایش گرافیکی اثر عمده و اصلی فاکتورهای تحت بررسی با نسبت S/N ۹۹
- شکل (۶-۱۱): اثرات متقابل بین فاکتورهای تحت بررسی با نسبت S/N ۱۰۰
- شکل (۶-۱۲): نمایش شماتیک درصد مشارکت فاکتورهای تحت بررسی ۱۰۳
- شکل (۶-۱۳): پیش‌بینی طراحی تاگوچی در ترکیب‌های گوناگون پارامترها ۱۰۶
- شکل (۶-۱۴): آنالیز GC اسانس زنیان در استخراج با آب فوق گرم ۱۰۷
- شکل (۶-۱۵): آنالیز GC اسانس زنیان در تقطیر آبی ۱۰۸
- شکل (۶-۱۶): آنالیز GC اسانس زنیان در سوکسله ۱۰۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): مقایسه‌ی روش‌های استخراج نمونه‌های مایع	۶
جدول (۲-۱): خواص بحرانی چند حلال بکار گرفته شده در SFE	۱۷
جدول (۳-۱): مقایسه‌ی استخراج با آب فوق گرم و سایر روش‌های استخراج	۲۴
جدول (۱-۲): میزان تأثیر دما بر انواع نیروهای مولکولی	۳۶
جدول (۲-۲): کاربرد آب فوق گرم در استخراج آنتی‌اکسیدان‌ها	۴۱
جدول (۳-۲): کاربرد استخراج با آب فوق گرم در استخراج ترکیبات فنولی از گیاهان	۴۲
جدول (۴-۲): کاربرد استخراج آب فوق گرم در استخراج اسانس بر اساس SWE	۴۳
جدول (۵-۲): آنالیز سایر مواد گیاهی و غذایی بر اساس SWE	۴۴
جدول (۶-۲): آنالیز آلاینده‌های آلی در مواد غذایی بر اساس SWE	۴۷
جدول (۷-۲): آنالیز نمونه‌های محیطی بر اساس SWE	۴۹
جدول (۸-۲): آنالیز آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها از خاک‌ها و رسوبات بر اساس SWE	۵۱
جدول (۱-۳): ابعاد مخازن مورد بررسی در استخراج PAHs از یک رسوب خاص	۶۶
جدول (۲-۳): سطح‌ها و فاکتورها برای طراحی آزمایشات در فشار ۲۰ bar	۶۷
جدول (۳-۳): آزمایشات طراحی شده با استفاده از روش تاگوچی در فشار ۲۰ bar	۷۰
جدول (۱-۴): خصوصیات شیمیایی تیمول	۷۴
جدول (۱-۶): داده‌های منحنی استاندارد تیمول	۸۸
جدول (۲-۶): داده‌های بازده استخراج تیمول از بذر زنیان و میانگین آنها	۸۹
جدول (۳-۶): داده‌های بازده استخراج تیمول از بذر زنیان و نسبت‌های S/N	۹۸
جدول (۴-۶): آنالیز ANOVA برای بازده استخراج تیمول از بذر زنیان	۱۰۲
جدول (۵-۶): برآورد اجرا در شرایط بهینه	۱۰۳
جدول (۶-۶): پیش‌بینی طراحی تاگوچی در ترکیب‌های گوناگون پارامترها	۱۰۵
جدول (۷-۶): مقدار تیمول (mg/g dry sample) اسانس زنیان	۱۰۹

چکیده

اخیراً آب فوق گرم به عنوان روشی مفید برای جایگزینی روش‌های استخراج قدیمی ظاهر شده است. استخراج با آب فوق گرم هنگامی انجام می‌شود که دمای آب بین نقطه جوش (100°C) تا نقطه بحرانی (374°C و فشار $22/1\text{ MPa}$) باشد و در فشار به اندازه کافی که آب را در حالت مایع نگه دارد. در این شرایط مقادیر ویسکوزیته، دانسیته و ثابت دی الکتریک آب کاهش می‌یابد.

در این تحقیق، اسانس حاصل از دانه‌های گیاه زنیان با استفاده از آب فوق گرم استخراج و ترکیب‌های شیمیایی اسانس به روش GC و GC-MS تجزیه و تحلیل گردید. طراحی آزمایش تاگوچی برای بررسی اثر پارامترهای مختلف مانند دما (100 ، 150 ، 175 درجه سلسیوس)، توزیع اندازه ذرات ($0/25$ ، $0/5$ و $1/0$ میلی‌متر) و دبی جریان آب ($1/0$ ، $2/0$ و $4/0$ میلی‌لیتر/دقیقه) بکار گرفته شد. شرایط بهینه از آنالیز نسبت S/N به ترتیب در دمای 175°C ، دبی جریان $2/0\text{ mL/min}$ و توزیع اندازه ذرات $0/25\text{ mm}$ به دست آمد.

اسانس زنیان استخراج شده با آب فوق گرم با شیوه‌های استخراج مرسوم شامل تقطیر آبی و سوکسله برحسب بازده استخراج ترکیب عمده (تیمول) مقایسه شد. بیشترین بازده کلی برای استخراج با آب فوق گرم و کمترین مقدار برای تقطیر آبی بود. از طرف دیگر مقدار ترکیب اکسیژن‌دار تیمول در استخراج با آب فوق گرم به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از تقطیر آبی و سوکسله بود که این باعث بالا رفتن کیفیت اسانس نسبت به سایر روش‌ها شد.

واژه‌های کلیدی: زنیان، تیمول، استخراج با آب فوق گرم، روش تاگوچی، نسبت S/N.



Department of Chemical Engineering, oil and gas

**A Thesis submitted for the degree of Master of Chemical
Engineering in process design branch**

Subject:

**Extraction Thymol of *Trachyspermum
ammi* seeds with Subcritical water and
Soxhlet**

By:

Neda Badrkhani

Supervisor:

Dr. Ali Haghghi Asl

October 2012

Abstract

Recently, subcritical water extraction (SWE) has appeared as a useful technique to replace the traditional extraction methods. SWE is performing when water exceeds its boiling point temperature (100°C) and reaches its critical point (374°C, 22.1 MPa) at a pressure which is high enough to keep it in the liquid state during the whole extraction process. At these conditions, values of viscosity, density, and dielectric constant decrease.

In this research, essential oil product from *Trachyspermum ammi* (*T. ammi*) seeds was extracted using subcritical water and further analyzed by GC and GC-MS for determination of chemical compositions. A Taguchi experimental design L9 orthogonal array was employed to evaluate effects of temperature (100, 150 and 175°C), mean particle sizes (0.25, 0.50 and 1.00 mm) and water flow rates (1.0, 2.0 and 4.0 mL/min). The optimum conditions were obtained from S/N ratio analysis, respectively, at temperature of 175°C, flow rate 2.0 mL/min and mean particle size 0.25 mm.

The SWE was compared with conventional methods, hydro-distillation and Soxhlet extraction, in terms of the extraction efficiency of main component, Thymol. On the other hand, the amount of valuable oxygenated components in the SWE method is significantly higher than hydro-distillation and Soxhlet extraction. Because of the significant presence of the oxygenated components, these facts showed that extract using the SWE method has more valuable components selectively and quickly.

Keywords: *Trachyspermum ammi*, Thymol, subcritical water extraction, Taguchi method, S/N ratio.

فصل اول

بررسی شیوه‌های استخراج اسانس‌های
طبیعی از گیاهان

فصل اول

بررسی شیوه‌های استخراج اسانس‌های طبیعی از گیاهان

۱-۱ مقدمه

اسانس‌ها^۱ ترکیبات معطری هستند که به طور گسترده در صنایع عطر، دارویی و غذایی استفاده می‌شوند. اسانس‌ها مخلوطی با بیش از ۲۰۰ ترکیب هستند که آن‌ها را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم نمود: یک بخش فرار که حدود ۹۵-۹۰٪ کل روغن را تشکیل می‌دهد و شامل هیدروکربن‌های منوترپن و سزکویی‌ترین و مشتقات اکسیژن‌دار آنها به همراه آلدئیدها، الکل‌ها و استرهای آلیفاتیک است. بخش دیگر باقیمانده غیر فرار است که ۱۰-۵٪ از روغن را تشکیل داده و مشتمل بر هیدروکربن‌ها، اسیدهای چرب، استرول‌ها، کارتنوئیدها، موم‌ها و فلاونوئیدها است. جزء ترپنی اسانس‌ها تأثیر بسیار کمی بر عطر اسانس دارد و از آنجایی که ترپن‌ها عمدتاً ترکیبات غیر اشباع می‌باشند به وسیله حرارت، نور و اکسیژن تجزیه شده و ترکیبات ناخواسته با بوی نامطبوع تولید می‌کنند. قسمت اکسیژن‌دار اسانس بسیار معطر می‌باشد و عمدتاً مشخصات اصلی اسانس، مربوط به این قسمت می‌باشد که آگاهی از اجزای اصلی و مشخصات فیزیکی آن‌ها مانند نقطه جوش و پایداری حرارتی و رابطه دما- فشار- بخار، اهمیت ویژه‌ای در توسعه تکنولوژی ترکیبات اکسیژن‌دار دارد [۱].

¹ Essential oils

اسانس‌ها در بسیاری از گیاهان وجود دارند که از مهمترین تیره‌های دارای اسانس می‌توان به تیره‌های نعنائیان، چتریان، کاج، برگ بو و بعضی از گیاهان خانواده روزاسه و کاسنی ... اشاره کرد. اسانس‌ها در برخی بافت‌های گیاهی مانند: مرکز سلول یا در محل ذخیره اسانس زیر پوشش کرکی، غده‌های کوچک یا در فضای میان سلولی جمع می‌شوند.

اسانس‌ها ترکیباتی بی‌رنگ هستند و با گذشت زمان تیره می‌گردند. اسانس‌ها به دلیل فرار بودن باید در ظروف کاملاً بسته نگهداری شوند. آن‌ها در الکل محلول هستند و بو و ویژگی‌های خود را به آن می‌دهند و با آب کمی قابل اختلاط می‌باشند. این مواد قابل تقطیر شدن بوده و می‌توان آن‌ها را به روش تقطیر استخراج نمود. بو و طعم این مواد بی‌نهایت متفاوت است و این به علت ترکیبات ویژه در این گیاهان می‌باشد و دارای طعم‌های شیرین، تلخ، ملایم، گس و تند و سوزاننده می‌باشند [۲].

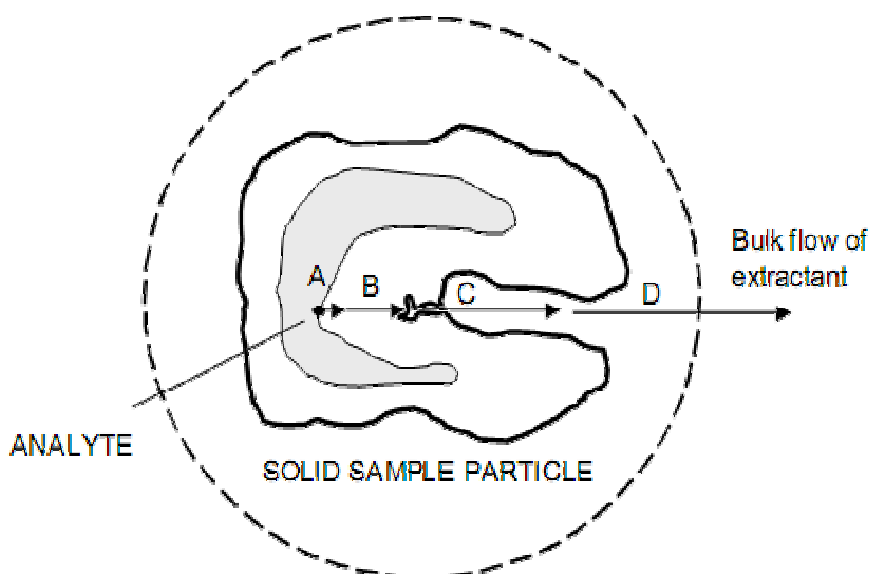
اسانس‌ها به سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند: (۱) اسانس‌های طبیعی: فرآورده‌هایی هستند که از مواد خام گیاهی با یکی از روش‌های استخراج (تقطیر، فشردن و استخراج با حلال) بدست می‌آیند. (۲) اسانس‌های شبه طبیعی: فرآورده‌هایی هستند که از ترکیب مواد اولیه معطر به وجود می‌آیند و از نظر بو شبیه اسانس‌های طبیعی می‌باشند. (۳) اسانس‌های مصنوعی: فرآورده‌هایی هستند که به طور تجاری از مواد شیمیایی آلی شبیه اسانس‌های طبیعی تهیه می‌گردند و بویی شبیه اسانس‌های طبیعی دارند.

پس از تحقیقات کلی روی شیوه‌های استخراج اسانس‌ها، آن‌ها را می‌توان به شیوه‌های مرسوم [بر اساس تقطیر آبی یا سوکسله] و شیوه‌های جدید [شامل استخراج با حلال کمک شده با امواج صوتی، استخراج با حلال کمک شده با امواج ماکروویو، استخراج با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی و استخراج با آب فوق گرم] تقسیم‌بندی کرد. فواید و معایب هر شیوه در زیر گزارش شده است.

۱-۲ تعریف استخراج

استخراج یکی از فرآیندهای مهم در جداسازی است. استخراج یک جزء از شبکه‌ی جامد می‌تواند به عنوان فرآیندی پنج مرحله‌ای مطرح شود: واجدبی ترکیب از مکان‌های فعال شبکه؛ نفوذ آن داخل شبکه؛ حل شدن در عصاره؛ نفوذ در ترکیب عصاره و جمع‌آوری اجزاء استخراج

شده (شکل (۱-۱)). بهینه‌سازی و کنترل دقیق هر مرحله، به ویژه مرحله‌ی جمع‌آوری عصاره لازم است. در کاربردهای محیطی (برای مثال استخراج آلاینده‌ها از خاک‌ها و رسوبات) معمولاً اولین مرحله، محدودکننده‌ی سرعت است چون اثرات شبکه- ماده استخراجی برای غلبه و پیشگویی خیلی مشکل است. برای بقیه شبکه‌ها (برای مثال مواد گیاهی) سرعت ممکن است یا با قابلیت حلالیت یا مرحله‌ی نفوذ کنترل شود. بنابراین راهکارهای بهینه کردن به طبیعت شبکه بستگی دارد [۳].



شکل (۱-۱): مراحل استخراج از نمونه‌های جامد [۴]

۱-۳ مقایسه روش‌های استخراج

معمولاً، استخراج آنالیت‌های هدف یکی از روش‌های اصلی آماده‌سازی نمونه است. برای نمونه‌های مایع، اغلب استخراج می‌تواند بدون هیچ‌گونه پیش‌مرحله‌ی وقت‌گیری انجام شود. اما برای نمونه‌های جامد، اغلب همگن‌سازی و خشک کردن قبل از مرحله‌ی استخراج مورد نیاز است. برای مقایسه‌ی روش‌های مختلف استخراج می‌توان فاکتورهای مختلفی نظیر بازده، زمان استخراج، گزینش‌پذیری روش، نوع حلال، مقدار حلال لازم، انرژی لازم برای استخراج، جنبه‌های اقتصادی و نیز جنبه‌های محیط زیستی را در نظر گرفت [۵].

رایج‌ترین روش‌هایی که در حال حاضر استفاده می‌شوند عبارتند از: میکرو استخراج فاز جامد، میکرو استخراج فاز مایع، استخراج با امواج مافوق صوت، استخراج با سیال فوق بحرانی، و استخراج به کمک مایکروویو.

۱-۳-۱ نمونه‌های مایع

استخراج مایع-مایع^۱ و استخراج فاز جامد^۲ در حال حاضر گسترده‌ترین تکنیک‌های مورد استفاده برای استخراج نمونه‌های مایع هستند. در سال‌های اخیر، توجه زیادی به توسعه سیستم‌های بدون حلال و مینیاتوری برای استخراج نمونه‌های مایع شده است. این تکنیک‌های جدید عبارتند از: میکرواستخراج فاز جامد^۳، استخراج میله متحرک جذبی^۴، میکرواستخراج فاز مایع^۵، استخراج تک قطره^۶ و سیستم‌های SPE مینیاتوری^۷. مزایای مختلفی در کوچک‌سازی وجود دارد، از جمله این که استفاده از حلال‌ها و دیگر مواد به حداقل می‌رسد و حجم کمی از نمونه مورد نیاز است. با این حال، اندازه نمونه‌ی کوچک می‌تواند مشکلاتی را ایجاد کند. حجم‌های نمونه بسیار کوچک با مقدار بسیار کم آنالیت‌ها، ممکن است موجب حساسیت ناکافی شود.

هر روش دارای مزایا و معایبی است که در جدول (۱-۱) خلاصه شده است. قبل از روش آماده‌سازی به منظور انتخاب نمونه مناسب، عواملی مانند نوع آنالیت‌ها و شبکه نمونه و سپس روش آنالیز عوامل کلیدی هستند. با این حال، عوامل کاربردی، مانند سادگی و استحکام روش، زمان مورد نیاز برای آماده‌سازی نمونه و بهینه‌سازی روش، قابلیت اطمینان و هزینه‌های روش نیز باید در نظر گرفته شود [۵].

¹ Liquid-liquid extraction (LLE)

² solid-phase extraction (SPE)

³ solid-phase microextraction (SPME)

⁴ stir-bar-sorptive extraction (SBSE)

⁵ liquid-phase microextraction (LPME)

⁶ single-drop extraction (SDE)

⁷ miniaturised SPE systems

جدول (۱-۱): مقایسه‌ی روش‌های استخراج نمونه‌های مایع [۵]

نوع شرایط	LLE	SPE	SPME	SBSE	SDE
اندازه‌ی نمونه	۱-۱۰۰۰ mL	۱-۱۰۰ mL	۱۰-۱۰۰ mL	۰.۵-۲۰ mL	۱-۱۰۰ mL
ضریب تشدید	پائین	متوسط	بالا	بالا	بالا
مناسب برای بسیار فرارها	++	++	++++	++++	-
نیمه فرارها	++++	++++	++++	+++	++++
غیر فرارها	++++	++++	+++ ⁱⁱⁱ ، ++ ⁱⁱ	+++ ⁱⁱⁱ ، ++ ⁱⁱ	++++
ناقطبی	++++	++++	++++	++++	++++
نیمه قطبی	+++	++++	+	++	+++
قطبی	++	+++	-	-	++
یونی	++	++++	+	+	+++
سادگی	بالا	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط
دقت / تکرارپذیری	متوسط	خوب	متوسط	خوب	متوسط
زمان استخراج	۲-۳۰ min	۲-۱۰ min	۱۰-۹۰ min	۹۰-۷۲۰ min	۱۰-۱۲۰ min
حجم حلال	۱۰-۲۰۰ mL	۱-۵ mL	-	-	۰/۰۰۱-۰/۰۰۵ mL
فاکتورهای کلیدی برای بهینه‌سازی	نوع حلال، قدرت یونی، PH، حجم حلال	نوع جاذب، پاکسازی، حلال شستشو و حجم آن	طریقه نمونه‌گیری، نوع و ضخامت پوشش، زمان، PH، قدرت یونی، اختلاط، دما، شرایط واجدبی، روش کالیبراسیون	طریقه نمونه‌گیری، نوع پوشش، زمان، دما، PH، قدرت یونی، شرایط واجدبی، روش کالیبراسیون	حجم ریز قطره، نوع حلال، قدرت یونی، PH، زمان استخراج، اختلاط، اندازه قطره، شکل نوک سوزن، زمان، دما
هزینه در هر آنالیز	پائین	متوسط	پائین	پائین	پائین
هزینه تجهیزات	پائین	متوسط	متوسط	متوسط	پائین
هزینه اتوماسیون	پائین	بالا	بالا	متوسط	پائین

ii با واجدبی گرمایی

iii با واجدبی مایع