

مدل سازی سینتیکی و بهینه سازی فرایند استخراج اسانس بیدمشک (*Salix aegyptiaca L.*) با

استفاده از تقطیر آبی با کمک فراصوت

محسن زندی^{۱*}، علی گنجلو^۲، ماندانا بی مکر^۲

۱- استادیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲- دانشیار، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله :	هدف از پژوهش حاضر، مدل سازی و بهینه سازی فرایند استخراج اسانس بیدمشک (<i>Salix aegyptiaca L.</i>) با روش تقطیر آبی با کمک فراصوت و مقایسه آن با اسانس به دست آمده با روش تقطیر آبی بود. به منظور به حداکثر رساندن بازده استخراج، محتوای فنولی کل و IC_{50} ، زمان فراصوت (۴۵-۱۵ دقیقه)، توان فراصوت (۵۰۰-۱۰۰ وات) و نسبت آب به گیاه (۱۰-۳ (حجمی/وزنی)) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اثرات زمان و توان فراصوت بر بازده استخراج، محتوای فنولی کل و IC_{50} اسانس معنی دار بود ($p < 0.05$). اگرچه افزایش نسبت آب به گیاه به طور معنی داری منجر به بازده استخراج بیشتر گردید ($p < 0.05$)؛ با این حال، این متغیر تأثیر معنی داری بر محتوای فنولی کل و IC_{50} نداشت ($p > 0.05$). متغیرهای بهینه شده زمان فراصوت، توان فراصوت و نسبت آب به گیاه به ترتیب برابر ۳۹ دقیقه، ۱۸۹ وات و ۶/۸ (وزنی/حجمی) بود. در شرایط بهینه، از هر دو روش تقطیر آبی و تقطیر آبی با کمک فراصوت برای استخراج اسانس استفاده شد. بازده استخراج تقطیر آبی با کمک فراصوت (0.108 ± 0.009 درصد) در مقایسه با تقطیر آبی، روش تقطیر آبی با کمک فراصوت منجر به زمان استخراج کوتاه تر، مصرف انرژی کمتر، خاصیت ضد اکسایشی بالاتر و بازده استخراج بالاتر گردید. خصوصیات فیزیکی اسانس روش های تقطیر آبی و تقطیر آبی با کمک فراصوت تفاوت معنی داری نداشت ($p > 0.05$). در میان چهار مدل سینتیکی، مدل سیگموئیدی بهترین مدل انتخاب گردید که می تواند برای مدل سازی سینتیک استخراج اسانس توسط روش های تقطیر آبی و تقطیر آبی با کمک فراصوت مورد استفاده قرار گیرد.
کلمات کلیدی:	بیدمشک، بهینه سازی، فراصوت، مدل سازی ریاضی، سینتیک استخراج.
DOI: 10.52547/fsct.18.121.8	
DOR: 20.1001.1.20088787.1400.18.121.24.8	
* مسئول مکاتبات:	Zandi@znu.ac.ir

۱- مقدمه

اسانس ها با روش های مختلف از گیاهان معطر و دارویی استخراج می گردند. این روش ها را می توان به دو گروه روش های سنتی (مرسوم) و روش های پیشرفته (جدید) طبقه بندی نمود [۱-۳]. تقطیر آبی^۱، تقطیر با بخار، استخراج با حلال و پرس سرد از جمله روش های سنتی محسوب می شوند. استخراج با کمک فراصوت^۲، استخراج سیال فوق بحرانی^۳، استخراج با کمک مایکروویو^۴ و تقطیر مقاومتی^۵ نیز به عنوان روش های پیشرفته طبقه بندی می شوند [۱، ۲، ۴-۶].

روش های جدید استخراج با هدف افزایش عملکرد، سرعت بخشیدن به فرآیند استخراج، صرفه جویی در مصرف انرژی و محافظت از ترکیبات شیمیایی حساس به دما توسعه یافته اند. در این راستا، تقریباً تمام این مزایا با استفاده از روش استخراج با کمک فراصوت قابل دستیابی است [۷]. استخراج با کمک فراصوت یک فناوری است که انتقال حرارت و جرم را نسبت به روش های معمول سرعت می بخشد. اثرات این فرایند به دلیل وقوع پدیده حفره زایی (کاویتاسیون)^۶ است که سبب تخریب دیواره سلول های گیاهی و تسریع خروج اسانس از سلول می گردد؛ استفاده از فراصوت به عنوان روش سبز فراوری مواد غذایی شناخته می شود و باعث کاهش استفاده از آب و انرژی می شود [۷ و ۸]. استخراج با کمک فراصوت روشی سریع است که باعث کاهش مصرف سوخت های فسیلی و حلال ها می شود. به علاوه، دامنه انتخاب حلال ها وسیع تر و بازده استخراج بیشتر است. با این حال، ممکن است اثرات فراصوت بر عملکرد استخراج و سینتیک آن با ماهیت ماتریس گیاه مرتبط باشد [۹ و ۱۰].

استخراج با کمک فراصوت به دو روش پیش تیمار با فراصوت و استخراج هم زمان تقطیر آبی با کمک فراصوت صورت می پذیرد؛ به عنوان مثال هاشمی و همکاران [۷] و موری [۱۱] از پیش تیمار فراصوت (با کمک پروب) و بعد از آن تقطیر آبی به ترتیب برای استخراج اسانس از برگ های به لیمو و دانه هل استفاده نمودند. دیمه و همکاران [۱۲] از پیش تیمار حمام فراصوت و بعد از آن تقطیر آبی برای استخراج اسانس از برگ های جاشیر و مرزه استفاده کردند. لیو و همکاران [۱۳] و سولانکی و همکاران [۱۴] هم زمان با تقطیر آبی و فراصوت

استخراج اسانس را به ترتیب از دانه های آیریس (*Iberis amara L.*) و علف لیمو و با کمک سیستم تقطیر آبی مجهز به پروب فراصوت مورد بررسی قرار دادند. بازده استخراج در فرآیند استخراج اسانس به طور قابل توجهی تحت تأثیر متغیرهای استخراج قرار دارد؛ اما تا کنون اثرات سایر عوامل به طور دقیق مشخص نمی باشد. استفاده از مدل سازی ریاضی سبب درک و شناخت بهتر از سازوکار و عوامل موثر بر فرایندهای استخراج می گردد. لذا مدل سازی ریاضی فرآیند استخراج باید به عنوان یک گام اساسی در فرآیند کارآمد در نظر گرفته شود. از مدل های ریاضی برای شبیه سازی فرایندها بدون نیاز به انجام آزمایش و نیز برای دانستن رفتار فرآیند استخراج استفاده می شود. بنابراین، اهمیت مدل سازی ریاضی فرآیند تقطیر آبی با کمک فراصوت، یک استراتژی جایگزین برای ارزیابی انتخاب شرایط متغیر فرآیند است [۱۵].

بیدمشک^۷ گیاه گل داری است که در برخی از استان های ایران برای اهداف تزئینی و به عنوان پرچین کشت می شود. عرق بیدمشک با نام انگلیسی "عرق بید مصری"^۸، عرقی است که از گل آذین گیاهان نر به دست می آید که در طب عامیانه و سنتی مدت زیادی است به عنوان تقویت کننده قلب و نیز در درمان بیماری های قلبی استفاده می گردد [۱۶ و ۱۷]. از مطالعات پیشین کاربردهای دارویی نظیر اثرات ضد اکسایشی، ضد التهابی، ضد درد، ضد اضطراب و ضد هیپرکلسترولمیک برای عرق و اسانس بیدمشک گزارش شده است [۱۹-۱۶]. چندین ترکیبات شیمیایی مانند فلاونوئیدها و مواد فرار از قسمت های مختلف گیاه بیدمشک شناسایی شده است [۲۰ و ۱۸]. گل های نر بیدمشک غنی از اجزای فرار مانند *p*-متوکسی بنزن، اوژنول، کارون، اکسید سدرن و ژرانیول هستند؛ همچنین تعدادی از مواد تشکیل دهنده شیمیایی مانند فلاونوئیدها نیز از نقاط مختلف این گیاه جدا شده اند [۲۱ و ۱۸]. تا کنون پژوهش های اندکی در زمینه استخراج اسانس بیدمشک انجام پذیرفته است و در زمینه استخراج با کمک فراصوت و بهینه سازی و مدل سازی آن پژوهشی وجود ندارد؛ بنابراین هدف از پژوهش حاضر بررسی و مدل سازی تأثیر فراصوت بر استخراج اسانس از گل آذین بیدمشک و مقایسه اسانس حاصل از این روش با روش استاندارد تقطیر آبی است.

1. Hydrodistillation
2. Ultrasound assisted extraction
3. Supercritical fluid
4. Microwave assisted extraction
5. heating assisted extraction
6. Cavitation

7. Pussy willow
8. Egyptian willow distillate

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد گیاهی و شیمیایی

مواد گیاهی که شامل گل آذین دم‌گره‌ای^۹ (*Salix aegyptiaca* L.) بود، از باغی در ارتفاع ۱۳۳۳ متری از سطح آب‌های آزاد واقع در شهرستان ارومیه (استان آذربایجان غربی) برداشت گردید. عملیات برداشت در فروردین سال ۱۴۰۰ و پس از تایید گونه و قبل از طلوع آفتاب صورت پذیرفت تا حداکثر اسانس در گیاه موجود باشد. نمونه‌های برداشت شده با روش سایه‌خشک، خشک گردید و تا زمان مصرف در شرایط تاریک و در دمای زیر ۱۵ درجه سلسیوس نگهداری گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه آزمایشگاهی نیز از شرکت‌های مرک، سیگما آلد ریچ (آلمان)، دکتر مجللی (ایران) و قطران شیمی (ایران) خریداری شد.

۲-۲- استخراج اسانس با روش تقطیر آبی

استخراج اسانس از گل آذین تازه بیدمشک با کمک سیستم تقطیر آبی مجهز به کلاونجر تمام شیشه‌ای انجام پذیرفت. برای این منظور ۳۰۰ گرم بیدمشک به نسبت ۱ به ۵ با آب مقطر مخلوط شد و ۰/۳ گرم عامل ضد کف نیز به آن اضافه گردید. فرایند استخراج در دمای جوش به مدت ۱۸۰ دقیقه به طول انجامید و اسانس حاصله پس از تخلیه از کلاونجر با استفاده از سولفات سدیم بی‌آب آب‌گیری شد و برای انجام آزمون‌های بعدی در ویال شیشه‌ای تیره و در دمای ۱۸- درجه سلسیوس نگهداری گردید.

۲-۳- استخراج اسانس با تیمار فراصوت

برای استخراج اسانس از گل آذین تازه بیدمشک از دستگاه فراصوت با توان ۵۰۰ وات و فرکانس ۲۴ کیلوهرتز مجهز به پروب از جنس تیتانیوم با قطر ۳۰ میلی‌متر استفاده گردید. بدین منظور بسته به تیمار، مقدار ۱۵۰ گرم نمونه با نسبت مشخصی از آب مقطر مخلوط گردید و پروب دستگاه در عمق ۲ سانتی‌متر از سطح حلال در بالن حاوی نمونه قرار داده شد و تیمار فراصوت با قدرت معین و زمان مشخص هم‌زمان با فرایند تقطیر آبی اعمال گردید. در ادامه استخراج اسانس از مخلوط حاصل با استفاده از روش تقطیر آبی تا زمان ۱۲۰ دقیقه ادامه داده شد. اسانس استخراج شده پس از آب‌زدایی با

سولفات سدیم بی‌آب در ویال شیشه‌ای تیره ریخته شد و در دمای ۱۸- درجه سلسیوس نگهداری گردید.

۲-۴- بازده استخراج و مصرف انرژی

بازده استخراج (درصد بر مبنای وزن خشک) بر اساس جرم اسانس استخراج شده (گرم) نسبت به جرم گیاه خشک (گرم) به‌دست آمد. مصرف انرژی (کیلووات ساعت بر گرم) در هر دو روش استخراج از طریق اندازه‌گیری با کمک وات‌متر (MPM 10, TAIPO, Taiwan) و تقسیم انرژی مصرفی به جرم اسانس استخراجی محاسبه گردید.

۲-۵- اندازه‌گیری محتوای فنولی کل (TPC)

برای این منظور از روش احیاء معرف فولین-سیوکالتیو^{۱۰} در محیط قلیایی استفاده گردید. ابتدا از هر تیمار ۲ غلظت (۵۰۰۰ ppm و ۱۰۰۰۰) در متانول تهیه گردید. معرف فولین-سیوکالتیو (۲۵ میکرولیتر) با ۵ میکرولیتر اسانس بیدمشک مخلوط شد و سپس مخلوط در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۵ دقیقه نگهداری شد. پس از آن، ۲۵ میکرولیتر محلول کربنات سدیم ۷/۵ درصد و ۱۴۰ میکرولیتر آب مقطر اضافه شد. پس از ۳۰ دقیقه، میزان جذب نمونه‌ها در طول موج ۷۶۰ نانومتر با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نورمرئی-فرانفش (Specord 250, Jena, Germany) اندازه‌گیری شد. منحنی استاندارد با استفاده از غلظت‌های مختلف گالیک اسید (۰، ۳۰، ۷۰، ۱۱۰، ۱۵۰، ۱۹۰ و ۲۲۰ میلی‌گرم در لیتر) رسم گردید و با استفاده از آن مقدار محتوای فنولی کل به‌صورت میلی‌گرم معادل گالیک اسید بر گرم گیاه خشک شده به‌دست آمد [۲۲ و ۲۳].

۲-۶- فعالیت ضد اکسایشی

فعالیت ضد اکسایشی به روش مهار رادیکال‌های آزاد DPPH (۲،۲-دی‌فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل) اندازه‌گیری شد. بدین منظور ۵ میلی‌لیتر محلول متانولی ۰/۰۰۴ درصدی DPPH با ۵۰ میکرولیتر از غلظت‌های مختلف نمونه‌های اسانس در متانول (۱۰ تا ۱۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر) مخلوط شد و میزان جذب در طول موج ۵۱۷ نانومتر با کمک اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد؛ در نهایت غلظتی از اسانس که می‌تواند DPPH باقیمانده را تا ۵۰ درصد (IC₅₀)، کاهش دهد، به‌عنوان غلظت موثر تعیین گردید [۲۴].

که بر اساس پدیده انتشار در جامدات (معادله ۱) عمل می کند [۲۹]:

$$q(t) = q_{\infty} [1 - e^{-t/\tau}] = q_{\infty} [1 - e^{-kt}] \quad (۱)$$

در این معادله $q(t)$ برابر بازده تولید اسانس (درصد (وزنی/وزنی)) در زمان استخراج t ، q_{∞} برابر بازده استخراج در زمان بی نهایت (درصد، حداکثر بازده استخراج) و T برابر ثابت زمان است. عبارت $k=1/T$ برابر ثابت سینتیک است و شامل ضریب نفوذ موثر است. برای رسیدن به این معادله نهایی، فرضیه های زیادی شامل در نظر گرفتن اسانس به عنوان یک جز منحصر به فرد، توزیع همگن و یکنواخت اسانس در ذرات، عدم تغییر شکل و اندازه ذرات طی فرایند استخراج، ناچیز بودن انتشار بخار در ذرات و ناچیز بودن مقاومت در برابر انتقال اسانس در سطح خارجی گیاه در نظر گرفته شده است [۲۶]. علاوه بر مدل شبه درجه اول می توان از مدل سینتیکی درجه دوم هم برای توصیف فرایند استخراج استفاده نمود:

$$q(t) = \frac{q_{\infty}^2 k_2 t}{1 + q_{\infty} k_2 t} \quad (۲)$$

در این معادله $q(t)$ برابر بازده تولید اسانس (درصد (وزنی/وزنی)) در زمان استخراج t ، q_{∞} برابر بازده استخراج در زمان بی نهایت (درصد، حداکثر بازده استخراج) و k_2 برابر ثابت نرخ استخراج درجه دوم است. مدل جذب، مدل تجربی دیگری است که بیشتر در فرایندهای استخراجی که خروج اسانس بیشتر از طریق شکسته شدن دیواره های سلولی رخ می دهد، نتایج رضایت بخش و دقیقی را فراهم می نماید (معادله ۳) [۳۱]:

$$q(t) = q_{\infty} \left[\frac{t}{b+t} \right] \quad (۳)$$

که در آن $q(t)$ برابر بازده تولید اسانس (درصد (وزنی/وزنی)) در زمان استخراج t ، q_{∞} برابر بازده استخراج در زمان بی نهایت (درصد، حداکثر بازده استخراج) و b برابر ثابت است که به متغیرهای فرایند مانند توان فراصوت وابسته است. مشاهده شده است که سینتیک استخراج اسانس از برخی مواد گیاهی از مدل های فوق تبعیت نمی کند و یک تغییر سیگموئید از بازده استخراج اسانس با گذشت زمان مشاهده می شود. در این حالت می توان از منحنی سیگموئید برای توصیف تغییر بازده اسانس از کمترین به بالاترین مقدار استفاده نمود (معادله ۴) [۳۰ و ۳۲]:

$$\frac{q(t)}{q_{\infty}} = 1 - \frac{1}{1 + \exp((t-t_0)/T_1)} \quad (۴)$$

که در آن $q(t)$ برابر بازده تولید اسانس (درصد (وزنی/وزنی)) در زمان استخراج t ، q_{∞} برابر بازده استخراج در زمان

۲-۷- خصوصیات فیزیکی اسانس بیدمشک

خصوصیات فیزیکی اسانس بیدمشک استخراج شده با روش تقطیر آبی و تقطیر آبی با کمک امواج فراصوت شامل ضریب شکست و وزن مخصوص اندازه گیری شد. برای این منظور از رفاکتومتر (Kruss, Germany) و پیکنومتر به ترتیب در دمای ۲۵ و ۲۰ درجه سلسیوس برای اندازه گیری ضریب شکست و وزن مخصوص نمونه ها بر اساس روش کدکس استفاده گردید [۲۵].

۲-۸- بهینه سازی فرایند استخراج اسانس با کمک فراصوت

از طرح مرکب مرکزی با در نظر گرفتن سه متغیر مستقل شامل توان فراصوت (۱۰۰ تا ۵۰۰ وات)، زمان تیمار فراصوت (۱۵ تا ۴۵ دقیقه) و نسبت آب به نمونه (۳ تا ۱۰ برابر حجمی/وزنی) برای بهینه سازی فرایند استخراج اسانس بیدمشک با کمک فراصوت استفاده گردید. پاسخ های مورد مطالعه شامل بازده استخراج، فعالیت ضد اکسایشی و محتوای ترکیبات فنولی کل بود که هدف از بهینه سازی نیز به حداکثر رساندن پاسخ ها در نظر گرفته شد. برای این منظور از بهینه سازی عددی با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت (نسخه ۱۲، آمریکا) استفاده گردید و درجه اهمیت پاسخ ها یکسان در نظر گرفته شد.

۲-۹- بررسی سینتیک استخراج اسانس

سینتیک استخراج اسانس برای نمونه بهینه حاصل از روش تقطیر آبی با کمک فراصوت و نیز نمونه تقطیر آبی با بررسی میزان بازده اسانس طی فرایند استخراج مورد مطالعه قرار گرفت. پس از مشاهده اولین قطره اسانس، محتوای اسانس در زمان های مشخص قرائت شد تا سینتیک استخراج ارزیابی گردد. با تبدیل ارتفاع ستون به حجم، مقدار اسانس در زمان های مختلف بر حسب میلی لیتر به دست آمد [۱۰].

۲-۱۰- مدل سازی ریاضی سینتیک استخراج

اسانس

مدل سازی ریاضی کاربردهای گسترده ای در بررسی و درک فرایندهای مختلف همچون استخراج ترکیبات زیست فعال دارد [۲۶-۲۸]. لذا به منظور توصیف سینتیک استخراج اسانس از مدل سازی با کمک مدل های ریاضی استفاده گردید و عملکرد فرایند استخراج با مقایسه متغیرهای چون نرخ ثابت، ظرفیت استخراج تعادلی و نرخ استخراج اولیه بررسی شد. مدل سازی فرایند استخراج توسط مدل های سینتیکی مختلفی قابل انجام است [۲۹-۳۱]. مدل شبه درجه اول یکی از این مدل ها است

تجربی پاسخ‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌گردد، مدل درجه دوم برای تمام پاسخ‌ها از نظر آماری معنی‌دار ($p < 0.05$) و خطای برازش نیز ناچیز بود. مقایسه مقادیر ضریب تبیین مدل‌های مختلف نشان از موفقیت مدل درجه دوم برای پیش‌بینی هر سه پاسخ بازده استخراج، محتوای ترکیبات فنولی کل و IC_{50} به‌ترتیب با ضرایب تبیین ۰/۹۸۱۹، ۰/۹۹۸۸ و ۰/۹۹۷۵ داشت. میزان ضریب تغییرات برابر ۲/۳۶، ۰/۶۵ و ۰/۸۴ درصد نیز به‌ترتیب برای بازده استخراج، محتوای ترکیبات فنولی کل و IC_{50} به‌دست آمد؛ که نشان از دقت بسیار بالای آزمایش و خطای پایین نتایج دارد.

نتایج نشان داد که اثرات اصلی و اثرات درجه دوم هر سه متغیر مستقل به‌طور معنی‌داری بر میزان بازده استخراج موثر بود ($p < 0.05$) و این در حالی است که اثرات متقابل هیچ تأثیر معنی‌داری بر این پاسخ نداشتند ($p > 0.05$). با مشاهده جدول ۱ می‌توان دریافت که اثر اصلی دو متغیر توان فراصوت و زمان تیمار فراصوت و دو اثر متقابل دوگانه توان فراصوت با زمان تیمار فراصوت و نیز توان فراصوت با نسبت آب به نمونه و همچنین اثر درجه دوم هر سه متغیر به‌طور معنی‌داری بر محتوای ترکیبات فنولی کل موثر بودند ($p < 0.05$) و در نهایت نتایج نشان داد که اثر اصلی دو متغیر توان فراصوت و زمان تیمار فراصوت و اثر متقابل دوگانه این دو متغیر و اثر درجه دوم توان فراصوت و زمان تیمار فراصوت به‌طور معنی‌داری بر IC_{50} تأثیر داشتند ($p < 0.05$).

بی‌نهایت (درصد (وزنی/وزنی)، حداکثر بازده استخراج)، t_0 برابر زمانی که اسانس به نصف مقدار خود بین مقدار حداکثر و حداقل می‌رسد و T_1 برابر شیب قسمت تیز منحنی می‌باشد، که مربوط به ثابت زمان انتشار است. ارزیابی و مقایسه مدل با کمک ضریب تبیین (R^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) انجام گردید:

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n (O-P)^2}{\sum_{i=1}^n (O-\bar{P})^2} \right) \quad (5)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (O-P)^2}{n-p}} \quad (6)$$

که O ، P ، p و n به ترتیب داده تجربی، داده پیش‌بینی شده، تعداد مشاهده و تعداد متغیرهای مدل است.

۲-۱۱- تجزیه و تحلیل آماری

داده‌ها تحت تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) قرار گرفتند و از آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای مقایسه تفاوت بین میانگین‌ها در سطح معنی‌داری ۵ درصد با استفاده از نرم‌افزار SPSS (نسخه ۲۴، آمریکا) استفاده شد. تمام آزمون‌ها حداقل با سه تکرار انجام شد. رسم نمودارها با کمک نرم‌افزار اکسل (نسخه ۲۰۱۹، آمریکا) انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر شرایط استخراج اسانس با

کمک فراصوت بر پاسخ‌های مورد مطالعه

جدول ۱ تجزیه و تحلیل مدل درجه دوم حاصل از داده‌های

Table 1 ANOVA table showing the extraction variables as linear, quadratic and interaction terms on each response variable

Source	Extraction yield (واحد)		TPC (mgGAE/)		IC ₅₀ ()	
	SS	p-value	SS	p-value	SS	p-value
Model	0.0040	< 0.0001	2734.89	< 0.0001	4440.74	< 0.0001
A	0.0025	< 0.0001	557.09	< 0.0001	115.75	< 0.0001
B	0.0005	< 0.0001	9.31	0.0003	216.15	< 0.0001
C	0.0000	0.0268	0.0413	0.7270	0.1885	0.6867
AB	1.125E-06	0.7046	162.27	< 0.0001	14.31	0.0047
AC	3.125E-06	0.5302	0.0015	0.9466	2.31	0.1765
BC	1.125E-06	0.7046	1.51	0.0553	1.53	0.2639
A ²	0.0009	< 0.0001	1870.53	< 0.0001	4021.57	< 0.0001
B ²	0.0000	0.0511	247.81	< 0.0001	144.26	< 0.0001
C ²	0.0001	0.0013	15.98	< 0.0001	0.7584	0.4242
Residual	0.0001		3.20		10.93	
Lack of Fit	0.0000	0.7291	1.98	0.3061	7.04	0.2653
Pure Error	0.0000		1.22		3.89	
Cor Total	0.0041		2738.09		4451.67	
R²	0.9819		0.9988		0.9975	
CV	2.36		0.65		0.84	

*A: Ultrasound power, B: Sonication time and C: Water to plant ratio. SS: Sum of squares. p -value < 0.05 is significant at $\alpha < 0.05$ and lack of fit is not significant at p -value > 0.05 .

۳-۲- بازده استخراج

اثرات اصلی و متقابل دوگانه دو متغیر از سه متغیر (قدرت فراصوت، زمان اعمال تیمار فراصوت و نسبت آب به نمونه) بر بازده استخراج به صورت نمودار سه بعدی در شکل ۱ نشان

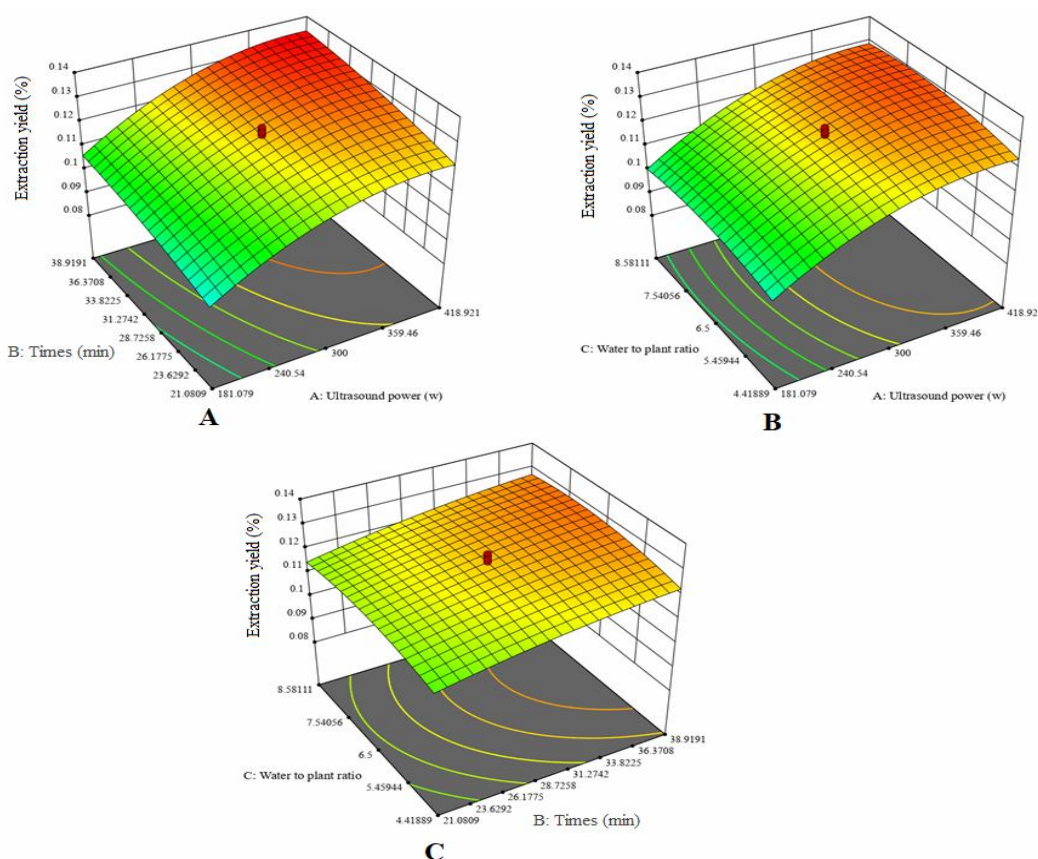


Fig 1 The change in extraction yield of essential oil vs. independent variables; A: Ultrasound power- sonication time, B: ultrasound power-water to plant ratio and C: sonication time- water to plant ratio.

[۳۵ و ۳۳]. نتایج مشابهی توسط سایر محققان گزارش شده است [۳۳-۳۶]. با توجه به شکل ۲، پس از قدرت امواج، بازده استخراج استخراج بیشترین حساسیت را به تغییر زمان تیمار فراصوت دارد. با افزایش زمان تیمار فراصوت امکان اثرگذاری امواج بر غدد حاوی اسانس افزایش می‌یابد و به همین سبب بازده استخراج افزایش می‌یابد؛ با این حال افزایش بیش از حد زمان تیمار و نیز توان امواج ممکن است احتمال تجزیه اسانس را افزایش دهد و به‌طور بالقوه سبب کاهش بازده استخراج گردد [۳۷ و ۱۳].

نتایج نشان داد (شکل ۲) که بازده استخراج کمترین حساسیت را نسبت به تغییرات نسبت آب به نمونه دارد. به‌طور کلی در یک محدوده خاص، نسبت بالاتر آب به نمونه می‌تواند ترکیبات هدف را به سبب ایجاد اختلاف غلظت بیشتر بین

همان‌طور که در نمودار آشفتگی مشاهده می‌گردد (شکل ۲) بیش‌ترین حساسیت پاسخ به توان فراصوت می‌باشد. با افزایش توان امواج به سبب افزایش پدیده حفره‌زایی (کاویتاسیون)، تخریب بافت‌های گیاهی دارای غدد حاوی اسانس افزایش می‌یابد و به‌همین سبب میزان ترشح مواد داخل سلولی به بیرون افزایش پیدا می‌کند که این امر سبب افزایش بازده استخراج می‌گردد [۳۴ و ۳۳]. با این وجود با افزایش بیشتر قدرت امواج فراصوت (بیشتر از ۳۰۰ وات) از سرعت افزایش بازده استخراج کاسته می‌شود و پس از میزان بازده استخراج تقریباً ثابت می‌گردد. برخی محققان به این نتیجه رسیدند که افزایش بیش از حد توان فراصوت می‌تواند باعث کاهش بازده استخراج گردد؛ که این امر به سبب افزایش بیش از حد دمای موضعی به دلیل پدیده حفره‌زایی و تخریب اسانس رخ می‌دهد

نمودار سه بعدی تاثیر متغیرهای مستقل بر محتوای ترکیبات فنولی کل در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج، تاثیر زمان اعمال فراصوت در قدرت امواج فراصوت کم و متوسط بر روی محتوای ترکیبات فنولی کل افزایشی است؛ به طوری که با افزایش زمان اعمال فراصوت، میزان محتوای ترکیبات فنولی کل به طور معنی داری افزایش می یابد. با این حال با افزایش قدرت امواج فراصوت، تاثیر افزایش زمان قدرت فراصوت بر محتوای فنول کل کاهش می گردد (شکل ۳-۳). همان طور که پیش تر نیز گفته شد، افزایش هم زمان توان فراصوت و نیز زمان اعمال فراصوت سبب تجزیه بیشتر اسانس و به خصوص ترکیبات فنولی می گردد [۳۷ و ۱۳] و در نتیجه محتوای ترکیبات فنولی کل را کاهش می دهد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، تاثیر توان فراصوت به صورت سهمی است؛ یعنی افزایش توان امواج تا حدود ۳۰۰ وات باعث افزایش محتوای ترکیبات فنولی کل شده است؛ افزایش توان امواج فراصوت می تواند سبب تجزیه دیواره سلول و افزایش ترشح ترکیبات فنولی شود [۴۰ و ۴۱ و ۷]. پس از مقدار مشخصی، افزایش توان امواج فراصوت سبب کاهش محتوای ترکیبات فنولی کل می گردد که به سبب افزایش بیش از حد دمای موضعی و تجزیه ترکیبات فنولی است [۳۵ و ۳۳].

خارج و داخل غده های حاوی اسانس به طور موثرتری حل کند و در نتیجه بازده استخراج را بهبود بخشد [۳۸، ۳۳، ۱۳].

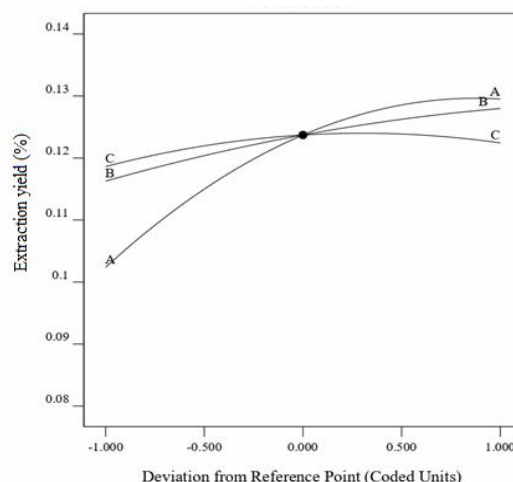


Fig 2 The perturbation plot; A: Ultrasound power, B: Sonication time and C: Water to plant ratio

با این حال، افزایش این نسبت علاوه بر افزایش مصرف انرژی برای جداسازی حلال، باعث اتلاف غیرضروری امواج فراصوت در اثر کاهش جذب آن می گردد [۳۳]. نتایج مشابهی توسط سایر محققان گزارش گردیده است [۳۹ و ۳۸ و ۱۳ و ۳۳].

۳-۳-۳-۳ محتوای ترکیبات فنولی کل

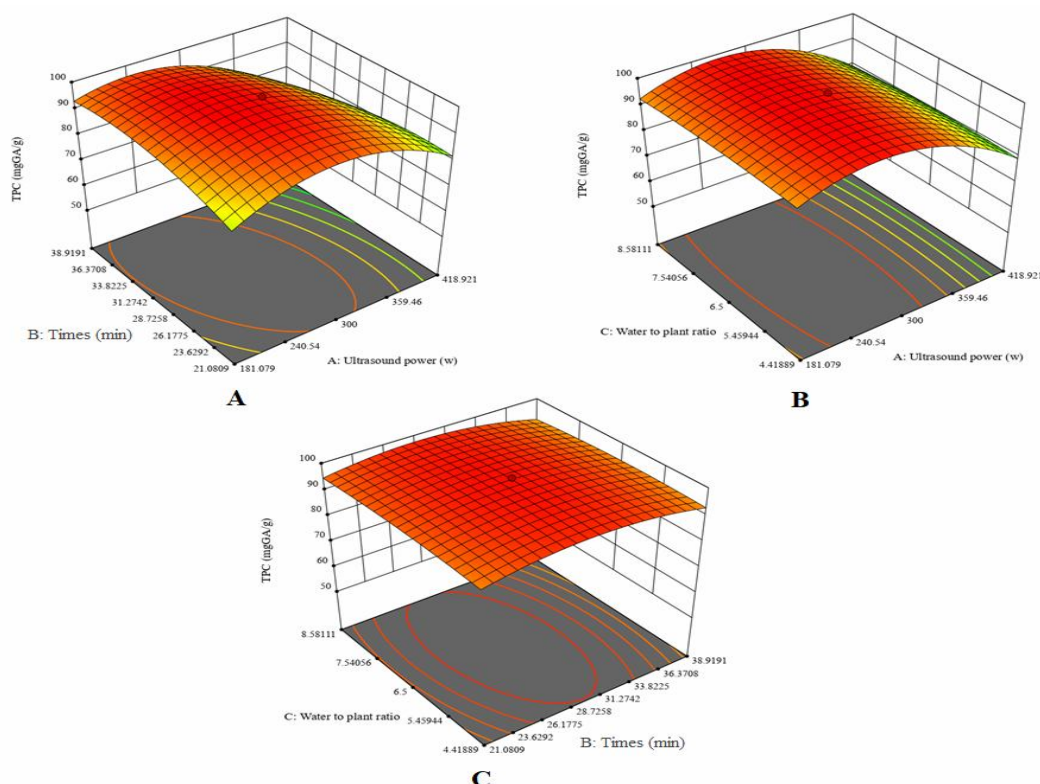


Fig 3 The change in total phenolic content of essential oil versus independent variables; A: Ultrasound power-sonication time, B: Ultrasound power-water to plant ratio and C: Sonication time- water to plant ratio.

۳-۴- فعالیت ضد اکسایشی

تاثیر سه متغیر توان امواج، زمان اعمال فراصوت و نسبت آب به گیاه بر میزان فعالیت ضد اکسایشی اسانس بیدمشک بر حسب IC_{50} به صورت نمودار سه بعدی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۵ مشخص است، با افزایش توان فراصوت تا حدود ۳۰۰ وات، میزان IC_{50} اسانس کاهش می یابد که نشان از افزایش فعالیت ضد اکسایشی است و بعد از این مقدار، با افزایش بیشتر توان امواج مقدار IC_{50} کاهش پیدا می کند. نتایج نشان داد که میزان تاثیر زمان اعمال فراصوت وابسته به توان فراصوت می باشد. شیب افزایشی تاثیر زمان اعمال فراصوت بر IC_{50} در توان های پایین فراصوت بسیار بیشتر از توان های بالای فراصوت است؛ با بررسی شکل ۵ (A و B) می توان دریافت که تغییر نسبت آب به گیاه تاثیر معنی داری بر مقدار IC_{50} ندارد ($p > 0.05$). این نتایج منطبق بر نتایج حاصل از محتوای ترکیبات فنولی کل می باشد.

نتایج نشان داد که تغییر در نسبت آب به گیاه تاثیر معنی داری بر محتوای ترکیبات فنولی کل ندارد ($p > 0.05$)؛ برای بررسی حساسیت محتوای ترکیبات فنولی کل به تغییر هر یک از متغیرهای مورد بررسی نمودار آشفته گی (شکل ۴) رسم گردید. نتایج نشان می دهد که بیشترین حساسیت پاسخ به توان فراصوت است و نسبت آب به گیاه تاثیری در پاسخ ندارد.

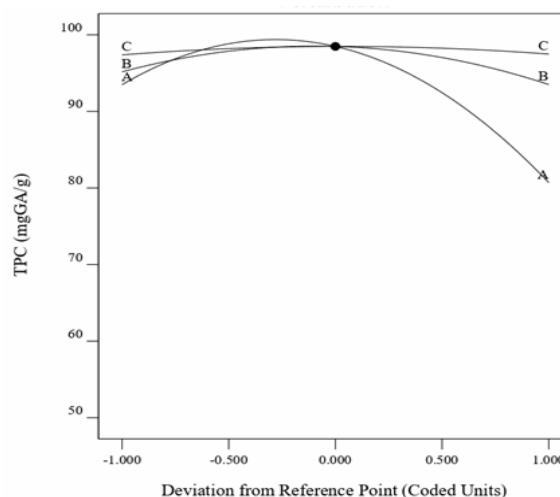


Fig 4 The perturbation plot; A: Ultrasound power, B: Sonication time and C: Water to plant ratio

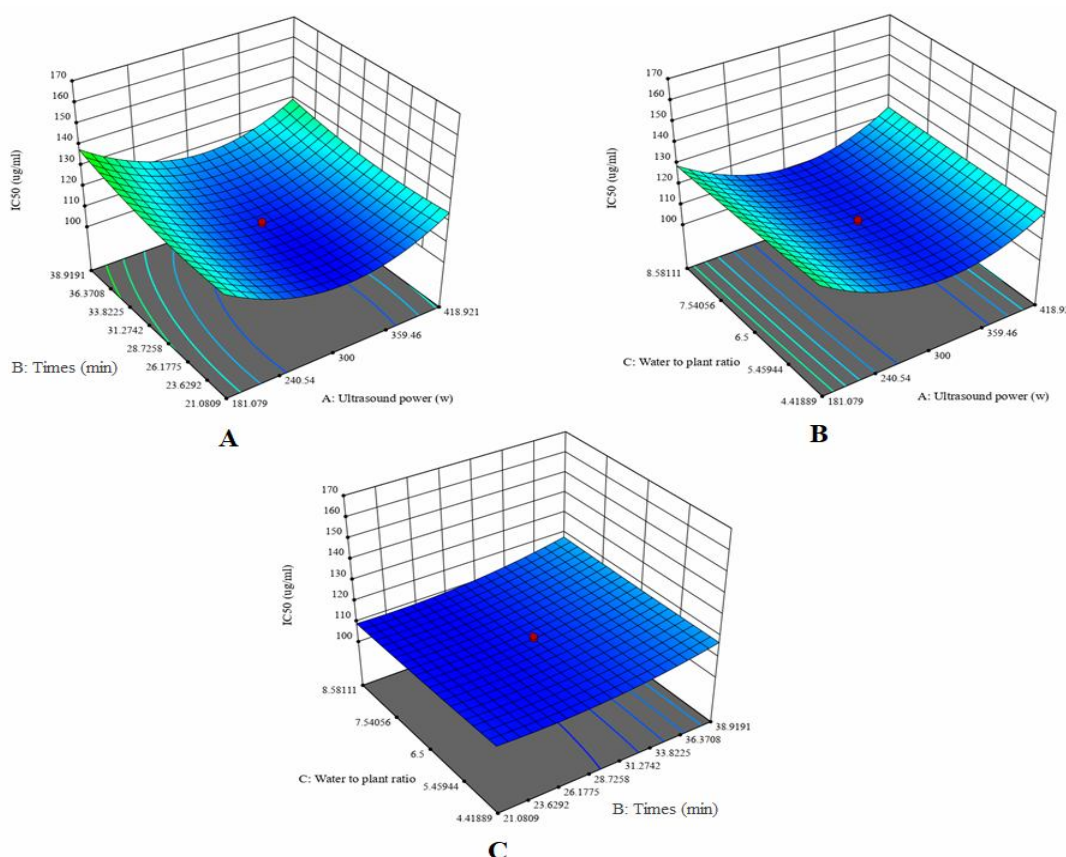


Fig 5 The change in IC_{50} vs independent variables; A: Ultrasound power- sonication time, B: Ultrasound power- water to plant ratio and C: Sonication time- water to plant ratio.

توان فراصوت است؛ البته حساسیت پاسخ به تغییرات زمان اعمال فراصوت نیز نسبتاً زیاد می‌باشد.

۳-۵- بهینه‌سازی فرایند استخراج با کمک

فراصوت

تعیین شرایط بهینه فرایند استخراج با کمک فراصوت به روش بهینه‌سازی عددی با هدف به حداکثر رساندن بازده استخراج، محتوای ترکیبات فنولی کل و فعالیت ضداکسایشی (IC_{50}) انجام پذیرفت؛ بر این اساس تیماری با توان فراصوت برابر ۱۸۹ وات، زمان اعمال فراصوت برابر ۳۹ دقیقه و نسبت آب به گیاه برابر ۶/۸ برابر به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید؛ با بررسی مقادیر پاسخ‌های پیش‌بینی و تجربی (بازده استخراج، محتوای ترکیبات فنولی کل و IC_{50}) در جدول ۲ مشاهده می‌شود که این نتایج تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند ($p > 0.05$)؛ این امر نشان از دقت بالای پیش‌بینی نتایج توسط مدل‌های درجه دوم دارد.

Table 2 Multi-response numerical prediction results.

	Predict	Empirical
Extraction yield (%v/w)	0.115±0.003 ^a	0.108±0.09 ^a
TPC (mgGAE/g)	93.6±2.4 ^a	92.5±3.6 ^a
IC_{50} values (μg/mL)	135.9±2.6 ^a	138.1±1.8 ^a

*The same lower letters indicate that the means are not significantly different ($p > 0.05$).

در مقایسه با تقطیر آبی به‌طور معنی‌داری بالاتر می‌باشد ($p < 0.05$). تا کنون مطالعات که در زمینه استخراج اسانس از مواد گیاهی با استفاده از روش فراصوت و به‌خصوص بهینه‌سازی آن منتشر شده است مشخص نموده است که استفاده از امواج فراصوت به سبب ایجاد حرکت همرفت داخلی ماده حل‌شونده در حلال بازده استخراج افزایش می‌یابد [۳۳].

Table 3 Comparison of different extraction methods.

	USHD	HD
Starting time of oil accumulation (min)	18.73±0.71 ^a	35.43±0.54 ^a
Total extraction time(min)	97.45±1.45 ^a	151.35±2.01 ^b
Extraction duration (min)	78.72±0.75 ^a	115.92±0.21 ^b
Extraction yield (%v/w)	0.108±0.009 ^a	0.081±0.01 ^b
Rate of essential oils accumulation (ml/min)	0.0041±0.0003 ^a	0.0021±0.0006 ^b
Energy consumption (kwh/g)	5.98±0.31 ^a	7.74±0.45 ^b
TPC (mgGAE/g)	92.5±3.6 ^a	72.1±5.3 ^b
IC_{50} values (μg/ml)	138.1±1.8 ^a	151.6±3.8 ^b
Specific gravity	0.901±0.014 ^a	0.894±0.011 ^a
Refractive index	1.4971±0.0005 ^a	1.4967±0.0001 ^a

*The same lower letters indicate that the means are not significantly different ($p < 0.05$). USHD: ultrasound assisted hydrodistillation and HD: Hydrodistillation.

همچنین نمودار آشفستگی که حساسیت پاسخ را نسبت به متغیرها نشان می‌دهد، در شکل ۶ نشان داده شده است.

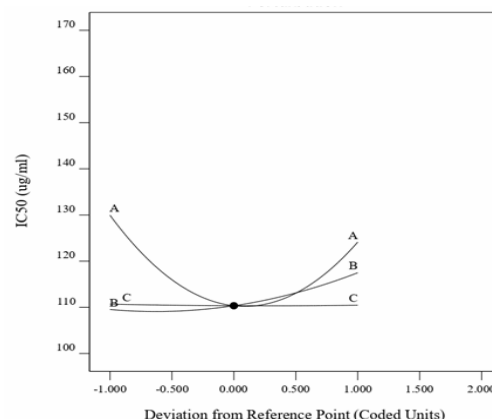


Fig 6 The perturbation plot; A: Ultrasound power, B: Sonication time and C: Water to plant ratio همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، پاسخ که در واقع همان IC_{50} است، حساسیتی به تغییرات نسبت آب به گیاه نشان نداده است و بیشترین حساسیت پاسخ مربوط به تغییرات

۳-۶- مقایسه استخراج با کمک فراصوت تحت

شرایط بهینه با روش تقطیر آبی

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، استفاده از امواج فراصوت باعث کاهش زمان شروع تجمع اسانس به حدود ۵۰ درصد زمان روش تقطیر آبی می‌گردد و با آن‌که مجموع طول دوره استخراج اسانس حدود ۴۰ دقیقه کمتر از روش تقطیر آبی است، اما میزان بازده استخراج روش فراصوت

سینتیکی مختلف برازش گردیده است، نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می گردد، تغییر سیگموئید از بازده استخراج اسانس با گذشت زمان مشاهده می شود.

Table 4 Kinetic parameters and statistical values of kinetic models' parameters.

Parameter	Distillation method	
	USHD	HD
First-order model		
K (%/min)	0.02200	0.01309
q_∞ (%)	0.108	0.081
R²	0.959	0.933
RMSE	0.109	0.121
Second-order model		
K₂ (%/min)	1.021	0.939
q_∞ (%)	0.108	0.081
R²	0.821	0.719
RMSE	0.285	0.278
Adsorption model		
b	25.40	44.80
q_∞ (%)	0.108	0.081
R²	0.873	0.837
RMSE	0.198	0.165
Sigmoid model		
t₀	41.48	69.44
T₁	13.73	6.8
q_∞ (%)	0.108	0.081
R²	0.995	0.997
RMSE	0.039	0.043

*The same lower letters indicate that the means are not significantly different ($p < 0.05$). USHD: Ohmic assisted hydrodistillation and HD: Hydrodistillation.

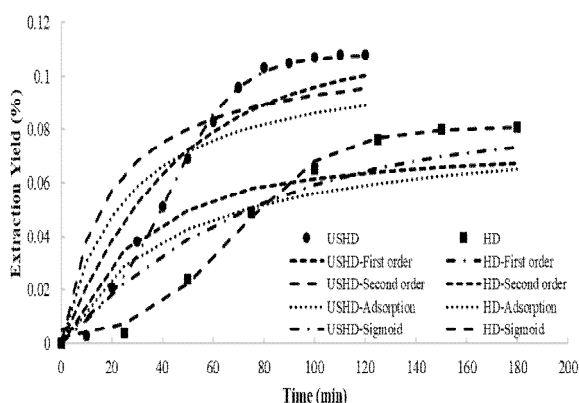


Fig 7 Comparison of the First order, Second order, Adsorption and Sigmoid models with the experimental data for hydrodistillation (HD) and ultrasound assisted hydrodistillation (USHD).

تخریب غدد حاوی اسانس به سبب پدیده حفره زایی حاصل از اعمال امواج فراصوت که سبب افزایش میزان ترشح مواد داخل سلولی به بیرون آن می گردد، دیگر عامل افزایش بازده استخراج می باشد [۳۳ و ۳۴]. در حقیقت حفره زایی در کنار افزایش سرعت انتقال جرم به واسطه تخریب غدد حاوی اسانس سبب افزایش دما می گردد؛ این افزایش دما به دلیل آزادسازی انرژی مکانیکی و تبدیل آن به انرژی گرمایی و در نتیجه افزایش انتقال حرارت می باشد؛ که این امر هم خود عاملی برای افزایش تجمع اسانس است [۱۲]. نتایج محتوای ترکیبات فنولی کل و فعالیت ضد اکسایشی عملکرد بهتر استخراج با کمک فراصوت را نسبت به تقطیر آبی نشان می دهد. از آنجائی که سرعت حرارت دهی و استخراج در روش فراصوت بیشتر از روش تقطیر آبی است؛ در نتیجه تجزیه حرارتی اسانس حاصل نیز کمتر است و کیفیت آن بالاتر می باشد [۳۳ و ۱۳]. بررسی خواص فیزیکی شامل وزن مخصوص و شاخص انعکاس اسانس حاصل از دو روش نشان داد که هیچ تفاوت معنی داری بین آنها وجود ندارد ($p > 0.05$).

۷-۳- مدل سازی ریاضی سینتیک استخراج

اسانس

مدل سازی سینتیک استخراج اسانس بر اساس بازده استخراج صورت پذیرفت که به صورت جرم یا حجم اسانس جمع آوری شده به ازای جرم ماده گیاهی خشک مورد استفاده، تعریف می گردد. چهار مدل سینتیکی شبه درجه اول، درجه دو، سیگموئیدی و جذب بر داده های استخراج روش های تقطیر آبی به کمک فراصوت (تیمار بهینه) و تقطیر آبی برازش شد و مقادیر متغیرهای مدل ها و معیارهای آماری مورد استفاده برای ارزیابی مطلوبیت برازش در جدول ۴ ارائه شده است. بر اساس معیار ضریب تبیین بالاتر از ۰/۹ و RMSE کمتر از ۰/۱ تنها مدل سیگموئیدی توانست توصیف خوبی از سینتیک استخراج ارائه دهد؛ به طوری که این مدل توانست با ضریب تبیین بالای ۰/۹۹۶ و ۰/۹۹۴ به ترتیب سینتیک استخراج روش های تقطیر آبی و فراصوت را مدل سازی نماید. همان طور که متغیرهای مدل سینتیک سیگموئیدی نشان می دهند، ثابت زمانی انتشار برای روش استخراج فراصوت تقریباً دو برابر روش تقطیر آبی است که نشان از سرعت بالای استخراج با کمک فراصوت می باشد. در شکل ۷ سینتیک استخراج اسانس بیدمشک با روش های تقطیر آبی و فراصوت که با مدل های

۴- نتیجه گیری

بهینه سازی فرایند تقطیر آبی به کمک فراصوت بر بازده استخراج و خصوصیات کیفی اسانس بیدمشک مورد بررسی قرار گرفت و سینتیک استخراج با مدل های ریاضی مدل سازی گردید. نتایج نشان داد که بازده استخراج، محتوای فنول کل و IC_{50} به طور معنی داری تحت تاثیر متغیرهای زمان تیمار فراصوت و توان امواج بودند ($p < 0.05$)؛ در حالی که نسبت آب به گیاه تنها بر بازده استخراج موثر بود. اثر متقابل زمان تیمار فراصوت و توان امواج سبب گردید که در توان بالای امواج، اثر زمان تیمار فراصوت بر پاسخها نسبت به توان های متوسط و پایین امواج تغییر نماید. نتایج مقایسه تیمار بهینه فراصوت با روش تقطیر مقاومتی نشان داد که بازده و سرعت استخراج، محتوای ترکیبات فنولی کل و IC_{50} به طور معنی داری بیشتر بود ($p < 0.05$) و زمان شروع تجمع اسانس، کل زمان استخراج، مصرف انرژی نیز به طور معنی داری کمتر بود ($p < 0.05$). نتایج بررسی خصوصیات فیزیکی اسانس حاصل از دو روش تقطیر آبی و تقطیر آبی به کمک فراصوت مشخص نمود که تفاوت معنی داری بین آنها وجود ندارد ($p > 0.05$). در بین مدل های ریاضی مختلف مورد مطالعه، تنها مدل سیگموئیدی توانست با عملکرد بالا سینتیک استخراج با هر دو روش را مدل سازی نماید. بالاتر بودن ثابت سرعت انتشار در مدل سیگموئیدی، سرعت بالاتر فرایند استخراج با روش تقطیر آبی با کمک فراصوت را نسبت به تقطیر آبی نشان می دهد. نتایج نشان می دهد استفاده از امواج فراصوت سبب می گردد که اسانس با سرعت بالاتر، کیفیت بهتر و مصرف انرژی کمتر استخراج شود.

۵- تقدیر و تشکر

مقاله حاضر حاصل از بخشی طرح پژوهشی مصوب گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشگاه زنجان با عنوان "بهینه سازی استخراج اسانس بیدمشک با کمک تقطیر مقاومتی و فراصوت و ریزپوشانی آن در ریزپوشش آلزینات-پروتئین آب پنیر" مورخ ۱۴۰۰/۰۱/۳۰ و جلسه شورای دانشکده مورخ ۱۴۰۰/۰۲/۰۶ می باشد. از دانشکده کشاورزی دانشگاه زنجان که با فراهم آوردن امکانات تحقیق ما را یاری کردند، سپاسگزاری می نمایم.

۶- منابع

- [1] Tunç MT, Koca I. Ohmic heating assisted hydrodistillation of clove essential oil. *Industrial Crops and Products*. 2019;141:111763.
- [2] El Asbahani A, Miladi K, Badri W, Sala M, Addi EA, Casabianca H, et al. Essential oils: from extraction to encapsulation. *International journal of pharmaceutics*. 2015;483(1-2):220-43.
- [3] Tan WQ, Loh XJ. *Essential Oils: From Extraction to Encapsulation*. Polymer Capsules: Jenny Stanford Publishing; 2019. p. 265-92.
- [4] Tavakolpour Y, Moosavi - Nasab M, Niakousari M, Haghighi - Manesh S, Hashemi SMB, Mousavi Khaneghah A. Comparison of four extraction methods for essential oil from *Thymus daenensis* Subsp. *Lancifolius* and chemical analysis of extracted essential oil. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2017;41(4):e13046.
- [5] Taban A, Saharkhiz MJ, Niakousari M. Sweet bay (*Laurus nobilis* L.) essential oil and its chemical composition, antioxidant activity and leaf micromorphology under different extraction methods. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018;9:12-8.
- [6] Damyeh MS, Niakousari M. Impact of ohmic-assisted hydrodistillation on kinetics data, physicochemical and biological properties of *Prangos ferulacea* Lindle. essential oil: Comparison with conventional hydrodistillation. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2016;33:387-96.
- [7] Hashemi SMB, Khaneghah AM, Koubaa M, Barba FJ, Abedi E, Niakousari M, et al. Extraction of essential oil from *Aloysia citriodora* Palau leaves using continuous and pulsed ultrasound: Kinetics, antioxidant activity and antimicrobial properties. *Process Biochemistry*. 2018;65:197-204.
- [8] Chemat F, Rombaut N, Meullemiestre A, Turk M, Perino S, Fabiano-Tixier A-S, et al. Review of green food processing techniques. Preservation, transformation, and extraction. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2017;41:357-77.
- [9] Bahmani L, Aboonajmi M, Arabhosseini A, Mirsaedghazi H. ANN modeling of extraction kinetics of essential oil from tarragon using ultrasound pre-treatment.

- [18] Karimi I, Hayatgheybi H, Kamalak A, Pooyanmehr M, Marandi Y. Chemical composition and effect of an essential oil of *Salix aegyptiaca* L., Salicaceae, (musk willow) in hypercholesterolemic rabbit model. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. 2011;21(3):407-14.
- [19] Rabbani M, Vaseghi G, Sajjadi S, Amin B. Persian herbal medicines with anxiolytic properties. *Journal of Medicinal Plants*. 2011;3(39):7-11.
- [20] Enayat S, Banerjee S. Comparative antioxidant activity of extracts from leaves, bark and catkins of *Salix aegyptiaca* sp. *Food Chemistry*. 2009;116(1):23-8.
- [21] Asgarpanah J. Phytopharmacology and medicinal properties of *Salix aegyptiaca* L. *African Journal of Biotechnology*. 2012;11(28):7145-50.
- [22] Hasheminya S-M, Dehghannya J. Composition, phenolic content, antioxidant and antimicrobial activity of *Pistacia atlantica* subsp. *kurdica* hulls' essential oil. *Food Bioscience*. 2020;34:100510.
- [23] Vosoughi N, Gomarian M, Pirbalouti AG, Khaghani S, Malekpoor F. Essential oil composition and total phenolic, flavonoid contents, and antioxidant activity of sage (*Salvia officinalis* L.) extract under chitosan application and irrigation frequencies. *Industrial Crops and Products*. 2018;117:366-74.
- [24] Hashemi SMB, Kamani MH, Amani H, Khaneghah AM. Voltage and NaCl concentration on extraction of essential oil from *Vitex pseudonegundo* using ohmic-hydrodistillation. *Industrial Crops and Products*. 2019;141:111734.
- [25] Codex FFC. FCC: Food Chemical Codex. 4 ed: National Academic Press, Washington DC; 1996.
- [26] Meziane IAA, Maizi N, Abatzoglou N, Benyoussef E-H. Modelling and optimization of energy consumption in essential oil extraction processes. *Food and Bioproducts Processing*. 2020;119:373-89.
- [27] Marković MS, Milojević SŽ, Bošković-Vragolović NM, Pavićević VP, Babincev LM, Veljković VB. A new kinetic model for the common juniper essential oil extraction by microwave hydrodistillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019;27(3):605-12.
- Engineering in agriculture, environment and food. 2018;11(1):25-9.
- [10] Bahmani L, Aboonajmi M, Arabhosseini A, Mirsaeedghazi H. Effects of ultrasound pre-treatment on quantity and quality of essential oil of tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) leaves. *Journal of applied research on medicinal and aromatic plants*. 2018;8:47-52.
- [11] Morsy NF. A short extraction time of high quality hydrodistilled cardamom (*Elettaria cardamomum* L. Maton) essential oil using ultrasound as a pretreatment. *Industrial Crops and Products*. 2015;65:287-92.
- [12] Damyeh MS, Niakousari M, Saharkhiz MJ. Ultrasound pretreatment impact on *Prangos ferulacea* Lindl. and *Satureja macrosiphonia* Bornm. essential oil extraction and comparing their physicochemical and biological properties. *Industrial Crops and Products*. 2016;87:105-15.
- [13] Liu X-Y, Ou H, Xiang Z-B, Gregersen H. Optimization, chemical constituents and bioactivity of essential oil from *Iberis amara* seeds extracted by ultrasound-assisted hydro-distillation compared to conventional techniques. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2019;13:100204.
- [14] Solanki KP, Desai MA, Parikh JK. Sono hydrodistillation for isolation of citronella oil: A symbiotic effect of sonication and hydrodistillation towards energy efficiency and environment friendliness. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018;49:145-53.
- [15] Xavier VB, Vargas RMF, Cassel E, Lucas A, Santos M, Mondin C, et al. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation. *Industrial Crops and Products*. 2011;33(3):599-604.
- [16] Sayyari Z, Farahmandfar R. Stabilization of sunflower oil with pussy willow (*Salix aegyptiaca*) extract and essential oil. *Food science & nutrition*. 2017;5(2):266-72.
- [17] Sonboli A, Mojarrad M, Ebrahimi SN, Enayat S. Free radical scavenging activity and total phenolic content of methanolic extracts from male inflorescence of *Salix aegyptiaca* grown in Iran. *Iranian journal of pharmaceutical research: IJPR*. 2010;9(3):293.

- [35] Dey S, Rathod VK. Ultrasound assisted extraction of β -carotene from *Spirulina platensis*. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(1):271-6.
- [36] Lou Z, Wang H, Zhang M, Wang Z. Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. *Journal of Food Engineering*. 2010;98(1):13-8.
- [37] Hashtjin AM, Abbasi S. Optimization of ultrasonic emulsification conditions for the production of orange peel essential oil nanoemulsions. *Journal of food science and technology*. 2015;52(5):2679-89.
- [38] Kaderides K, Papaoikonomou L, Serafim M, Goula AM. Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. 2019;137:1-11.
- [39] Zhao S, Kwok K-C, Liang H. Investigation on ultrasound assisted extraction of saikosaponins from *Radix Bupleuri*. *Separation and Purification Technology*. 2007;55(3):307-12.
- [40] Toma M, Vinatoru M, Paniwnyk L, Mason TJ. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics sonochemistry*. 2001;8(2):137-42.
- [41] Vilku K, Mawson R, Simons L, Bates D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry—A review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2008;9(2):161-9.
- [28] Franco-Vega A, Ramírez-Corona N, López-Malo A, Palou E. Studying microwave assisted extraction of *Laurus nobilis* essential oil: Static and dynamic modeling. *Journal of Food Engineering*. 2019;247:1-8.
- [29] Koul V, Gandotra B, Koul S, Ghosh S, Tikoo C, Gupta A. Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon* spp.). 2004.
- [30] Thomas HC. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*. 1944;66(10):1664-6.
- [31] Babu GDK, Singh B. Simulation of *Eucalyptus cinerea* oil distillation: A study on optimization of 1, 8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*. 2009;44(2-3):226-31.
- [32] Milojević SŽ, Radosavljević DB, Pavićević VP, Pejanović S, Veljković VB. Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. *Hemijaska industrija*. 2013;67(5):843-59.
- [33] Chen G, Sun F, Wang S, Wang W, Dong J, Gao F. Enhanced extraction of essential oil from *Cinnamomum cassia* bark by ultrasound assisted hydrodistillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020.
- [34] Shirsath S, Sable S, Gaikwad S, Sonawane S, Saini D, Gogate P. Intensification of extraction of curcumin from *Curcuma amada* using ultrasound assisted approach: Effect of different operating parameters. *Ultrasonics sonochemistry*. 2017;38:437-45.



Kinetic modeling and optimization of musk willow (*Salix aegyptiaca* L.) essential oil extraction process of using ultrasound assisted hydrodistillation

Zandi, M.^{1*}, Ganjloo, A.², Bimakr, M.²

1. Assistant Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Article History:</p> <p>Received 2021/08/20 Accepted 2021/11/08</p> <p>Keywords:</p> <p><i>Salix aegyptiaca</i> L., Optimization, Ultrasound, Mathematics modeling, Extraction kinetics.</p> <p>DOI: 10.52547/fsc.18.121.8 DOR: 20.1001.1.20088787.1400.18.121.24.8</p> <p>*Corresponding Author E-Mail: Zandi@znu.ac.ir</p>	<p>The aim of the present research was modeling and optimizing the ultrasound-assisted hydrodistillation (USHD) of essential oil extraction process and comparing the effects of hydrodistillation (HD) and USHD techniques on the musk willow (<i>Salix aegyptiaca</i> L.) essential oil. Sonication time (15-45 min), ultrasound power level (100-500 W) and water to plant ratio (3-10 (v/w)) were varied in order to maximize <i>S. aegyptiaca</i> L. essential oil yield, total phenolic content (TPC) and IC50. The effect of sonication time and sound power levels on the essential oil yield, TPC and IC50 was significant at the 5% level. Although increasing water to plant ratio parameter significantly resulted in a higher yield ($p < 0.05$), however, this parameter no significant effect the TPC and IC50 ($p > 0.05$). The optimum parameters were sonication time of 39 min, sound power levels of 189 w, and water to plant ratio of 6.8 V/W. Under optimum conditions, both USHD and HD methods were used for essential oil extraction. USHD showed a significantly higher amount of extraction yield ($0.108 \pm 0.009\%$ (v/w)) compared to the HD ($0.081 \pm 0.01\%$ (v/w)) ($p < 0.05$). Compared to the HD extraction, the USHD resulted in a shorter extraction time, less energy consumption, higher antioxidant properties and a higher extraction yield. Physical properties of OAHD and HD essential oils were not significantly different ($p > 0.05$). Among the four kinetics models, the sigmoid model was shown to be the best one. This model can be used for modeling the kinetics of essential oil extraction by both HD and USHD.</p>