

بررسی اثر روش تقطیر بر میزان استخراج ترکیبهای مهم موجود در گلاب

مهدی میرزا*^۱ و مهردادخت نجفپور نوایی^۱

۱- عضو هیئت علمی بخش تحقیقات گیاهان دارویی، مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، پست الکترونیک: mirza@rifr-ac.ir

* نویسنده مسئول مقاله

تاریخ پذیرش: تیر ۱۳۸۶

تاریخ اصلاح نهایی: خرداد ۱۳۸۶

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۸۵

چکیده

Rosa damascena Mill. یکی از گیاهان معطر و دارویی می باشد که از گل آن به صورت سنتی و صنعتی گلاب گرفته می شود. علاوه بر گلاب حدود ۰/۰۲ درصد اسانس نیز در این روش بدست می آید. یکی از روشهای مناسب و کاربردی استخراج ترکیبهای مؤثره از گلاب، استفاده از دستگاه تقطیر مناسب در فشار اتمسفر و همچنین استفاده از تکنولوژی تقطیر در خلاء می باشد که مستلزم در نظر گرفتن تمام پارامترهای فیزیکی شیمیایی است تا بتوان اسانس مرغوبی تهیه نمود. در این تحقیق ابتدا گلبرگهای گل محمدی از مزرعه تحقیقاتی گل محمدی واقع در مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، دست چین شد و با روش استخراج با آب گلاب گیری شد. ترکیبهای موجود در گلاب از طریق تقطیر مجدد در فشار معمولی و خلاء استخراج گردید. ترکیبهای تشکیل دهنده با استفاده از دستگاههای آنالیز GC و GC/MS مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت. مقایسه بازده اسانس استخراج شده از گلاب با دو روش تقطیر در فشار معمولی (اتمسف) و خلاء نشان می دهد که بازده اسانس در روش تقطیر در خلاء دو برابر روش تقطیر معمولی است. بررسی مقایسه ای اجزای اصلی اسانس حاصل از تقطیر مجدد گلاب در فشار اتمسفر و خلاء نشان می دهد که درصد الکلها در روش استخراج در خلاء بطور نسبی افزایش یافته و در نتیجه اسانس با کیفیت مناسبتری حاصل می شود، همچنین فنیل اتیل الکل از ۵/۶ درصد به ۷/۵ درصد، سیترونلول از ۵۹/۵ به ۶۱/۲ درصد و ژرانیول از ۱۳/۲ درصد به ۱۴/۳ درصد افزایش یافته است.

واژه های کلیدی: *Rosa damascene* Mill. تقطیر در خلاء، گلاب، اسانس رز.

مقدمه

گل آذین با دمگلی کوتاه با تیغهای باریک و مویین است. کاسبرگها برگشته و گلبرگها بسیار بزرگ می باشند. این گونه را دو رگی ثابت از دو گونه *R. gallica* و *R. moscata* می دانند (مظفریان، ۱۳۸۴؛ قهرمان، ۱۳۷۵). کشت این گیاه، از غرب و شمال غرب و شمال شرق تا جنوب ایران گسترش داشته و قسمت عمده آن به مصرف

گل محمدی با نام علمی *Rosa damascena* Mill. از خانواده Rosaceae درختچه ای به ارتفاع تقریباً ۲ متر، ایستاده، بلند، تقریباً انبوه و پر تیغ است که ساقه های متعدد با شاخه های تقریباً باریک دارد. شاخه های آن منتهی به چند گل صورتی، کم و بیش بزرگ، معطر، مجتمع در

تولید گلاب می‌رسد و تولیدکنندگان عمدتاً در استان فارس و منطقه کاشان متمرکز می‌باشند. در روزگار گذشته کانون اصلی گل رز و گیاهان معطر ایران، سرزمین فارس بود. با توجه به اینکه روش تهیه اسانس و عرقیات و یا به طور کلی روش استخراج ترکیبهای معطر از گیاه تأثیر بسزایی بر کمیت و کیفیت مواد استخراج شده دارد، در این مقاله با بررسی تأثیر روشهای مختلف استخراج اسانس از گلاب که به نام اسانس ثانویه معروف است، مشخص می‌کنیم که کمیت و کیفیت ترکیبهای استخراجی در روشهای مختلف متفاوت است و روش مناسب می‌تواند در تهیه اسانس مرغوب جهت ارائه به بازار تأثیر مهمی داشته باشد. در سایر نقاط جهان کشت گل سرخ و تولید محصولات آن قسمت عمده‌ای از اقتصاد کشاورزی بلغارستان و ترکیه را تشکیل می‌دهد. کشورهای فرانسه، انگلیس و آلمان نیز در زمینه تولید و فرآوری آن به پیشرفتهای قابل ملاحظه‌ای دست یافته‌اند. اسانس و گلاب گل محمدی کاربردهای فراوانی از قدیم داشته است، به عنوان یک داروی گیاهی برای بیماریهای اسهال، دردهای رماتیسمی و به عنوان داروی قابض بکار می‌رود. گلاب در پزشکی سنتی ایران برای درمان ضعف و دردهای قلبی، تقویت کننده اعصاب و معده کاربرد فراوان دارد. در تحقیقاتی که در هندوستان انجام پذیرفت، ابتدا اسانس گل سرخ تازه و همچنین خشک شده از دو منطقه مختلف انجام پذیرفت. سپس ترکیبهای تشکیل دهنده در گلاب بدست آمده، بوسیله حلالهای مختلف و روش تقطیر با آب استخراج شده و توسط دستگاههای آنالیز GC و GC/MS مورد شناسایی قرار گرفتند (Agarwal et al., 2005). یکی از راههای استخراج و بازیافت ترکیبهای تشکیل دهنده گلاب استفاده از روش SDE

بررسی اثر روش تقطیر بر میزان استخراج ترکیبهای... (Simultaneous Distillation – Extraction) می‌باشد (Eikani et al., 2005). در این تحقیق از بوتیل استات به عنوان حلال استفاده شده است. با تغییر پارامترهای مختلف مانند زمان، دما، حلال و همچنین گلاب مقدار ترکیبهای ۲-فنیل اتیل الکل ۸۱/۲۷ درصد، سیترونلول ۵/۷۲ درصد و ژرانیول ۴/۴۳ درصد گزارش شده است (Eikani et al., 2005). تحقیق دیگری در رابطه با ترکیبهای استخراج شده در فشار و دماهای مختلف، در سطح نیمه صنعتی انجام پذیرفته است (Babu et al., 2002). در این تحقیق اسانس حاصل از گل‌های تازه در دما و فشارهای مختلف مقایسه شده است. نتایج نشان داده که به طور کلی درصد الکلها (۵۵/۲۵-۸۳/۴۱) در اسانس گل سرخ با افزایش دما و فشار تقطیر، افزایش پیدا می‌کند. مقایسه برخی خواص فیزیکی و شیمیایی اسانس گل سرخ حاصل از تقطیر در دما و فشارهای متفاوت نشان می‌دهد که اسانس حاصل از تقطیر مجدد گلاب بستگی به منشأ آن دارد. چنانچه اسانس رز تحت فشار، از گل استخراج شده باشد، بازده اسانس از تقطیر مجدد گلاب ۰/۰۷٪ می‌باشد. در غیر این صورت چنانچه اسانس رز، تحت فشار معمولی (یک اتمسفر) استخراج شده باشد بازده به ۰/۰۳ درصد کاهش می‌یابد. علاوه بر این، تقطیر مجدد گلاب در فشار معمولی و فشار بیشتر از اتمسفر نیز انجام پذیرفته است که از کاهش مقدار کل الکل و در نتیجه افت کیفیت اسانس بدست آمده حکایت دارد.

مواد و روشها

پس از جمع‌آوری گل محمدی از مزرعه تحقیقاتی واقع در مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، ابتدا گلبرگهای گل محمدی دست‌چین شده و مقدار مشخصی

تقطیر در خلاء

در این روش به دستگاه تقطیر معمولی و به انتهای کندانسور دوم رسیور میانی با آداپتور تیله که مخصوص این نوع تقطیر و برای جداسازی اسانس و گلاب دوم می‌باشد، وصل شد. انتهای گازشور دوم که به عنوان تله سردکننده عمل می‌کند به پمپ خلاء روغنی که یک فشارسنج عقربه‌ای به آن نصب شده بود متصل گردید. از طریق این پمپ فشار اتمسفر که حدود ۷۶۰ میلی‌متر جیوه بود به حدود ۱۰۰ میلی‌متر جیوه (۱۰۰ Torr) تقلیل می‌یافت. در نتیجه، نقطه جوش گلاب از حدود ۱۰۰ درجه به حدود ۵۰ درجه تقلیل یافت. پایین آوردن دمای جوش باعث می‌شود که هم عمل تقطیر سریعتر انجام گیرد و هم از تبدیل ترکیبهای حساس به دما جلوگیری به عمل آید. به دلیل بازده کم اسانس در این روش نیز از ۱۰ لیتر گلاب استفاده شد.

طبق شکل ۱، قسمت‌های اصلی دستگاه تقطیر در خلاء عبارتند از:

بالن دو لیتری سه دهانه، دو عدد دماسنج رداژدار، دو عدد کندانسور، ستون تقطیر ویگرو دو جداره رسیور میانی با آداپتور، بالن یک لیتری جهت جمع‌آوری، پمپ خلاء به همراه خلاءسنج عقربه‌ای و شوف بالن دو لیتری.

شناسایی ترکیبهای استخراج شده از گلاب

برای شناسایی ترکیبهای اسانس از دستگاه گازکروماتوگراف GC و گاز کروماتوگراف متصل به طیف‌سنج جرمی GC/MS استفاده شد. شناسایی طیفهای بدست آمده به کمک محاسبه شاخصهای بازداري که با تزریق هیدروکربنهای نرمال (C7-C25) تحت شرایط یکسان با تزریق اسانسها صورت گرفت و با مقادیری که

از آن به منظور بدست آوردن درصد رطوبت در آون قرار گرفت. گلاب مورد نیاز از طریق تقطیر گل سرخ با آب بدست آمد. بدلیل اینکه بازده تقطیر مجدد از گلاب بسیار پایین می‌باشد (۰/۰۳-۰/۰۱ درصد)، بنابراین نیاز به گلاب زیادی بود که این عمل با تکرار گلاب‌گیری اولیه صورت گرفت.

قطعات اصلی دستگاه تقطیر مجدد عبارتند از:

یک بالن سه دهانه با رداژهای ۲۹ × ۳۲ و ۲۳ × ۱۴ تا بتوان علاوه بر اندازه‌گیری دما از دهانه دیگر بر حجم گلاب در مخزن تقطیر افزود. ستون ۷۰ سانتیمتری ویگرو، دو کندانسور به صورت افقی و عمودی و دو مخزن گازشور دو جداره.

جدار بیرونی مخزن گازشور، برای جلوگیری از هدر رفتن اسانس و وارد شدن آن به پمپ خلاء، از آب و یخ پر شده بود (شکل ۱).

تقطیر در فشار اتمسفر (۷۶۰ میلی‌متر جیوه)

گلاب جمع‌آوری شده در روش استخراج گل سرخ با آب که دارای ترکیبهای مختلف حلال در آب است به داخل بالن دو لیتری سه دهانه متصل به ستون ویگرو ریخته شد. یک دماسنج نیز برای کنترل دما در دهانه فرعی بالن قرار داده شد. از دهانه فرعی دیگر بالن در طول تقطیر پس از رسیدن گلاب به یک حجم معین، گلاب به داخل بالن اضافه می‌شد. جهت کنترل تقطیر، دماسنج دیگری در بالای ستون تقطیر قرار گرفت. دو کندانسور یکی به صورت افقی و دیگری به صورت عمودی برای متراکم شدن هر چه بهتر بخارهای بدست آمده به دستگاه وصل شدند. عمل تقطیر پس از اینکه حدود ده لیتر گلاب به بالن اضافه گردید به پایان رسید.

ترانسفرلایین ۲۹۰ درجه سانتیگراد با استفاده از گاز هلیوم به عنوان گاز حامل با درجه خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفت. زمان اسکن برابر با یک ثانیه، انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت و محدوده جرمی از ۳۵۰-۴۰ بوده است.

نتایج

تجزیه و تحلیل کروماتوگرام و طیفهای تهیه شده در جدولهای ۱ و ۲ آورده شده است. نتیجه این تجزیه و تحلیل وجود ۲۱ ترکیب در اسانس بدست آمده از تقطیر مجدد گلاب در شرایط معمولی (فشار ۷۶۰ میلی متر جیوه) را نشان می دهد. عمده ترین ترکیبهای موجود در این مرحله شامل سیترونلول (۵/۵۹٪)، ژرانیول (۲/۱۳٪) و ۲-فنیل اتیل الکل (۶/۵٪) بود. در روش استخراج اسانس گلاب در خلاء یعنی در فشار زیر ۷۶۰ میلی متر جیوه، کروماتوگرام و طیفهای بدست آمده وجود ۱۹ ترکیب را نشان می دهد که شامل سیترونلول (۲/۶۱٪)، ژرانیول (۳/۱۴٪) و ۲-فنیل اتیل الکل (۵/۷٪) است (جدول ۲). مقایسه بازده اسانس دو روش تقطیر در فشار معمولی (اتمسفرد) و خلاء نشان می دهد که بازده اسانس در روش تقطیر در خلاء دو برابر روش تقطیر معمولی است. علاوه بر این، از تغییرات عمده ترکیبهای اسانسهای بدست آمده می توان به موارد زیر اشاره کرد:

لینالول از ۳/۰٪ به ۴/۰٪، ۲-فنیل اتیل الکل از ۵/۶٪ به ۷/۵٪، سیترونلول از ۵۹/۵٪ به ۶۱/۲٪ و ژرانیول از ۱۳/۲٪ به ۱۴/۳٪ افزایش یافته است. ترکیبهایی نیز وجود دارد که با تغییر روش تقطیر از معمولی به خلاء مقدارشان در اسانس کاهش یافته است، از جمله اوژنول از ۲/۴٪ به ۱/۴٪، متیل اوژنول از ۲/۸٪ به ۲/۰٪، نونادکان از ۲/۲٪ به ۱/۳٪ کاهش یافته است.

در منابع مختلف منتشر گردیده مقایسه شد. بررسی طیفهای جرمی نیز جهت شناسایی ترکیبهای مختلف انجام گرفت و شناسایی صورت گرفته با استفاده از طیفهای جرمی ترکیبهای استاندارد و استفاده از اطلاعات موجود در کتابخانه های مختلف تأیید گردید. درصد نسبی هر کدام از ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس استخراج شده از گلاب با توجه به سطح زیر منحنی آن در طیف کروماتوگرام بدست آمد (Adams, 1995).

مشخصات دستگاههای مورد استفاده

دستگاه GC

گاز کروماتوگراف شیمادزو (Shimadzu) مدل 9A با ستون DB-5 به طول ۳۰ متر، قطر ستون ۰/۲۵ میلی متر که ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرون می باشد، مورد استفاده قرار گرفت. برنامه ریزی حرارتی ستون از ۵۰ درجه سانتیگراد شروع شده و پس از ۵ دقیقه توقف در همان دما، بتدریج با سرعت ۳ درجه در دقیقه افزایش یافته تا به دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد رسید. دمای محفظه تزریق ۲۶۰ درجه (یعنی ۱۰ درجه از آخرین دمای ستون بالاتر) تنظیم شد. دتکتور مورد استفاده در دستگاه GC از نوع FID بوده و از هلیوم با درجه خلوص بالا به عنوان گاز حامل با سرعت ۳۲ سانتیمتر بر ثانیه استفاده شد.

دستگاه GC/MS

گاز کروماتوگراف واریان ۳۴۰۰ متصل شده به طیف سنج جرمی با ستون DB-5 به طول ۳۰ متر، قطر ۰/۲۵ میلی متر که لایه فاز ساکن در آن ۰/۲۵ میکرون می باشد، مورد استفاده قرار گرفت. برنامه ریزی حرارتی از ۵۰ تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد با افزایش دمای ۳ درجه در دقیقه، درجه حرارت محفظه تزریق، ۲۸۰ درجه سانتیگراد و درجه حرارت

جدول ۱- ترکیبهای شناسایی شده از تقطیر گلاب در فشار معمولی

ردیف	نام ترکیب	اندیس بازداری	درصد
۱	linalool	۱۱۰۲	۳
۲	nonalal	۱۱۰۵	۰/۳
۳	phenyl ethyl alcohol	۱۱۱۴	۵/۶
۴	terpinene-4-ol	۱۱۸۱	۱/۲
۵	α -terpineol	۱۱۹۳	۲/۱
۶	citronellol	۱۲۳۲	۵۹/۵
۷	neral	۱۲۴۵	۰/۵
۸	geraniol	۱۲۶۱	۱۳/۲
۹	geranial	۱۲۷۴	۰/۷
۱۰	citronellyl acetate	۱۳۵۸	۰/۶
۱۱	eugenol	۱۳۶۱	۲/۴
۱۲	neryl acetate	۱۳۶۹	۰/۱
۱۳	geranyl acetate	۱۳۸۷	۱/۵
۱۴	methyl eugenol	۱۴۰۶	۲/۸
۱۵	β -caryophyllen	۱۴۲۱	۱/۲
۱۶	α -guaiene	۱۴۴۲	۰/۱
۱۷	α -humulene	۱۴۵۸	۰/۱
۱۸	germacrene D	۱۴۸۵	۰/۲
۱۹	heptadecane	۱۷۰۵	۱/۴
۲۰	nonadecane	۱۹۰۶	۲/۲
۲۱	heneicosane	۲۱۰۷	۱/۰

بحث

به طور کلی، کم شدن فشار و در نتیجه دما باعث افزایش درصد کل الکل‌های موجود در اسانس گردیده است. استفاده از خلاء یعنی فشار کمتر از ۷۶۰ Torr در تقطیر مجدد گلاب از مزیت‌های فراوانی برخوردار است، با کم کردن فشار و تولید خلاء نقطه جوش نیز پایین می‌آید (شکل ۲). البته لازم به یادآوری است که پمپ خلاء استفاده شده در این تحقیق از قدرت بالایی برخوردار نبود، زیرا فشار در محیط دستگاه تقطیر را از ۷۶۰ Torr یا میلی‌متر جیوه فقط به ۱۰۰ Torr کاهش داد. در نتیجه، نقطه جوش گلاب از حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد به ۵۰ درجه سانتیگراد کاهش یافت. با توجه به شکل ۲ که مربوط به آب می‌باشد و با توجه به اینکه نقطه

جوش گلاب نزدیک نقطه جوش آب است، بنابراین با داشتن پمپ قویتری که امکان بوجود آوردن خلاء حدود ۱۷ Torr یا به عبارتی میلی‌متر جیوه گلاب در دمایی معادل ۲۰ درجه سانتیگراد به جوش می‌آید. بنابراین دیگر نیازی به حرارت دادن گلاب وجود نداشت و گلاب در دمای آزمایشگاه به جوش آمده و اسانس آن بدون تغییر در ترکیبهای تشکیل دهنده و با کیفیت عالی استخراج می‌شد. اسانس استخراج شده از گل محمدی یا اسانس اولیه، با اسانس استخراج شده از گلاب با توجه به ترکیبهای تشکیل دهنده در آن به نسبت معینی با یکدیگر مخلوط شده و به بازار ارائه می‌شود. کیفیت اسانس ارائه شده بستگی به روش استخراج با در نظر گرفتن کلیه پارامترهای فیزیکوشیمیایی و نوع مخلوط کردن آن دارد.

در تحقیقی که در هند انجام شده ترکیب ۲- فنیل اتیل الکل در روش استخراج با حلال بین ۶۹/۷ تا ۸۱/۶ درصد سیترونلول بین ۱/۸-۷/۲ درصد و ژرانیول ۷/۰-۰/۹ درصد گزارش شده است که این مقدار در روش تقطیر با آب به ترتیب ۳۰/۸ درصد، ۱۵/۶ درصد و ۱۶/۸ درصد گزارش گردیده است (Agarwal *et al.*, 2005).

جدول ۲- ترکیبهای شناسایی شده از تقطیر گلاب در خلاء

ردیف	نام ترکیب	اندیس بازداری	درصد
۱	Linalool	۱۱۰۲	۴
۲	Phenyl ethyl alcohol	۱۱۱۴	۷/۵
۳	terpinene-4-ol	۱۱۸۱	۰/۴
۴	α -terpineol	۱۱۹۳	۰/۹
۵	Citronellol	۱۲۳۲	۶۱/۲
۶	Neral	۱۲۴۵	۰/۳
۷	Geraniol	۱۲۶۱	۱۴/۲
۸	Geranial	۱۲۷۴	۰/۷
۹	citronellyl acetate	۱۳۵۸	۰/۷
۱۰	Eugenol	۱۳۶۱	۱/۴
۱۱	geranyl acetate	۱۳۸۷	۰/۹
۱۲	methyl eugenol	۱۴۰۶	۱/۹
۱۳	β -caryophyllene	۱۴۲۱	۰/۹
۱۴	α -guaiene	۱۴۴۲	۰/۳
۱۵	α -humulene	۱۴۵۸	۰/۲
۱۶	germacrene D	۱۴۸۵	۰/۵
۱۷	heptadecane	۱۷۰۵	۱/۰
۱۸	nonadecane	۱۹۰۶	۱/۳
۱۹	heneicosane	۲۱۰۷	۰/۹

منابع مورد استفاده

- قهرمان، ا.، ۱۳۷۵. فلور رنگی ایران. جلد ۲۰، انتشارات مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، ۷۵۰ صفحه.
- مظفریان، و.، ۱۳۸۴. درختان و درختچه‌های ایران. انتشارات فرهنگ معاصر، تهران، ۶۷۰ صفحه.
- Adams, R.P., 1995. Identification of Essential oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy, Allured Publishing, Carlo Stream, USA, 456 p.
- Agarwal, S.G., Aruna, G., Kapahi, B.K., Baleshwar, R.K., and Suri, O.P., 2005. Chemical composition of Rose water volatiles. *Journal of Essential Oil Research*, 17: 265-267.
- Babu, K.G.D., Singh, B., Joshi, V.P. and Singh, V., 2002. Essential oil composition of Damask rose (*Rosa damascena* Mill.) distilled under different pressures and temperatures, *Flavour and Fragrance Journal*, 17: 136-140.
- Eikani, M.M., Golmohammad, F., Rowshanzamir, S. and Mirza, M., 2005. Recovery of water-soluble constituents of Rose oil using simultaneous distillation-extraction, *Flavour and Fragrance Journal*, 20: 555-558.

The effect of distillation method on extracted compounds from rose water

M. Mirza¹ and M. Najafpour Navaei¹

1- Research Institute of Forest and Rangelands, E-mail: mirza@rifr-ac.ir

Abstract

Rosa damascene is one of the aromatic and medicinal plants which its flowers are used for obtaining rose water by traditional and industrial methods. In addition of rose water, the flowers contain 0.02% essential oil which is called first oil or direct oil. This essential oil is very valuable but there are many water soluble compounds which are solved in rose water and therefore they should be extracted by different distillation methods. In this research two methods for distillation of rose water were used. These methods were distillation at atmospheric pressure (760 Torr) and vacuum. At both methods, all physicochemical parameters should be controlled till the best essential oil is obtained. This essential oil is called water oil or second oil. Essential oils, extracted from rose water by two methods, were evaluated for their chemical composition by GC and GC/MS. Comparative study of main components of essential oil obtained by distillation at atmospheric pressure and vacuum showed that the percentage of alcohols have increased by vacuum method. The amount of 2-phenyl ethyl alcohol has increased from 5.6% to 7.5%, followed by citronellol from 59.5% to 61.2% and geraniol from 13.2% to 14.3%.

Key words: *Rosa damascene* Mill Vacuum distillation, rose water, rose oil.