استانداردسازی اسانس ها در جهت نیاز صنایع مختلف مصرف کننده مطالعه موردی: اسانس نعناع دشتی

محمّدتقی عبادی*[۱]، محمّد فخرالاسلام[۲]، علی نیکخواه[۳]، سرور برکت[۳]، هانیه امیرصدری نایینی[۳]، منا کاملان زرگر[۳]، الهام رضایت[۳]، مریم سلیمانی‌مقدم[۳]، آرش کاظم‌پور[۳]، فاطمه پارسایی‌فرد[۳]، کریم فرمان‌پور[۳]، حانیه احدی[۳]، سیما قاهری[۳]، مهدی اکبری[۳]، مهسا صمدی‌فر[۳]

[۱] گروه علوم باغبانی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

[۲] گروه مهندسی شیمی–فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

[۳] دانشجویان فعال در پنجمین دوره طرح شهید احمدی روشن، بنیاد ملی نخبگان، تهران، ایران

*نویسنده مسئول: mt.ebadi@modares.ac.ir

چکیده

با وجود قرارگیری ایران به عنوان یکی از کشورهای مطرح جهان در تولید نعناع دشتی (*Mentha spicata* L.)، استخراج اسانس و استفاده از آن در صنایع مختلف غذایی و دارویی با چالش‌هایی نظیر عدم یکنواختی محصول و مقادیر کمتر از حد نیاز دو ترکیب ارزشمند کارون و لیمونن روبرو است. براساس آمارهای جهانی، در سال ۲۰۱۹ میلادی اسانس نعناع دشتی۲۰ درصد کل ارزش بازار اسانس های گیاهی جهان (۱/۳ میلیارد دلار) را به خود اختصاص داده است و آمار واردات کشورمان نیز نشان می دهد که ۶۵ درصد حجم کل واردات اسانس و طعم دهنده ها مربوط به این محصول بوده است. لذا با توجه به اقبال جهانی و بازار مصرف بزرگ داخلی، حل مشکل استاندارد نبودن و غیریکنواختی اسانس نعناع مناطق مختلف کشور دارای اهمیت ویژه ای است. در این مقاله به بیان نتایج یک فعالیت تحقیقاتی گروهی در پنجمین دوره طرح شهید احمدی روشن (بنیاد ملی نخبگان) در خصوص رفع این مشکل پرداخته شده است و مسیر دستیابی به اسانس نعناع دشتی با میزان ترکیب کارون ۶۰ تا ۷۰ درصد (بر اساس استاندارد ایزو ۳۰۳۳) با استفاده از انتخاب گیاه و روش خشک کردن مناسب، روش استخراج بهینه، استانداردسازی اسانس با تقطیر جزء به جزء و ... تشریح می گردد.

واژه‌های کلیدی: استانداردسازی، اسانس های طبیعی، گیاهان دارویی و معطر.

مقدمه

اسانس‌ها که روغن‌های فرار نیز نامیده می‌شوند، براساس تعریف استاندارد ایزو (ISO)، فراورده‌هایی هستند که از تقطیر بخش‌های مختلف گیاهان (میوه، گل، شکوفه، برگ، ساقه، چوب و ریشه) و یا به کمک سایر روش‌های نوین (استخراج با سیال فوق بحرانی، فراصوت، ماکروویو، اُهمیک و ...) تولید می‌شوند. علاوه بر اسانس‌های طبیعی که به عنوان متابولیت‌های ثانویه در گیاهان دارویی و معطر ساخته می‌شوند، اسانس‌های غیرطبیعی تحت عنوان شبه طبیعی یا مصنوعی (از طریق سنتز با مواد شیمیایی مشابه اسانس طبیعی) نیز وجود دارند. در دهه‌های گذشته، اسانس‌های مصنوعی به دلیل صرفه اقتصادی، در دسترس بودن، تولید انبوه و یکنواختی کیفیت در صنایع مختلف استفاده شدند. اما امروزه با توجه به حساسیت‌زایی و سرطان‌زایی برخی از ترکیبات شیمیایی و اثرات نامطلوب آن‌ها بر سلامت انسان و محیط زیست، ممنوعیت استفاده از آن‌ها در بسیاری از مواد غذایی و لزوم توسعه ترکیبات زیست‌سازگار، به‌کارگیری اسانس‌های طبیعی بار دیگر مورد توجه قرار گرفته است (Silvestre *et al*., 2019; Jugreet *et al*., 2020).

نعناع دشتی یا نعناع سبز (*M. spicata*) که به اختصار نعناع نیز نامیده می‌شود، یکی از مهمترین گونه‌های جنس نعناع است و اسانس آن به طور گسترده در صنایع غذایی (چایی، قهوه، نوشیدنی‌ها، شکلات‌ها، فراورده‌های نانوایی و لبنی)، بهداشت دهان و دندان (دهانشویه‌ها و خمیردندان‌ها) و داروهای مختلف استفاده می‌شود. بطورکلی ارزش‌گذاری اسانس نعناع دشتی در جهان بر اساس دو ترکیب کارون (Carvone) و لیمونن (Limonene) صورت می‌پذیرد (Ansari *et al*., 2012). بر اساس استاندارد ایزو ۳۳۰۳ (بخش اول – سال ۲۰۰۵)، مقدار این دو ترکیب باید به ترتیب حداقل ۶۰ و ۹ درصد باشد و در بازارهای جهانی، عمدتاً اسانس دارای

۷۰ تا ۷۵ درصد کارون خرید و فروش می گردد. متأسفانه به دلیل درصد پایین کارون در اسانس نعناع دشتی مناطق مختلف کشور، صنایع غذایی بخصوص لبنیات در حال واردات طعم دهنده نعناع می باشند و رغبتی به استفاده از محصول داخلی ندارند.

عوامل مختلفی میزان ترکیبات تشکیل دهنده‌ی اسانس را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند. نوع رقم اصلاح شده یا توده بومی، خصوصیات اقلیمی و خاکی محل کاشت، نحوه مدیریت زراعی (تغذیه، آبیاری و ...)، زمان برداشت، فرآیندهای پس از برداشت و ... (Mokhtarikhah *et al*., 2020).

در زمینه گیاهان دارویی، استانداردسازی شامل تعیین ویژگی‌های اصلی، پارامترهای ثابت و مقادیر کمی و کیفی مشخص، برای اطمینان از کنترل کیفیت و دستیابی به اثربخشی، ایمنی و تکرارپذیری تعریف می‌شود. از آنجایی که مجموعه گسترده‌ای از ترکیبات شیمیایی در گیاهان وجود دارد، می‌توان تعدادی از آنها را به عنوان شاخص استانداردسازی در نظر گرفت. در این حالت، درصد یک یا چند ترکیب خاص افزایش و یا کاهش می‌یابد و این امر موجب افزایش کیفیت و تأمین اسانس با خصوصیات مدنظر صنایع، تقویت بازار داخلی، افزایش صادرات و ورود به عرصه جهانی می‌شود. علاوه بر این، استاندارد کردن منجر به تولید اسانس با ویژگی‌های تکرارپذیر از گونه‌های مختلف کشت شده در زمان و شرایط مختلف می‌شود (Asadi, 2014). از روش‌های مختلفی برای جداسازی و یا تغلیظ ترکیبات هدف، جهت استانداردسازی استفاده می‌شود. ستون‌های کروماتوگرافی و رزین‌های تبادل یونی از روش‌های موجود هستند ولی روش‌های تقطیر جزءبه‌جزء (Fractional distillation) و رکتیفیکاسیون (تقطیر مجدد اسانس در شرایط خلأ (Rectification) متداول‌ترین و آسان‌ترین روش ها جهت کاربرد در مقیاس صنعتی هستند. از این روش‌ها از زمان بسیار دور برای جداسازی و استانداردسازی اسانس حاصل از گیاهان مختلف استفاده می‌شده است (Scheffer, 1993).

منابع علمی در دسترس نشان می‌دهد که علی‌رغم اهمیت و ارزش اقتصادی اسانس نعناع، تاکنون تحقیقات چندان زیادی در زمینه استانداردسازی آن و همچنین طراحی و شبیه‌سازی فرآیند تقطیر جزء به جزء جهت غنی سازی اسانس نعناع انجام نشده و بسیاری از شرکت‌های صاحب تکنولوژی به ندرت این اطلاعات را منتشر می‌کنند. در این پژوهش، پس از تعیین اجزای اسانس اولیه، شبیه‌سازی پویای فرآیند استانداردسازی اسانس با استفاده از برج تقطیر جزء به جزء ناپیوسته جهت دستیابی به اسانس دارای حداقل ۷۵ درصد کارون و ۱۰ درصد لیمونن انجام گرفت. بعد از شناسایی و مدلسازی اجزای تشکیل دهنده اسانس نعناع مورد نظر، برج تقطیر جزء به جزء ناپیوسته و تجهیزات مورد نیاز برای عملیات آن در محیط نرم‌افزار تجاری Aspen PLUS مدلسازی و عملیات پویای آن شبیه‌سازی شد.

مواد و روش‌ها

جهت بررسی ترکیبات اسانس خام (استاندارد نشده) نعناع دشتی به منظور تعیین کیفیت ماده اولیه ورودی به فرآیند استانداردسازی، یک نمونه اسانس حاصل از ۴۰ توده بومی کشت شده در کلکسیون نعناع مزرعه تحقیقاتی گروه علوم باغبانی دانشگاه تربیت مدرس توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور یونیزاسیون شعله (GC-FID) و کروماتوگرافی متصل به طیف سنج جرمی (GC-MS) مورد تجزیه قرار گرفت. برای استانداردسازی اسانس مدنظر باید از برج تقطیر دیفرانسیلی کمک گرفت. دستگاه تقطیر جزء به جزء مورد نظر در این مطالعه که در ابعاد پایلوت در دانشگاه تربیت مدرس موجود می‌باشد، ساخت شرکت De Dietrich فرانسه (مدل De Dietrich-AE-50) است. این دستگاه از دو قسمت کلی تشکیل شده و شامل مخزنی با ظرفیت ۵۰ لیتر اسانس و یک برج تقطیر پُر شده است. روش کار این برج تقطیر بدین صورت است که پس از ورود اسانس به مخزن، حرارت دهی به آن آغاز می‌شود و به مرحله‌ای می‌رسد که مخلوط اسانس شروع به جوشیدن می‌کند و به ترتیب اجزای سبک با توجه به نقطه جوش از آن خارج می‌شوند. بخارات حاصل از اسانس وارد برج تقطیری که جنس آن از شیشه و داخل آن از پکینگ‌های استوانه‌ای شکل پُر شده است، می‌شود. در این برج، خروجی تعبیه شده که بخارات از آن‌ها خارج شده و به وسیله لوله‌های آب سرد موجود در کنار لوله‌های خروجی، سرد شده و به مایع تبدیل می‌شوند. همچنین باقیمانده مایعات که شامل ترکیبات سنگین موجود در اسانس است، در مخزن جمع آوری می‌شود.

شبیه‌سازی فرآیند تقطیر دیفرانسیلی در نرم‌افزار Aspen PLUS V.10 انجام شد. برای تخمین خواص اجزای تشکیل دهنده اسانس از بسته خواص Aspen استفاده شد. خواص اجزائی که به صورت پیش فرض در بسته خواص نرم افزار موجود نبودند، به کمک داده های آزمایشگاهی موجود در منابع علمی و نرم افزار تخمین زده شدند. رفتار ترمودینامیکی مواد در کل فرآیند با استفاده از مدل پنگ–رابینسون (Peng-Robinson) تخمین زده شد. موازنه جرم در تقطیر ناپیوسته براساس معادلات ذکر شده، انجام پذیرفت و مدل ریاضیاتی حاکم بر برج تقطیر ناپیوسته مشخص گردید.

نتایج و بحث

پس از اینکه تا حد امکان شبیه‌سازی مورد نظر در نرم‌افزار بهینه‌سازی شد، شرایط عملیاتی به صورت زیر لحاظ گردید. در شبیه‌سازی صورت گرفته، خوراک وارد برج تقطیر شده، ابتدا عملیات به مدت سی دقیقه در حالت رفلاکس کامل انجام می‌شود تا برج تقطیر به حالت پایا برسد، سپس به مدت ۱۸ ساعت با نسبت رفلاکس جرمی ۳ عملیات انجام می‌شود تا ترکیبات فرار خوراک نظیر لیمونن و آلفا–پینن به طور کامل جدا شده و وارد ظرف محصول شوند. شرایط عملیاتی برج تقطیر در مراحل عملیاتی مختلف در جدول ۱ آورده شده‌اند. فشار عملیاتی برج نیز بر روی یک دهم بار تنظیم شده است تا نقطه جوش ترکیبات کاهش پیدا کند و دما ظرف تقطیر و ستون بالاتر از حد مجاز طراحی شده نرسد.

جداسازی براساس اختلاف نقطه جوش اجزا از یکدیگر انجام می‌گیرد. به این صورت که ترکیبات فرار که دارای نقطه جوش کمتری هستند، سریعتر از اجزای سنگین از اسانس جدا شده و به صورت فاز بخار درآمده و وارد بخش پُرشده برج تقطیر می‌شوند. در واقع ستون پُرشده برای ایجاد سطح تماس بیشتر به منظور افزایش نرخ انتقال جرم بین فاز مایع برگشتی از مبرّد و فاز گاز استفاده می‌شود.

جدول ۱. شرایط عملیاتی برج در مراحل مختلف

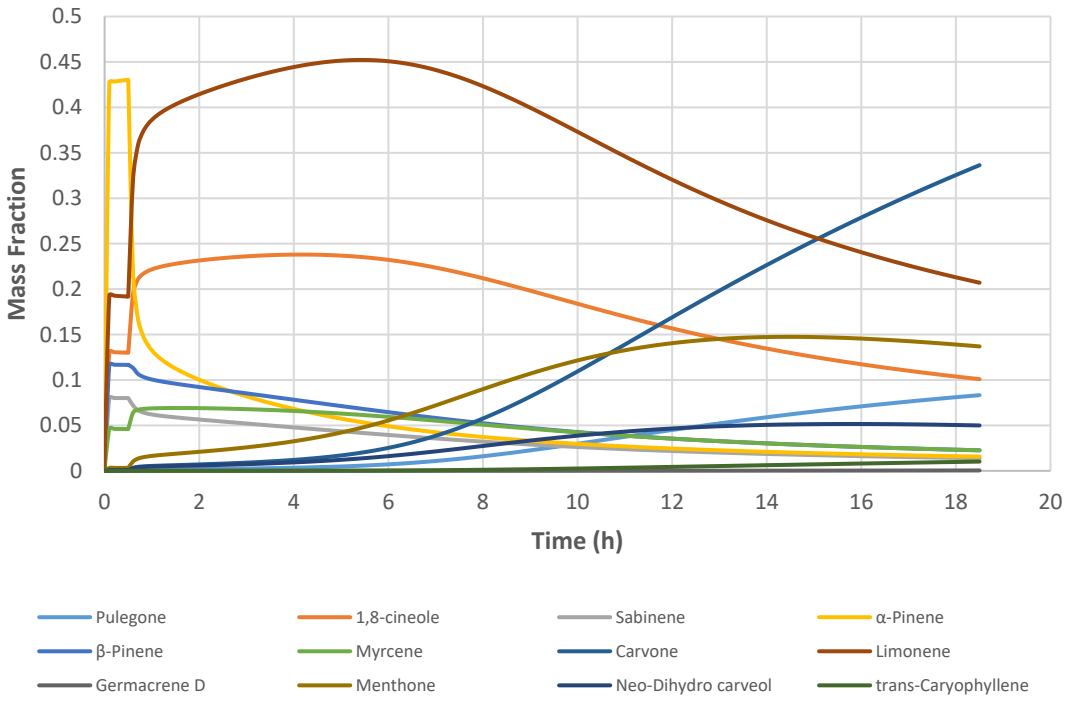
Table 1. Operating Condition in Batch Distillation Column at Different Stages

Stage	Operating Condition	Quantity
Total reflux	Reflux ratio	Infinite
	Jacket heating duty	0.5 kW
	Pressure	0.1 bar
	Time	0.5 hour
Light key separation	Reflux ratio	3.0
	Jacket heating duty	0.5 KW
	Condenser Duty	1800 kW/h
	Pressure	0.1 bar
	Time	18 hours

نمودار تغییرات ترکیب درصد جرمی ماده‌های مختلف برحسب زمان در ظرف جمع‌آوری محصول و مخزن تقطیر در شکل ۲ و ۳ آورده شده است. همانطور که در این نمودارها نمایان است، به تدریج و با افزایش دما و رسیدن به نقطه جوش ترکیبات سبک، ترکیباتی نظیر لیمونن سریع تر جدا می‌شوند و با گذر زمان، مقدار لیمونن در ظرف جمع آوری محصول افزایش می‌یابد تا پس از تقریبا پنج ساعت به بیشترین درصد (نزدیک ۴۵ درصد جرمی) می‌رسد. همزمان در دیگ تقطیر، ترکیب درصد کارون تقریباً برابر با ۵۹ درصد است. با توجه به اینکه به مقدار ترکیب مورد نظر نرسیده ایم، عملیات تقطیر همچنان ادامه می‌یابد. بعد از گذشت تقریبا پنج ساعت، مقدار اجزای سبک در مخزن تقطیر و ظرف جمع‌آوری محصول کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که با گذر زمان، ترکیبات سنگین تر نظیر کارون با ترکیبات سبک وارد ظرف جمع‌آوری محصول می‌شود که موجب کاهش درصد ترکیبات سبک و افزایش درصد جرمی ترکیبات سنگین می شود. از آنجا که بخشی از ترکیبات سبک تر از کارون که به طور کامل پس از پنج ساعت جدا نشده بودند با گذر زمان از مخزن تقطیر جدا شده و وارد ظرف جمع‌آوری محصول می‌شوند، درصد ترکیبات سنگین نظیر کارون

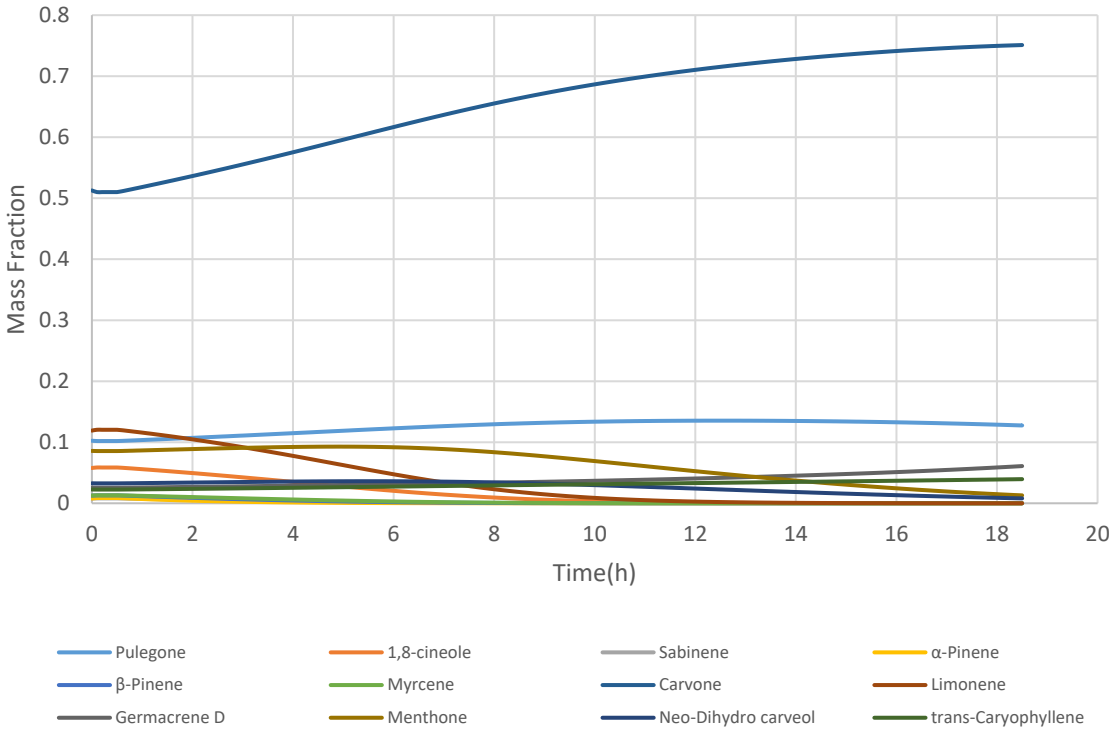
نیز در مخزن تقطیر افزایش می‌یابد. نتایج نهایی نشان داد که ۴۰ کیلوگرم خوراک با حدود ۵۰ درصد کارون به ۱۷ کیلوگرم محصول ۷۵ درصد کارون رسیده است. به عبارت دیگر بازده تولید ۴۲/۵ درصد است.

بن یوسف و همکاران ۲۰۰۵، نیز اثر زمان استخراج در استفاده از تقطیر آبی را بر ترکیبات اصلی اسانس نعناع بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که در مدت زمان کوتاه، کارون و ۱و ۸- سینئول بیشترین ترکیبات تشکیل‌دهنده اسانس هستند، در حالی که اگر زمان فرآیند طولانی‌تر شود، ترانس-کاروئول و ژرماکرن- دی مقدار بیشتری پیدا خواهند کرد (Benyoussef *et al.*, 2005). در مطالعه‌ی اسدی (۲۰۱۴)، غنی‌سازی اسانس نعناع با کارون به وسیله شبیه‌سازی تقطیر چند جزئی پیوسته با تعداد سینی ۱ تا ۵ عدد، انجام گرفت و سپس نتایج شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شدند. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش تعداد سینی‌ها، مقدار کارون از ۳۱ به بیش از ۶۰ درصد می‌رسد. این افزایش با اضافه شدن سینی‌ها به ستون تقطیر با تعداد سینی‌های کمتر، موثرتر بود و در حالتی که تعداد سینی‌ها بسیار زیاد بود؛ اضافه کردن سینی تأثیر قابل توجهی بر میزان جداسازی نداشت (Asadi, 2014).



شکل ۲. تغییرات ترکیب درصد اجزا در ظرف جمع آوری محصول

Fig. 2. Mass Composition Profile in the Receiver vs Time



شکل ۳. نمودار تغییرات ترکیب درصد جرمی اجزا در مخزن تقطیر

Fig.3. Mass Composition profile in Pot vs Time

قدردانی

این تحقیق در قالب هسته پژوهشی شماره ۵۲۱۲۹۱ با حمایت مادی و معنوی طرح احمدی روشن (دوره پنجم) بنیاد ملی نخبگان انجام پذیرفت. لذا نگارندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که نهایت تشکر و قدردانی خود را از بنیاد ملی نخبگان اعلام نمایند.

منابع

Ansari, K., & Goodarznia, I. 2012. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from spearmint (*Mentha spicata* L.) leaves by using Taguchi methodology. The Journal of Supercritical Fluids, 67, 123-130.

Asadi, S. 2014. Simulation of the multicomponent distillation of spearmint essential oil by a predictive Soave-Redlich-Kwong equation of state and comparison with experiments. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 20(3), 417-423.

Benyoussef, E. H., Yahiaoui, N., Khelfaoui, A., & Aid, F. 2005. Water distillation kinetic study of spearmint essential oil and of its major components. Flavour and fragrance journal, 20(1), 30-33.

Jugreet, B. S., Suroowan, S., Rengasamy, R. K., & Mahomoodally, M. F. 2020. Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils. Trends in Food Science & Technology, 101, 89-105.

Mokhtarikhah, G., Ebadi, M. T., & Ayyari, M. 2020. Qualitative changes of spearmint essential oil as affected by drying methods. Industrial Crops and Products, 153, 112492.

Scheffer, J. J. C. (1993). The isolation of essential oils-factors influencing the oil composition. In International Symposium on Medicinal and Aromatic Plants, 344, 2-8.

Silvestre, W. P., Livinalli, N. F., Baldasso, C., & Tessaro, I. C. 2019. Pervaporation in the separation of essential oil components: A review. Trends in Food Science & Technology, 93, 42-52.

Standardization of Essential Oils for Different Industries
Case study: Spearmint Essential Oil

Mohammad-Taghi Ebadi[*1], Mohammad Fakhroleslam[2], Ali Nikkhah[3], Sorour Barekat[3], Haniyeh Amirsadri Naeini[3], Mona Kamelan Zargar[3], Elham Rezayat[3], Maryam Soleimany Moghaddam[3], Arash Kazempour[3], Fatemeh Parsaeifard[3], Karim Farmanpour[3], Hanie Ahadie[3], Sima Ghaheri[3], Mahdi Akbari[3], Mahsa Samadifar[3]

[1*] Department of Horticultural Sciences, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
[2] Department of Process Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
[3] Students in the fifth period of Shahid Ahmadi Roshan project, National Elites Foundation, Tehran, Iran
[*]*Corresponding Author: mt.ebadi@modares.ac.ir*

Abstract

Despite Iran's position as one of the world's leading countries in the production of spearmint (*Mentha spicata* L.), the extraction of essential oil and its use in various food and pharmaceutical industries faces with challenges such as non-uniformity of product and low amount of main compounds; carvone and limonene. According to global statistics, in 2019, spearmint essential oil has accounted for 20% of the total market value (1.3 billion dollars) and our country's import statistics showed that 65% of the total volume of essential oil and flavoring imports have been related to this product. Therefore, solving the problem of non-standard essential oil in different regions has special importance. In this article, the results of a group research activity in the fifth period of Shahid Ahmadi Roshan project (National Elites Foundation), to achieve spearmint essential oil with a carvone composition of 60 to 70% (according to ISO 3033) using plant selection and appropriate drying method, extraction method, standardization with fractional distillation, etc. are described.

***Keywords*:** Standardization, Natural essential oils, Medicinal and aromatic crops.