



بررسی خواص الثورزین صمغ باریجه استخراج شده به روش حلال‌های عمیق یوتکتیک

جواد رادمرد^۱، علی محمدی ثانی کاخکی^{۲*}، اکرم آریانفر^۲ و بهروز محمودزاده وزیری^۳

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۲- گروه علوم و صنایع غذایی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۴- گروه مهندسی شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ‌های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۰۴

کلمات کلیدی:

استخراج،

الثورزین،

باریجه،

خواص عملکردی-ساختمانی.

DOI: 10.48311/fsct.2025.83974.0.

* مسئول مکاتبات:

Mohamadisani@yahoo.com

حلال‌های یوتکتیک عمیق در استخراج متابولیت‌های گیاهی مزایای زیادی مانند سمیت کم، زیست‌تخریب‌پذیری، هزینه کم و سهولت آماده‌سازی نسبت به روش‌های مرسوم یافته‌اند. هدف این کار مقایسه حلال‌های یوتکتیک عمیق طبیعی در استخراج الثورزین باریجه (*Ferula gummosa*) و تعیین خواص شیمیایی، ساختمانی، ساختاری، حرارتی و رئولوژیکی آن است. شش مخلوط حلال یوتکتیک شامل کولین کلرید/اوره، اسید استیک، اسید لاکتیک، اسید فرمیک، فرامید و گلیسرول در نسبت‌های ۲:۱ و ۳:۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. بیشترین بازده برای کولین کلرید/اسید فرمیک، کولین کلرید/فرامید به دست آمد. اجزای اصلی اولئورزین β -پین (۴۰٪/۲۷)، سیلکوفنشن (۱۱/۹۳٪) و آلفا پینن (۷/۵۳٪) بودند که توسط کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی مشخص شد. صمغ عمدتاً از کربوهیدرات‌ها (۶۷/۳۹٪ وزنی) تشکیل شده بود. پلی ساکارید شامل یک ستون اصلی (۱ $\rightarrow$ ۳) β -D-گالاکتان بود که عمدتاً از O-6 و همچنین از O-4 و O-4+6 منشعب می‌شد. الگوی پراش اشعه ایکس یک ریزساختار نیمه کریستالی را نشان داد. رفتار حرارتی صمغ با تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA) ارزیابی شد و کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) دماهای زیر و بالای ۲۰۰ درجه سانتیگراد را به عنوان مناطق غالب کاهش وزن نشان داد. رفتار رئولوژیکی الثورزین رفتار غیرنیوتنی از نوع رقیق شونده با برش بود که با مدل قانون توان به خوبی برازش داده شد. مطالعه ساختار شیمیایی توسط طیف سنجی نشان داد که هیچ حلالی در الثورزین باقی نمانده است. بنابراین، الثورزین باریجه را می‌توان به عنوان یک ماده دارویی طبیعی نویدبخش استخراج شده با حلال‌های یوتکتیک مورد استفاده قرار داد، ضمن آنکه این حلال‌های یوتکتیک به عنوان روشی سبز قابلیت استفاده برای بسیاری از ترکیبات گیاهی را دارند.

۱- مقدمه

گیاه باریجه (انغوزه) با نام علمی *Ferula gummosa Boiss* گیاهی وحشی علفی، متعلق به زیرخانواده *Apiodeae* گیاهی چند ساله با ارتفاع حدود ۰/۸ تا ۳ متر، بومی ایران است که می‌تواند حدود ۶ تا ۸ سال عمر کند [۱]. این گیاه صمغی با بوی شدید است که به طور طبیعی توسط بذر در دمای کمتر از ۵ درجه سانتیگراد در مناطق کوهستانی شمال و غرب کشور در ارتفاع ۱۸۰۰ تا ۳۰۰۰ متری از سطح دریا با میانگین بارش ۲۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌متر در سال تکثیر می‌شود [۱]. ریشه باریجه غده‌ای و غنی از الثورزین است که این صمغ مترشح بیرونی معمولاً گالبانوم نامیده می‌شود [۲]. متوسط تولید گالبانوم در حدود ۱۰ گرم در بوته است که اگر شیوه‌های برداشت مناسب دنبال شود، می‌توان بدون آسیب رساندن به گیاه، به بیشینه تولید الثورزین دست یافت [۱]. گالبانوم حاصل از باریجه به دلیل خواص زیست-فعال مانند ضد میکروبی، ضد تشنج، ضد نفخ، خلط‌آور، محرک، ضد آب مروارید، ضد روماتیسم، ضد درد، ضد هیستریک، ملین، تقویت کننده جنسی، ضد عفونی کننده، ضد دیابت و نیز کاربردهای دارویی متعدد شناخته شده است [۳]. همچنین الثورزین باریجه در ساخت باندهای چسب، منسوجات و لوازم آرایشی و چسب نگین و جواهرات به دلیل شفافیت و قدرت اتصال بالا استفاده می‌شود [۱].

ترکیب شیمیایی اسانس گونه‌های مختلف باریجه مطالعه شده و جزء اصلی ترکیب باریجه آلفا-پینن، بتا-پینن، آلفا تیورن، کارن، بتا-فناندرن و سابینن شناخته شده است که حدود ۸۲ درصد جزء روغنی را تشکیل می‌دهد [۴-۷]. راندامان استحصال الثورزین ۱۰/۶ درصد و اجزاء اصلی روغنی بتا-پینن (۵۸/۸٪)، کارن (۱۲/۱٪)، آلفا-پینن (۵/۷٪) و بتا-میریسین (۴/۶٪) گزارش شده است [۸]. علاوه بر این، ۷۳ ترکیب مونوترپنی در اسانس روغنی میوه باریجه به روش کروماتوگرافی گاز مایع شناسایی شده است که از بین آنها آلفا-پینن و بتا-پینن همراه با میریسین اجزاء اصلی را تشکیل داده و حدود ۷۳٪ جزء روغنی‌اند [۷]. در تحقیق دیگری ترکیب شیمیایی الثورزین باریجه گزارش شده که شامل هیدروکربن‌های مونوترپنی (۸۸٪/۴) شامل سابینن، آلفا-پینن و بتا-پینن بوده است [۴]. جلالی و همکاران، ۱۳۰ ترکیب مونوترپنی شامل ۲۴ هیدروکربن، ۵۲ الکل، ۴ اتر، ۲۰ آلدئید، ۸ اکسید، ۱۸ کتون، ۱ فوران و ۳ اپوکسید را شناسایی کردند. آنها نشان دادند که

الکل‌های مونوترپنی به صورت میرتنول، منتا-۱،۸-دیان-۷-ول، دو ایزومر پینوکاروتول و 1-dien-8-ol+mentha-5 اجزای غلب و به عنوان فراوان‌ترین مونوترپن‌ها هستند [۴-۹، ۶].

با توجه به گستره وسیع کاربردهای فوق‌الذکر، گالبانوم یکی از مهم‌ترین محصولات مرتعی صادراتی ایران است (نجفی و همکاران، ۲۰۰۶)، بنابراین، انجام شناسایی دقیق این منبع طبیعی از اهمیت بالایی برخوردار است. این دانش امکان کنترل کارآمدتر کیفیت آن را برای کاربردهای موجود فراهم می‌کند تا از تقلب جلوگیری شود. همچنین فرصت‌های جدیدی را برای بهره‌برداری از آن با ارزش افزوده بالا باز می‌کند.

استخراج، تفکیک یا خالص‌سازی مراحل اصلی حصول عصاره‌های بیومولکولی غنی از ترکیبات خالص زیست-توده گیاهی است. استخراج به عنوان مهم‌ترین مرحله معمولاً شامل استفاده از حلال‌های آلی است که ظرفیت استخراج بالایی دارند. با این حال، بیشتر آنها قابل اشتعال، سمی و غیرقابل تجزیه زیستی هستند [۱۰] و بنابراین استفاده از این حلال‌ها نمی‌تواند روند رو به رشد شیمی سبز-دوستدار محیط زیست-را برآورده کنند. مایعات فوق بحرانی یا حلال‌های مشتق شده از زیست-توده (مانند اتانول، لیمونن، اتیل لاکتات، گلیسرول، یا ۲-متیل تتراهیدروفوران) می‌توانند جایگزین شوند، اما فقط می‌توانند راه‌حل محدودی برای برخی کاربردها ارائه دهند [۱۱، ۱۲]. در آغاز دهه ۲۰۰۰، نوع جدیدی از حلال‌ها به نام «حلال‌های یوتکتیک عمیق» (DES) ظهور کرد. افزایش تقاضا برای فرآیندهای سازگار با محیط زیست در چارچوب شیمی سبز و پایدار، و نیز شناخت خواص قابل توجه و سودمند حلال‌های یوتکتیک عمیق در دو دهه گذشته، منجر به رشد فزاینده بکارگیری این مخلوط‌ها به عنوان حلال‌های جایگزین حلال‌های معمولی و مایعات یونی در حوزه‌های مختلف شده است. هرچند حلال‌های یوتکتیک تاحدی مشابه مایعات یونی هستند ولی در مقایسه با آنها ارزان‌تر، بسیار آسان و سریع با انرژی کم در سنتز آماده می‌شوند و اکثر آنها زیست تخریب‌پذیر با سمیت کم هستند. بر این اساس، مقالات متعددی به بررسی توصیف سنتز، خواص و کاربردهای DES منتشر شده است [۱۳-۱۷].

حلال‌های یوتکتیک مخلوطی از دو یا چند حلالند که در یک ترکیب معین کاهش شدیدی در نقطه ذوب نشان می‌دهند و در دمای محیط به مایع تبدیل می‌شوند [۱۸]. اجزای حلال‌های

استفاده شده است. علیرغم تحقیقات متعددی که روی استخراج ترکیبات مختلف زیست فعال مانند آنتوسیانین‌ها، پلی فنل‌ها، فلاونوئیدها و کاتچین با استفاده از حلال‌های یوتکتیک شده است، متاسفانه تاکنون هیچ پژوهشی به استخراج الثورزین از صمغ باریجه با استفاده از حلال‌های یوتکتیک و بررسی خواص ساختمانی و عملکردی آن نپرداخته است. بنابراین، هدف این تحقیق استفاده از DES مناسب برای استخراج الثورزین از صمغ باریجه، مقایسه آن با روش مرسوم و نهایتاً خواص کاربردی این صمغ است.

شد. کولین کلرید (HBA) و حلال‌های دیگر مانند HBD به طور جداگانه در یک نسبت مولی بهینه در یک راکتور مخلوط شده و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت از طریق همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه حرارت داده شده تا مایع شفاف به دست آید. DES در یک شیشه با ویال درپوش پیچی در شرایط تاریک نگهداری شد. نمونه‌های DES به‌طور متناوب در طی چند هفته برای ظاهر کریستال‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۳- استخراج الثورزین باریجه

الثورزین با تقطیر با آب در دستگاه کلونجر به مدت ۳ ساعت از مترشحه استخراج شد و با دی اتیل اتر بازیابی شد، روی سولفات سدیم بی آب خشک شد و حلال با دقت با اواپراتور چرخشی حذف شد. الثورزین تا زمان تجزیه و تحلیل بیشتر در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

هر ۶ مخلوط DES به‌طور جداگانه برای استخراج الثورزین باریجه استفاده شدند. در یک آزمایش معمولی، ۱۰۰۰ میلی‌گرم از ترشحات باریجه به‌طور جداگانه در ۵ گرم DES در بشر گرفته شد. سپس مخلوط در دمای ۵۰-۳۰ درجه سانتیگراد برای دوره‌های زمانی مختلف (۶، ۳ و ۹ ساعت) حرارت داده شد. مخلوط‌ها با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند و جرم به دست آمده در انتهای لوله سانتریفیوژ جدا شد، چندین بار با IPA شسته و در خلاء خشک شد. در یک آزمایش شاهد، ۵۰۰ میلی‌گرم از ترشحات

یوتکتیک متابولیت‌های اولیه مانند قندها (گلوکز، ساکارز و فروکتوز)، اسیدهای آلی (اسیدهای لاکتیک، مالیک و سیتریک)، اوره و نمک‌های آمونیوم چهارتایی (کولین کلرید یا بتائین) هستند [۱۹-۲۲]. حلال‌های یوتکتیک در استخراج متابولیت‌های پرکاربرد، ترکیبات قطبی و غیرقطبی، از گیاهانی مانند دانه‌های قهوه سبز [۲۴، ۲۳، ۱۷]، *seudowintera colorata* [۲۵]، جینکو بیلوبا [۲۶]، پریکارپ منگوستین [۱۵]، شاهدانه [۲۷]، *Olea europaea* [۲۸]، *Citrus grandis L. Osbeck* [۲۹]، *Artemisiae Scopariae* [۳۰]، *Cynara cardunculus L.* [۳۱]، *Carthamus tinctorius* [۳۲]، پوسته گندم سیاه [۳۳]، برگ انجیر [۳۴]، *Sophora japonica* [۳۵] و *Cajanus cajan* [۳۶]

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

ریشه گیاه باریجه در سپتامبر ۲۰۲۱ در ارتفاع تقریبی ۲۳۴۰ متری از سطح دریا از شهر فاروج جمع آوری شد. یک نمونه به هرباریوم پژوهشکده جنگل‌ها و مراتع (TARI)، تهران، ایران ارسال شد. طبق کار قبلی جلالی [۲، ۶، ۹، ۱۰]، خاک اطراف قسمت پایینی ساقه گیاه برداشته شد و سطح نزدیک ریشه خراشیده شد تا مواد مترشحه به مدت یک هفته در ظرف فولادی ضد زنگ جمع شوند. الثورزین از حدود ۱۰۰ گیاه سالم ۴-۶ ساله به دست آمد. ترشحات مخلوط شده و در یک ظرف پلاستیکی محکم در یخچال (۴ درجه سانتیگراد) نگهداری شد. حلال‌های یوتکتیک شامل کولین کلرید (CL) (خلوص ۹۹٪) به عنوان HBA و اوره (خلوص ۹۹-۱۰۰٪)، اسید لاکتیک (خلوص < ۸۵٪)، اسید استیک (خلوص < ۸۵٪)، اسید فرمیک (خلوص < ۸۵٪) و گلیسرول (خلوص < ۹۰٪)، به عنوان HBDs، از Merck (دارمشتات، آلمان) به دست آمد.

۲-۲- سنتز حلال یوتکتیک

حلال یوتکتیک مطابق با کارهای پیشین با اندکی اصلاحات آماده شد [۴۳]. محلول‌های CL-اوره، CL-استیک اسید، CL-لاکتیک اسید و CL-گلیسرول در نسبت ۲:۱ تهیه شد، در حالی که CL-فرمیک اسید و CL-فرماید در نسبت ۳:۱ به دست آمد. نسبت مولی DES بر اساس آزمایش‌های اولیه ما انتخاب

۶-۲- طیف سنجی NMR

الئورزین باریجه در ۹۹/۹٪ D₂O حل شد و به منظور جایگزینی پروتون قابل تعویض با دوتریوم به طور انجمادی خشک شد. قبل از تجزیه و تحلیل NMR، الئورزین در D₂O (۵۰ گرم در لیتر) حل شد. طیف NMR یک و دو بعدی بر روی Bruker 400 Advance (آلمان) ثبت شد، فرکانس ۴۰۰ مگاهرتز (تعداد اسکن = ۶۴) برای ¹H و ۱۰۰ MHz (تعداد اسکن = ۸۱۹۲) برای ¹³C. طیف آزمایش‌های همبستگی ¹H، ¹³C، هم‌هسته‌ای، انسجام کوانتومی چندگانه هتروهمسته‌ای در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تمام تغییرات شیمیایی با Me₄Si نسبی بود.

۷-۲- پراش اشعه ایکس

پراش اشعه ایکس با استفاده از پراش سنج XRD-6000 که در ۴۰ کیلو ولت و ۴۰ میلی آمپر کار می‌کند، تابش Cu Kα در محدوده ۲θ=10-100° درجه با اندازه گام ۰/۰۶۶۸۴ انجام شد. شاخص کریستالینی بر اساس معادله ارائه شده توسط پترسون (۱۹۳۹) و با استفاده از نرم افزار Origin محاسبه شد [۴۶].

۸-۲- حرارت سنجی و ترموگراویمتری

آنالیز ترموگراویمتری با استفاده از دستگاه TA (TGA 2050, USA)، انجام شد. ۱ گرم الئورزین روی محفظه آلومینیومی توزین و دما در بازه ۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر نیتروژن ثبت شد. اختلاف وزن کاهشی به منظور محاسبه پایداری حرارتی گزارش گردید.

دستگاه TA (DSC Q2000 USA) برای تجزیه و تحلیل رفتار حرارتی رزین باریجه طی فرایند گرمادهی از ۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن بکار گرفته شد. ۱۴ میلی گرم نمونه در یک ظرف آلومینیومی دربندی شد و داده‌ها با استفاده از نرم افزار دستگاه بدست آمدند [۴۷].

۹-۲- بررسی رفتار رئولوژیکی

بررسی رفتار جریان و ویسکوزیته ظاهری نمونه‌ها با استفاده از ویسکومتر چرخشی بروکفیلد (مدل DV-III Ultra، آمریکا)

باریجه با ۱۰ میلی لیتر اتانول مخلوط شد و دما و زمان مشابه با واکنش‌های قبلی حفظ شد. مایع رویی با اتانول رسوب داده شد. الئورزین رسوب داده شده در خلاء خشک شد.

۴-۲- آنالیز گاز کروماتوگرافی

کروماتوگرافی گازی-تجزیه و تحلیل طیف سنجی جرمی (GC-MS) با استفاده از یک کروماتوگرافی گازی (Agilent, BVA۹۰، Santa Clara, CA, USA) متصل به یک آشکارساز جرمی (A۵۹۷۷، فناوری های Agilent، ایالات متحده آمریکا) انجام شد. کروماتوگراف گازی با یک ستون موئین HP 5 میلی‌ثانیه (فنیل متیل سیلوکسان، ۳۰ متر طول، ۰/۲۵ میلی‌متر قطر داخلی، و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر، Agilent) مجهز شد. دمای انژکتور ۲۷۰ درجه سانتیگراد و دمای فر از ۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه برنامه‌ریزی شد. هلیوم به عنوان گاز حامل انتخاب شد، در حالی که سرعت جریان روی ۱ میلی‌لیتر در دقیقه با حجم تزریق ۱ میکرولیتر تنظیم شد. با این حال، طیف سنج جرمی روی حالت یونیزاسیون با ولتاژ ۷۰ الکترون ولت تنظیم شد. دمای سطحی به ۲۸۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد و محدوده جرمی بین ۳۵ تا ۵۰۰ متر برز بود. اجزای الئورزین بر اساس مقایسه شاخص‌های نگهداری آن‌ها (C7 تا C20 n-آلکان) و الگوهای تکه تکه شدن طیفی جرمی آن‌ها، که برای محاسبه شاخص‌های کوآتس از تجزیه و تحلیل کروماتوگرافی گازی استفاده شد، شناسایی شدند. شاخص‌های کوآتس با استفاده از معادلات کوآتس [۴۴،۴۵] محاسبه شد.

۵-۲- بررسی ساختار شیمیایی

طیف‌سنجی FTIR الئورزین با استفاده از طیف‌سنج Perkin-Elmer FTIR (Spectrum GX، ایالات متحده آمریکا) انجام شد. اندازه‌گیری طبق کار قبلی با برخی تغییرات انجام شد [۴۶،۴۷]. به طور خلاصه، نمونه‌ها بر روی دیسک برومید پتاسیم قرار گرفتند تا محدوده طیفی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ را اسکن کنند و ۵۰ اسکن با وضوح ۱ cm⁻¹ اندازه‌گیری شد.

تجربی و تحلیل رگرسیون با نرم افزار سیگما پلات نسخه ۷ انجام شد. تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از Origin 8.0 انجام شد و معنی داری آماری در $p < 0.05$ تعیین شد. برازش مدل پیشنهادی با ارزیابی ضریب تعیین (R^2)، عدم برازش و F -value بر اساس تحلیل واریانس (ANOVA) محاسبه شد.

انجام شد. سنجش‌ها با استفاده از دوک SC4-18 در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد در درجه برشی ۳۰۰-۱۰ بر ثانیه اندازه‌گیری شدند. مدل سازی رفتار جریان الثورزین با استفاده از مدل قانون توان و با نرم افزار سیگما پلات نسخه ۷ انجام شد.

۱۰-۲- تجزیه و تحلیل آماری

داده ها به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار بیان شد. طراحی

۳- نتایج و بحث

۱-۳- انتخاب نوع حلال یوتکتیک

همانطور که قبلاً ذکر شد، حلال‌های DES به طور گسترده‌ای برای استخراج آنتی اکسیدان‌ها، پلی فنول‌ها و بسیاری از ترکیبات قطبی از مواد گیاهی استفاده شده‌اند. در کار حاضر از ۶ نوع DES برای استخراج الثورزین باریجه استفاده شد (جدول ۱). نتایج نشان داد که بازده الثورزین زمانی بالاتر بود که از حلال‌های CL/فورمیک اسید و CL/فورمامید استفاده شود که می‌تواند به دلیل پیوند هیدروژنی قوی‌تر حلال‌های DES ایجاد شده توسط کولین کلرید و اسید فرمیک یا فرماید باشد که می‌تواند یک پیوند بین مولکولی قوی با الثورزین در *Ferula gummosa* ایجاد کند [۴۸]. با این حال، زمانی که نسبت مولی حلال‌های CL/فورمیک اسید و CL/فورمامید از ۲:۱ به ۳:۱ تغییر یافت، بازده افزایش یافت. این نتایج را می‌توان به هیدرولیز اسیدی پیوندهای بین اجزای دیواره سلولی به دلیل خواص اسیدی شدن اسید فرمیک در DES نسبت داد (یعنی مقدار بیشتری از اسید فرمیک در DES وجود داشت)، که الثورزین را در محیط استخراج آزاد کرد و افزایش داد. بازده استخراج، مطابق با نتایج قبلی بود [۴۹]. افزایش نسبت مولی کولین کلرید باعث کاهش سرعت استخراج الثورزین شد که به این دلیل است که افزایش نسبت CL باعث افزایش pH حلال و در نتیجه بر عملکرد الثورزین موثر می‌شود. بنابراین، بالاترین مقدار استخراج الثورزین با نسبت‌های نشان داده شده در جدول ۱ به دست آمد. در نتیجه، حلال DES، متشکل از CL/فورمیک اسید و CL/فورمامید برای تحقیقات بیشتر انتخاب شد.

Table 1. *F.gummsa* oleoresin yields corresponding to different DES solvents.

HBA: HBD	Molar ratio	Oleoresin yield (%)
CL: Urea	2:1	13.62 $\pm$ 0.94
CL: Lactic acid	2:1	13.28 $\pm$ 0.78
CL: Formic acid	3:1	15.37 $\pm$ 1.16
CL: Acetic acid	2:1	13.83 $\pm$ 1.14
CL: Glycerol	2:1	11.61 $\pm$ 0.61
CL: Formamide	3:1	15.68 $\pm$ 1.25

۲-۳- اثر فاکتورها بر میزان استخراج الثورزین

اثر عوامل زمان، دما و نسبت حلال DES به *F.gummsa* بر بازده استخراج الثورزین باریجه در شکل ۱ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، بازده استخراج با زمان و دما افزایش یافت. با این حال، دماهای بالاتر و دوره‌های طولانی‌تر به دلیل تغییرات در خواص فیزیکی DES مورد استفاده قرار نگرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان استخراج از ۳ به ۹ ساعت، بازده اولئورزین به طور قابل توجهی افزایش یافت ($P < 0.05$) و حداکثر بازده (۱۸/۶۷ درصد) در ۹ ساعت بدست آمد (شکل ۱a)، که به دلیل زمان (۳ ساعت) مورد نیاز برای آزادسازی کامل الثورزین در محیط استخراج است. در طول فرآیند، محلول DES به ماتریس‌های *F.gummsa* نفوذ کرد، پیوندهای بین دیواره‌های سلولی حل شده را هیدرولیز کرد و سپس به بیرون از دیواره سلولی منتشر شد. با این حال، زمانی که زمان استخراج تا ۱۰ ساعت افزایش یافت، افزایش بیشتری در عملکرد مشاهده نشد. هنگامی که دما از ۳۰ به ۵۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت، عملکرد به طور قابل توجهی از ۹/۲ به ۱۷/۴٪ افزایش یافت ($P < 0.05$) (شکل ۱b). این روند افزایشی در عملکرد با افزایش دما با افزایش جریان پذیری

استخراج از ۶۰ به ۹۰ درجه سانتی گراد، عملکرد افزایش یافت [۵۰]. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، زمانی که نسبت حلال DES به *F.gummsa* از ۲۰٪ فراتر رفت، بازده استخراج کاهش یافت، در حالی که در ۱۰٪، بازده اولئورزین به حداکثر ۱۸٪ رسید.

الئورزین مرتبط بود. رشد دما کاهش ویسکوزیته انتشار DES را کاهش داد، که به از بین بردن پیوند شیمیایی بین الئورزین و دیواره سلولی کمک کرد، بنابراین انحلال الئورزین را بهبود بخشید. در طول استخراج، گرما باعث افزایش پارگی پیوند بین دیواره‌های سلولی شد. نتیجه مشابه یافته‌های قبلی در استخراج پلی ساکارید از توت سیاه دیده شده است، که با افزایش دمای

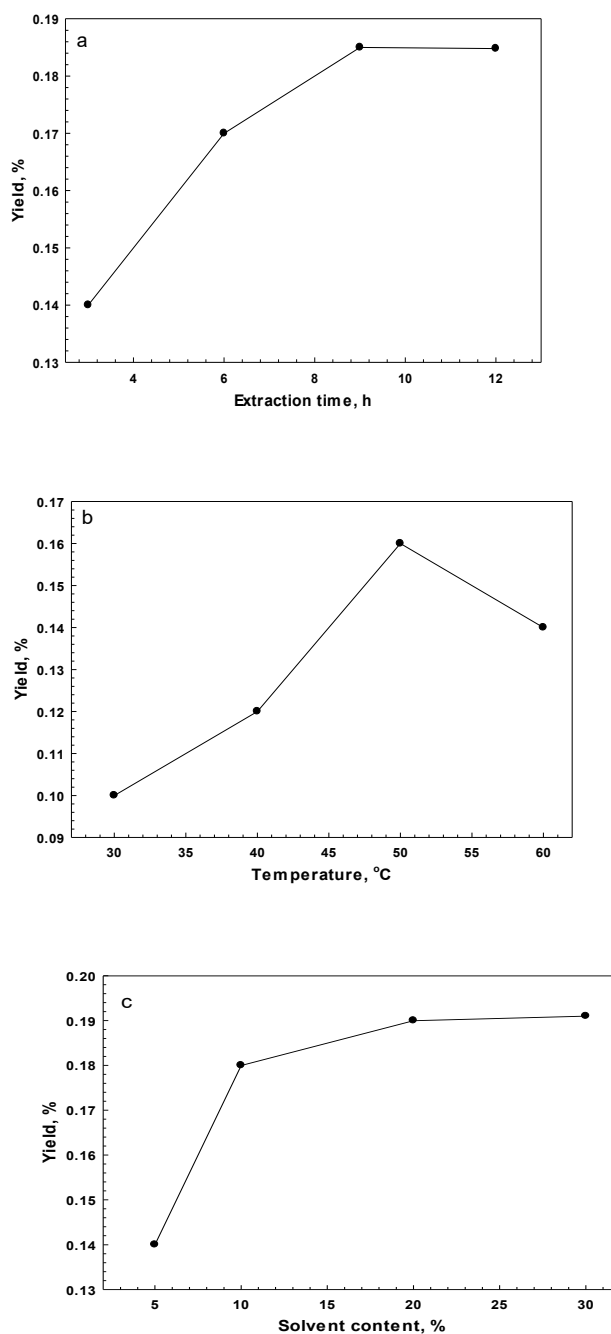


Fig. 1. Effect of single factor on the yield extraction of oleoresin. (a) Extraction time (h), (b) Extraction temperature (°C), and (c) solvent content(%).

۳-۳ ترکیب شیمیایی الثورزین

نتایج تجزیه و تحلیل GC-MS الثورزین *F.gummsa* در جدول ۲ نشان داده شده است. ترکیبات به ترتیب زمان ماند رتبه بندی شده‌اند. در مجموع ۲۰ ترکیب در اولئورزین شناسایی شد، با β -پینن (۴۰.۲۷٪)، سیلکوفنچن-ها (۱۱.۹۳٪) و α -pinene (7.53٪) از اجزای اصلی هستند. گروه اصلی هیدروکربن‌های مونوترپن (۶۲.۷۰٪) شامل α -توژن، α -پینن و β -پینن بودند. سایر اجزای اصلی الثورزین β -سایمن (۸.۸۲٪) و α -توژن (۱۰.۴۹٪) بودند. نتایج نشان داد که جزء مونوترپن ۶۰٪ از اجزای روغن را تشکیل می‌دهد و سکوی ترپن‌ها اجزای باقی

ملنده (۴۰٪) هستند که با مطالعات قبلی مطابقت دارد [۶]. روغن حاوی سطوح پایین لیمونن (۲.۱۱٪)، β -فلاندردن (۲.۹۷٪)، ترپینن (۱٪)، m-cymene (۱.۳۹٪) و β -ocimene (۱٪) بود [۵۲]. نتایج مشابهی گزارش شد که α -پینن (۲۷.۲۷٪)، β -pinene (۴۳.۷۸٪) و β -myrcene (۳.۳۷٪) سه جزء اصلی الثورزین باریجه بودند. در مطالعه دیگری، α -پینن، بتا-پینن، لینالول، α -ترپینولن، دلتا-۳-کارن و ترپینولن مهم ترین اجزای الثورزین باریجه معرفی شدند [۷، ۵۳]. این تفاوت در نتایج ممکن است به دلیل عواملی مانند منشأ جغرافیایی، زمان برداشت و روش استخراج الثورزین باشد [۲، ۶، ۹، ۱۰].

Table 2. Chemical composition of *F. Gummosa* oleoresin by GC-MS Analysis.

Compound	Retention time (min)	Composition (%)
α -thujene	3.603	10.49
α -pinene	4.058	7.53
β -Pinene	4.886	40.27
β -Cymene	5.049	8.21
Cylcofenchene	5.497	11.93
m-Cymene	5.837	1.39
D-limonene	5.938	2.11
β -Phellandrene	5.979	2.97
Trans- β -Ocimene	6.054	0.92
Terpinene	7.255	0.9
α -Cyclogeraniol	8.294	2.22
α -Terpinyl acetate	13.99	1.65
Cadinene	18.144	1.49
Cadina-3.9-diene	18.261	1.69
Junenol	19.787	1.68
Guaiol	20.127	1.44
Cadinol	21.152	2.29
Eudesmol	21.450	4.33
Bulnesol	21.674	2.61
Guaiaic acetate	22.740	0.69

۳-۴ بررسی ساختمانی الثورزین باریجه

طیف سنجی مادون قرمز الثورزین به دست آمده در شرایط استخراج در شکل ۲ آورده شده است. FTIR برای تعیین اطلاعات ساختاری در مورد گروه‌های عاملی و جهت گیری گروه‌ها در الثورزین *F.gummosa* انجام شد. یک نوار پهن در منطقه 3400 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) است. نتیجه مشابهی برای طیف FTIR پکتین پوست انار گزارش شد [۵۴]. اوج جذب ارتعاشات کششی O-H در 3449 cm^{-1} پیدا شد. نوار کوچک در ناحیه 2806 cm^{-1} یافت شد که نشان دهنده جذب C-H است که

شامل ارتعاشات کششی و خمشی CH، CH₂ و CH₃ است. گزارش شده است که قله‌های 2800 cm^{-1} و 1320 cm^{-1} با ارتعاشات کششی CH گروه‌های CH₂ مرتبط هستند [۵۵]. علاوه بر این، یک نوار کوچک در حدود 2637 cm^{-1} برای الثورزین باریجه نشان دهنده وجود یک پیوند C-H آلیفاتیک است. این جذب C-H و پیوند C-H آلیفاتیک می‌تواند به دلیل گروه‌های متیل استر (OCH₃) باشد. علاوه بر این، دو پیک بین 1678 و 1460 cm^{-1} مشخص شد، به ترتیب ویژگی‌های یک گروه کربونیل استر (C=O) و یک یون کربوکسیلات استری نشده (COO-) است [۵۶]. نوارهای برجسته همچنین در

علاوه بر این، قله های جذب قوی بین ۱۱۴۹ و ۱۰۱۸ cm^{-1} وجود بالقوه حلقه پیرانوز را نشان داد. نوارهای جذبی در محدوده ۱۳۰۰ و ۱۴۵۰ cm^{-1} برای هر دو گروه متیل بالا و پایین به CH_3 مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن اختصاص داده شدند، در حالی که باندهای حدود ۱۰۲۰ cm^{-1} به ساختار ساکارید (C-O-C) اختصاص یافتند. طیف IR برای DES (شکل ۲) نیز به منظور بررسی هر گونه باقیمانده DES در الثورزین استخراج شده تعیین شد. نتایج نشان داد که طیف IR از DES در طیف IR از الثورزین یافت نشد.

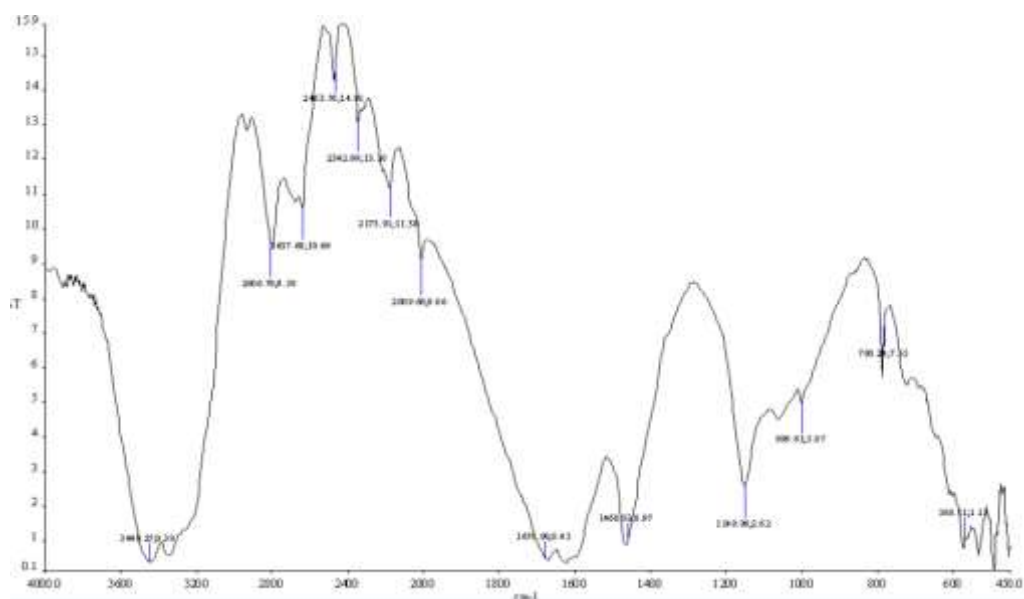


Fig. 2. Structural characterization of *F.gummsa* oleoresin through infrared spectroscopy.

۵/۴ ppm برای ^1H NMR قرار گرفته‌اند. پیک ناحیه ۴/۳ تا ۴/۵ ppm در ^1H NMR شامل دو سیگنال آنامری $\beta\text{-Gal}$ می‌باشد که در طیف‌های مربوطه قابل پیگیری است. همبستگی سیگنال‌های کربن در ۱۰۲/۵۷ ppm و ۱۰۲/۹ ppm با سیگنال‌های پروتون‌ها در ۴/۳ تا ۴/۵ ppm به ترتیب متناظر با کربن‌های آنومری ۳,۴ → و ۳,۴,۶ → $\beta\text{-D-Galp}$ هستند.

محدوده بین ۱۳۰۰ و ۱۰۰۰ cm^{-1} متناسب به کشش C-O در C-O-H و O-C شناسایی شدند. به دلیل وجود معمولی حلقه پیرانوز در الثورزین، که از طریق پیوندهای گلیکوزیدی C-O-C و پیوندهای مرتبط با گروه جانبی C-O-H با یکدیگر مرتبط می‌شوند، می‌توان انتظار داشت. همانطور که توسط یانگ و همکاران ذکر شده است. (۲۰۱۸)، نوار جذب قابل توجه واقع در ۱۶۷۷ cm^{-1} به ارتعاش کششی C-O استر کربونیل اختصاص داده شد، و نوار جذبی در حدود ۱۶۷۷ cm^{-1} با ارتعاش کششی کربوکسیل غیر متیله در پکتین پوست انار نشان داده شد. [۵۴].

۳-۵ طیف سنجی NMR

طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR در شکل ۳ آورده شده است. از روی شکل مشخص است که سیگنال‌های مربوط به کربن آنامری در دامنه ۱۰۰ تا ۱۱۰ ppm برای ^{13}C NMR و ۴/۲-۴/۳

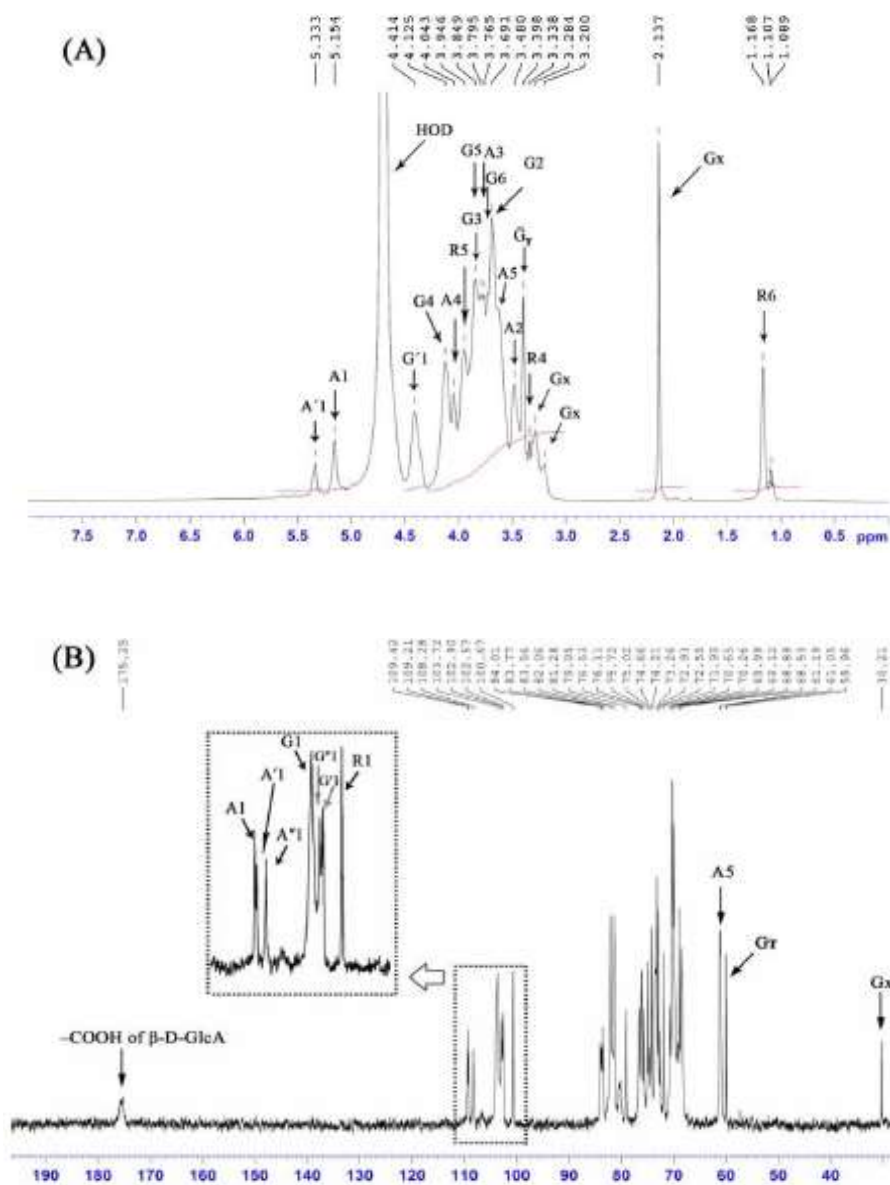


Fig 3. ^1H NMR (A) and ^{13}C NMR spectra of *F.gummsa* oleoresin. Analyses were recorded at 50 g/L in D_2O .

الثورزین دارای ریزساختار نیمه کریستالی با ماهیت آمورف است. رضایی، نصیرپور و توانایی (۱۳۹۵) نشان دادند که تبلور صمغ بادام با حلالیت آب هر بخش صمغ مرتبط است. نویسندگان شاخص کریستالینی صمغ نامحلول در آب، محلول در آب و صمغ کامل را به ترتیب ۳۶/۳۳، ۲۴/۲۷ و ۲۶/۴۶ درصد گزارش کردند [۵۰].

۳-۶ آنالیز پراش اشعه ایکس

الگوی XRD الثورزین باریجه یک قله تیز کوچک در ۲تتای ۱۷/۳۹ و یک ناحیه گسترده آمورف را نشان داد (شکل ۴). شاخص بلورینگی ۱۵/۷۴ درصد محاسبه شد، از این رو نمونه

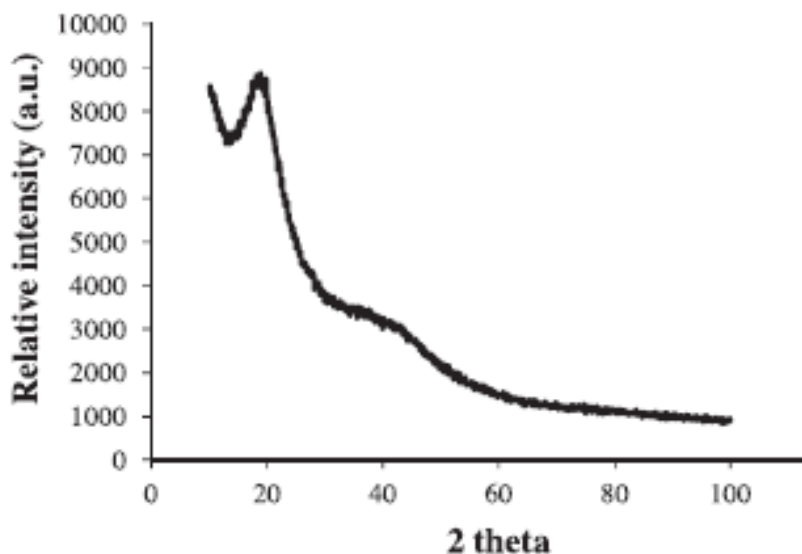


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of *F.gummsa* Oleoresin.

وزن متمایز صمغ افاقیا و صمغ بادام هندی نشان دادند [۵۳].
فدوی و همکاران (۲۰۱۴) دریافتند که ۴۰-۱۴۰ درجه سانتیگراد
مربوط به کم آبی و ۲۵۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد برای تجزیه
صمغ Zedo است [۵۴].

ترموگرام DSC نتیجه به دست آمده از آنالیز TGA را تایید کرد
(شکل ۵). جریان گرمایش با افزایش دما تا ۲۰ درجه سانتیگراد
شروع به افزایش ملایم کرد و سپس به بالاترین سطح خود در
حدود ۱۱۰ درجه سانتیگراد رسید. پیک گرماگیر در ۱۱۰ درجه
سانتیگراد مربوط به آب است، دفع و پیک گرمازا که در
محدوده ۲۲۵ درجه سانتیگراد تا ۳۳۱ درجه سانتیگراد مشاهده
شد به دلیل کم آبی، پلیمریزاسیون و پیرولیتی است. (ظهوریان
و شکرالهی، ۱۳۸۳). [۵۵] هیچ Tg به دلیل همپوشانی با پیک
گرماگیر تشخیص داده نشد. برخی از پارامترها از جمله اندازه
ذرات، میزان رطوبت و ماهیت صمغ با توجه به گروه‌های
عملکردی آنها روی الگوی DSC اثرگذار شناخته شده است.
(Mothé & Rao, 2000; Zohuriaan & Shokrolahi, 2004)

۳-۷ رفتار حرارتی الثورزین باریجه

ترموگرام TGA الثورزین باریجه در شکل A۵ آورده شده است.
عملیات حرارتی باعث کاهش وزن الثورزین در دو مرحله
اصلی شد: ابتدا در دمای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد، ناشی از
دفع آب و دوم در دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل
تخریب رزین (خط A در شکل A۵). علاوه بر این، منحنی
DTG مربوط به کاهش وزن افتراقی، نرخ تجزیه را نشان
می‌دهد (خط B در شکل A۵). از این نظر، میزان کاهش وزن
پیک شدیدتری (حدود ۹۰/۴٪ کاهش وزن) مربوط به تخریب
حرارتی اصلی را نشان داد که مربوط به کلسینه کردن بود.
داده‌های ما مطابق با یافته‌های Garda, Picton, Cozic,
Marlhoux و Le Cerf بود در مورد صمغ افاقیا که دمای زیر و
بالای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به عنوان مناطق اصلی پدیده کاهش
وزن تعریف کردند [۵۲]. راثو و موته دمای زیر ۱۰۰ درجه
سانتیگراد و بالای ۲۵۲ درجه سانتیگراد را به عنوان دو کاهش

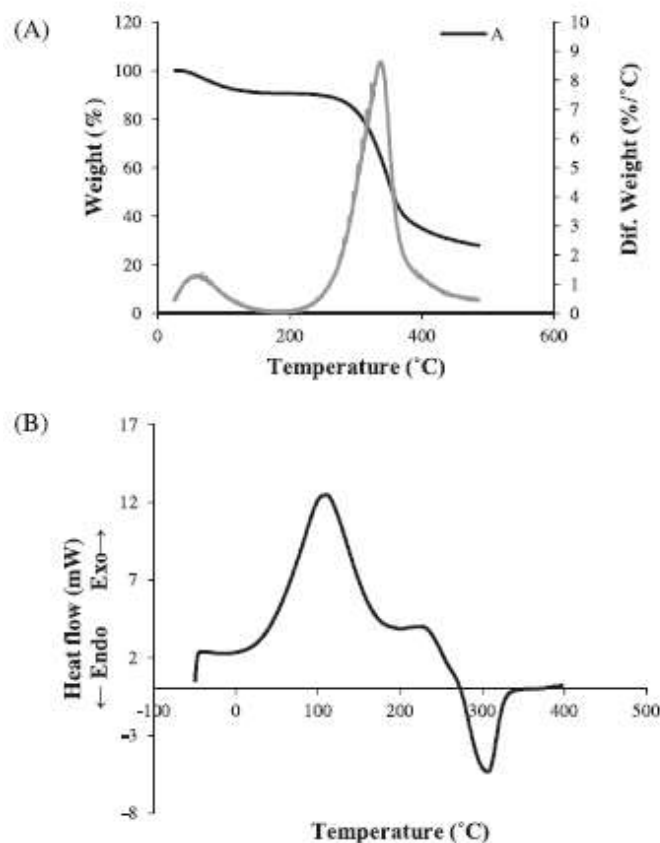


Fig. 5. Thermal behavior of *F.gummsa* Oleoresin: (A) TGA (A line) and DTG (B line) thermogram; (B) DSC thermogram.

۳-۸ بررسی رفتار جریان الثورزین باریجه

شکسته شدن تجمعات قطرات در اثر اعمال تنش به سرعت کاهش می‌یابد و به تدریج که گویچه‌ها در راستای نیروی برش قرار می‌گیرند به حد ثابتی می‌رسد و افزایش بیشتر سرعت برش تأثیر چندانی بر آن ندارد. عامل اصلی ممانعت از نزدیک شدن و به هم پیوستن قطرات در الثورزین گلیکوله شده دافعه فضایی است که ملکول‌های آن بعد از جذب شدن در سطح گویچه‌ها ایجاد می‌کنند. نکته جالب توجه در مورد گرانیروی ظاهری کمتر بودن مقدار عددی آن است. این در حالی است که انتظار می‌رفت اتصال کووالانسی الثورزین باعث بیشتر شدن گرانیروی شود. در اغلب گزارشاتی هم که در دست است افزایش گرانیروی محیط مورد تاکید قرار گرفته است (Paraman et al, 2007; Xu et al, 2012). توضیحی که در این رابطه ارائه شده این است که اتصال الثورزین به بیوپلیمر و باز شدن ساختمان آن آبدوستی سطحی و شعاع هیدرودینامیک را افزایش می‌دهد که نهایتاً به زیاد شدن درجه هیدراسیون و گرانیروی می‌انجامد (Baniel et al, 1992).

رفتار جریان الثورزین باریجه در درجه برشی ۱۰ تا ۱۶۰ برثانیه در شکل ۶ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش درجه برش، تنش برشی به صورت غیر خطی افزایش یافت که مؤید رفتار غیر نیوتنی آن است. بررسی تغییرات گرانیروی ظاهری در محدوده درجه برش مورد مطالعه مشخص ساخت که رفتار غیر نیوتنی از نوع رقیق شونده با برش بود، به طوری که با افزایش درجه برش گرانیروی ظاهری کاهش یافت. لازم به ذکر است که در درجات برش بالا (۲۰۰ تا ۳۰۰ برثانیه) گرانیروی ظاهری الثورزین باریجه تقریباً مستقل از درجه برش بود و به رفتار نیوتنی شباهت داشت (داده‌ها نشان داده نشده‌اند). نتایج مطالعات حاکی از این است که بروز رفتار شبه پلاستیک رقیق شونده با برش به دلیل وقوع فلوکولاسیون آنهاست (Sun et al, 2007; Xu et al, 2012; Difitis et al, 2005). از این رو گرانیروی ظاهری آنها به جهت

رقیق شوندگی با برش به هم پیوستگی گویچه‌ها را مورد تایید قرار می دهد. این مشاهدات توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده و افزایش گرانیوی بسته به نوع پروتئین و کربوهیدرات مورد استفاده به بهم پیوستگی نقصانی و یا پل عرضی که نشانه شروع جدایش فازی در مقیاس میکروسکوپی و ناپایداری سامانه امولسیون است، نسبت داده شده است (Diftis et al, 2005; Benichou et al, 2007).

پارامترهای شاخص رفتار جریان (n) و ضریب قوام (k) که بر مبنای قانون توان برای الثورزین محاسبه شده‌اند، به ترتیب $۰/۰۸ \pm ۰/۰۰۲۴۶$ و $۱۲۵/۲۲ \pm ۰/۰۰۶$ برآورد شدند. ضریب تعیین مدل بالا بود ($R^2 = ۰/۹۹$) که نشان دهنده مناسب بودن مدل مورد استفاده برای برازش داده‌های رفتار جریان است. افزایش ضریب قوام در این نمونه بیانگر فزونتر شدن گرانیوی علی رغم افزایش اندازه قطرات است؛ که با در نظر گرفتن رفتار

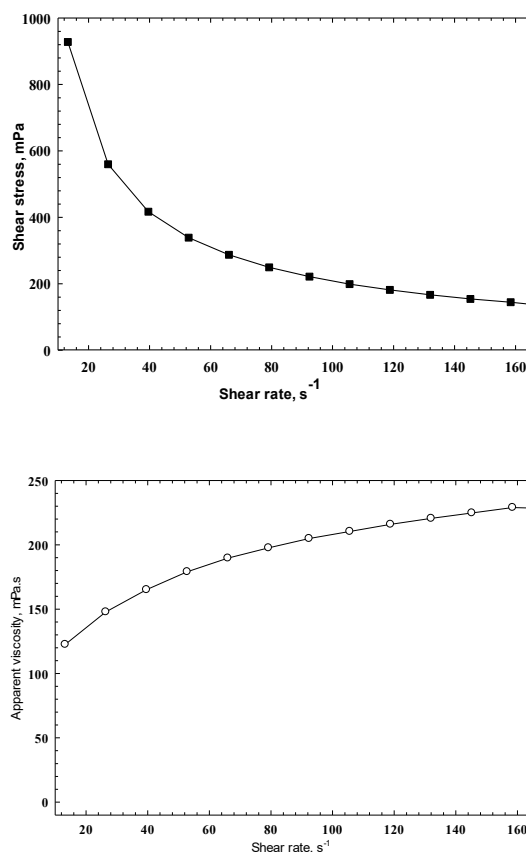


Fig. 6. Rheological behavior of *F.gummsa* Oleoresin.

کلرید/اوره، اسید استیک، اسید لاکتیک، اسید فرمیک، فرمامید و گلیسرول در نسبت‌های ۲:۱ و ۳:۱ مورد ارزیابی قرار گرفت. بیشترین بازده برای کولین کلرید/اسید فرمیک، کولین کلرید/فورمامید به دست آمد. اجزای اصلی اولئورزین β -پنین (۴۰٪/۲۷)، سیلکوفنشن (۱۱/۹۳٪) و آلفا پنین (۷/۵۳٪) بودند که توسط کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی مشخص شد. صمغ عمدتاً از کربوهیدرات‌ها (۶۷/۳۹٪ وزنی) تشکیل شده بود. پلی ساکارید شامل یک ستون اصلی (۱ $\rightarrow$ ۳) β -D-گالاکتان بود که عمدتاً از O-6 و همچنین از O-4 و O-4,6

۴- نتیجه گیری

استفاده از DES یک محیط استخراج موثر برای استخراج الثورزین باریجه است. هدف این کار مقایسه حلال‌های یوتکتیک عمیق طبیعی در استخراج الثورزین باریجه (*Ferula gummosa*) و تعیین خواص شیمیایی، ساختمانی، ساختاری، حرارتی و رئولوژیکی آن است. شش مخلوط حلال یوتکتیک شامل کولین

طیف سنجی نشان داد که هیچ حلالی در الثورزین باقی نمانده است. بنابراین، الثورزین باریجه را می توان به عنوان یک ماده دارویی طبیعی نویدبخش استخراج شده با حلال های یوتکتیک مورد استفاده قرار داد، ضمن آنکه این حلال های یوتکتیک به عنوان روشی سبز قابلیت استفاده برای بسیاری از ترکیبات گیاهی را دارند.

منشعب می شد. الگوی پراش اشعه ایکس یک ریزساختار نیمه کریستالی را نشان داد. رفتار حرارتی صمغ با تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA) ارزیابی شد و کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) دماهای زیر و بالای ۲۰۰ درجه سانتیگراد را به عنوان مناطق غلب کاهش وزن نشان داد. رفتار رئولوژیکی الثورزین رفتار غیرنیوتنی از نوع رقیق شونده با برش بود که با مدل قانون توان به خوبی برازش داده شد. مطالعه ساختار شیمیایی توسط

۵-منابع

- [1] Mortazaienezhad, F.; Sadeghian, M.M. Investigation of Compounds from Galbanum (Ferula Gummosa) Boiss. *Asian J. Plant Sci.* **2006**.
- [2] NAJAF NAJAFI, M.; Arianmehr, A.; Sani, A.M. Preparation of Barije (Ferula Gummosa) Essential Oil-loaded Liposomes and Evaluation of Physical and Antibacterial Effect on Escherichia Coli O157: H7. *J. Food Prot.* **2020**, *83*, 511–517.
- [3] Talebi Kouyakh, E.; Naghavi, M.R.; Alayhs, M. Study of the Essential Oil Variation of Ferula Gummosa Samples from Iran. *Chem. Nat. Compd.* **2008**, *44*, 124–126.
- [4] Abedi, D.; Jalali, M.; Sadeghi, N. Composition and Antimicrobial Activity of Oleogumresin of Ferula Gumosa Bioss. Essential Oil Using Alamar Blue™. *Res. Pharm. Sci.* **2009**, *3*, 41–45.
- [5] Jalali, H.T.; Petronilho, S.; Villaverde, J.J.; Coimbra, M.A.; Domingues, M.R.M.; Ebrahimian, Z.J.; Silvestre, A.J.D.; Rocha, S.M. Assessment of the Sesquiterpenic Profile of Ferula Gummosa Oleo-Gum-Resin (Galbanum) from Iran. Contributes to Its Valuation as a Potential Source of Sesquiterpenic Compounds. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *44*, 185–191.
- [6] Jalali, H.T.; Petronilho, S.; Villaverde, J.J.; Coimbra, M.A.; Domingues, M.R.M.; Ebrahimian, Z.J.; Silvestre, A.J.D.; Rocha, S.M. Deeper Insight into the Monoterpenic Composition of Ferula Gummosa Oleo-Gum-Resin from Iran. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *36*, 500–507.
- [7] Ghasemi, Y.; Faridi, P.; Mehregan, I.; Mohagheghzadeh, A. Ferula Gummosa Fruits: An Aromatic Antimicrobial Agent. *Chem. Nat. Compd.* **2005**, *41*, 311–314.
- [8] Ghannadi, A.; Amree, S. Volatile Oil Constituents of Ferula Gummosa Boiss. from Kashan, Iran. *J. Essent. Oil Res.* **2002**, *14*, 420–421.
- [9] Jalali, H.T.; Ebrahimian, Z.J.; Evtuguin, D. V; Neto, C.P. Chemical Composition of Oleo-Gum-Resin from Ferula Gummosa. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33*, 549–553.
- [10] Jeong, K.M.; Han, S.Y.; Kim, E.M.; Jin, Y.; Lee, J. Deep Eutectic Solvent-Based Valorization of Spent Coffee Grounds. *Food Chem.* **2018**, *255*, 357–364.
- [11] Barbieri, J.B.; Goltz, C.; Cavaleiro, F.B.; Toci, A.T.; Igarashi-Mafra, L.; Mafra, M.R. Deep Eutectic Solvents Applied in the Extraction and Stabilization of Rosemary (Rosmarinus Officinalis L.) Phenolic Compounds. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *144*, 112049.
- [12] Ruesgas-Ramón, M.; Figueroa-Espinoza, M.C.; Durand, E. Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities. *J. Agric. Food Chem.* **2017**, *65*, 3591–3601.
- [13] Wang, M.; Wang, J.; Zhou, Y.; Zhang, M.; Xia, Q.; Bi, W.; Chen, D.D.Y. Ecofriendly Mechanochemical Extraction of Bioactive Compounds from Plants with Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6297–6303.
- [14] Cao, J.; Yang, M.; Cao, F.; Wang, J.; Su, E. Well-Designed Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Green and Efficient Media for the Extraction of Artemisinin from Artemisia Annu Leaves. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3270–3278.
- [15] Machmudah, S.; Lestari, S.D.; Kanda, H.; Winardi, S.; Goto, M. Subcritical Water Extraction Enhancement by Adding Deep Eutectic Solvent for Extracting Xanthone from Mangosteen Pericarps. *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *133*, 615–624.
- [16] Abbott, A.P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R.K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9142–9147.
- [17] Syakfanaya, A.M.; Saputri, F.C.; Mun'im, A. Simultaneously Extraction of Caffeine and Chlorogenic Acid from Coffea Canephora Bean Using Natural Deep Eutectic Solvent-Based Ultrasonic Assisted Extraction. *Pharmacogn. J.* **2019**, *11*.
- [18] Paiva, A.; Craveiro, R.; Aroso, I.; Martins, M.; Reis, R.L.; Duarte, A.R.C. Natural Deep

- Eutectic Solvents—solvents for the 21st Century. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, 2, 1063–1071.
- [19] Dai, Y.; Witkamp, G.-J.; Verpoorte, R.; Choi, Y.H. Tailoring Properties of Natural Deep Eutectic Solvents with Water to Facilitate Their Applications. *Food Chem.* **2015**, 187, 14–19.
- [20] Shahbaz, K.; Baroutian, S.; Mjalli, F.S.; Hashim, M.A.; AlNashef, I.M. Densities of Ammonium and Phosphonium Based Deep Eutectic Solvents: Prediction Using Artificial Intelligence and Group Contribution Techniques. *Thermochim. Acta* **2012**, 527, 59–66.
- [21] Maugeri, Z.; de María, P.D. Novel Choline-Chloride-Based Deep-Eutectic-Solvents with Renewable Hydrogen Bond Donors: Levulinic Acid and Sugar-Based Polyols. *Rsc Adv.* **2012**, 2, 421–425.
- [22] Ribeiro, B.D.; Coelho, M.A.Z.; Marrucho, I.M. Extraction of Saponins from Sisal (Agave Sisalana) and Juá (Ziziphus Joazeiro) with Cholinium-Based Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. *Eur. Food Res. Technol.* **2013**, 237, 965–975.
- [23] Yuniarti, E.; Saputri, F.C.; Munâ, A. Application of the Natural Deep Eutectic Solvent Choline Chloride-Sorbitol to Extract Chlorogenic Acid and Caffeine from Green Coffee Beans (Coffea Canephora). *J. Appl. Pharm. Sci.* **2019**, 9, 82–90.
- [24] Ahmad, I.; Pertiwi, A.S.; Kembaren, Y.H.; Rahman, A.; Munâ, A. Application of Natural Deep Eutectic Solvent-Based Ultrasonic Assisted Extraction of Total Polyphenolic and Caffeine Content from Coffe Beans (Coffea Beans L.) for Instant Food Products. *J. Appl. Pharm. Sci.* **2018**, 8, 138–143.
- [25] Nadia, J.; Shahbaz, K.; Ismail, M.; Farid, M.M. Approach for Polygodial Extraction from Pseudowintera Colorata (Hropito) Leaves Using Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 862–871.
- [26] Cao, J.; Chen, L.; Li, M.; Cao, F.; Zhao, L.; Su, E. Efficient Extraction of Proanthocyanidin from Ginkgo Biloba Leaves Employing Rationally Designed Deep Eutectic Solvent-Water Mixture and Evaluation of the Antioxidant Activity. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2018**, 158, 317–326.
- [27] Křížek, T.; Bursová, M.; Horsley, R.; Kuchař, M.; Tůma, P.; Čabala, R.; Hložek, T. Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: Towards Greener and Efficient Extraction of Phytocannabinoids. *J. Clean. Prod.* **2018**, 193, 391–396.
- [28] Athanasiadis, V.; Grigorakis, S.; Lalas, S.; Makris, D.P. Highly Efficient Extraction of Antioxidant Polyphenols from Olea Europaea Leaves Using an Eco-Friendly Glycerol/glycine Deep Eutectic Solvent. *Waste and Biomass Valorization* **2018**, 9, 1985–1992.
- [29] Liew, S.Q.; Ngoh, G.C.; Yusoff, R.; Teoh, W.H. Acid and Deep Eutectic Solvent (DES) Extraction of Pectin from Pomelo (Citrus Grandis (L.) Osbeck) Peels. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2018**, 13, 1–11.
- [30] Ma, W.; Row, K.H. Optimized Extraction of Bioactive Compounds from Herba Artemisiae Scopariae with Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2017**, 40, 459–466.
- [31] De Faria, E.L.P.; Do Carmo, R.S.; Cláudio, A.F.M.; Freire, C.S.R.; Freire, M.G.; Silvestre, A.J.D. Deep Eutectic Solvents as Efficient Media for the Extraction and Recovery of Cynaropicrin from Cynara Cardunculus L. Leaves. *Int. J. Mol. Sci.* **2017**, 18, 2276.
- [32] Dai, Y.; Verpoorte, R.; Choi, Y.H. Natural Deep Eutectic Solvents Providing Enhanced Stability of Natural Colorants from Safflower (Carthamus Tinctorius). *Food Chem.* **2014**, 159, 116–121.
- [33] Huang, Y.; Feng, F.; Jiang, J.; Qiao, Y.; Wu, T.; Voglmeir, J.; Chen, Z.-G. Green and Efficient Extraction of Rutin from Tartary Buckwheat Hull by Using Natural Deep Eutectic Solvents. *Food Chem.* **2017**, 221, 1400–1405.
- [34] Wang, T.; Jiao, J.; Gai, Q.-Y.; Wang, P.; Guo, N.; Niu, L.-L.; Fu, Y.-J. Enhanced and Green Extraction Polyphenols and Furanocoumarins from Fig (Ficus Carica L.) Leaves Using Deep Eutectic Solvents. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2017**, 145, 339–345.
- [35] Zhao, B.-Y.; Xu, P.; Yang, F.-X.; Wu, H.; Zong, M.-H.; Lou, W.-Y. Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from Sophora Japonica. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, 3, 2746–2755.
- [36] Wei, Z.; Qi, X.; Li, T.; Luo, M.; Wang, W.; Zu, Y.; Fu, Y. Application of Natural Deep Eutectic Solvents for Extraction and Determination of Phenolics in Cajanus Cajan Leaves by Ultra Performance Liquid Chromatography. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, 149, 237–244.



Journal of Food Science and Technology (Iran)

Homepage: www.fsct.modares.ir

Scientific Research

Investigating the properties of barija gum oleoresin extracted by the method of deep eutectic solvents

Javad Radmard ¹, Ali Mohammadi Sanni Kakhki ², Akram Arianfar ², Behrooz Mahmoodzadeh Vaziri ^{3,4}

1- Ph.D student, Department of Food Science and Technology, Qu.C., Islamic Azad University, Quchan, Iran

2- Department of Food Science and Technology, Qu.C., Islamic Azad University, Quchan, Iran

3- Department of Chemical engineering, Qu.C., Islamic Azad University, Quchan, Iran

4- Department of Chemical Engineering, Ma.C., Islamic Azad University, Mashhad, Iran

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article History:

Received:2023/10/04

Accepted:2024/04/23

Keywords:

Extraction,
Oleoresin,
Barijeh, functional-structural
properties.

DOI: 10.48311/fsct.2025.83974.0.

*Corresponding Author E-

Mohamadisani@yahoo.com

Deep eutectic solvents have found many advantages in the extraction of plant metabolites, such as low toxicity, biodegradability, low cost, and ease of preparation compared to conventional methods. The aim of this work is to compare the natural deep eutectic solvents in the extraction of *Ferula gummosa* (*Ferula gummosa*) and determine its chemical, structural, thermal and rheological properties. Six eutectic solvent mixtures including choline chloride/urea, acetic acid, lactic acid, formic acid, formamide and glycerol in ratios of 2:1 and 3:1 were evaluated. The highest yield was obtained for choline chloride/formic acid, choline chloride/formamide. The main components of oleoresin were β -pinene (40.27%), silcophenone (11.93%) and α -pinene (7.53%), which were determined by gas chromatography-mass spectrometry. Gum was mainly composed of carbohydrates (67.39% by weight). The polysaccharide consisted of a main backbone of (1 $\rightarrow$ 3)- β -D-galactan branched mainly from O-6 but also from O-4 and O-4,6. The X-ray diffraction pattern showed a semi-crystalline microstructure. The thermal behavior of the gum was evaluated by thermal analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) showed temperatures below and above 200 °C as the dominant weight loss regions. The rheological behavior of oleoresin was non-Newtonian behavior of shear thinning type, which was well fitted by the power law model. Studying the chemical structure by spectrometry showed that no solvent remained in oleoresin. Therefore, barijeh oleoresin can be used as a promising natural medicinal substance extracted with eutectic solvents, while these eutectic solvents can be used as a green method for many herbal compounds.