Archive of SID

جداسازی و شناسایی ترکیبات لیپوفیلیک موجود در عصارهٔ چوب و پوست راش با استفاده از روشهای کروماتوگرافی‌گازی و طیف‌سنجی‌جرمی

لیلا خضرایی*/ سیداحمدمیرشکرایی**

چکیده

راش از تیره درختان پهن‌برگ و خزان کننده است که حجم وسیعی از جنگلهای شمال ایران را دربرگرفته و از مهمترین گونه‌های صنعتی ایران محسوب می‌شود. استخراج ترکیبات لیپوفیلیک چوب و پوست این گونه با استفاده از حلال تولوئن به طریق سوکسله انجام شد. جداسازی و شناسایی ترکیبات در نمونه‌های استخراج شده با استفاده از دستگاه GC/MS و مطالعه طیفهای جرمی صورت گرفت. در مجموع ۲۴ ترکیب شناسایی شد که از این میان, ۱۰ ترکیب به‌طور مشترک در چوب و پوست با درصدهای متفاوت مشاهده گردیدند. فراوانترین ترکیب موجود در این مخلوط پروپیل‌هیدروسینامات بود که به میزان ۳۲/۳۸ درصد در چوب و ۱۹/۳۹ درصد در پوست مشاهده شد. با استفاده از HPLC کمّی، این ترکیب از سایر ترکیبات لیپوفیلیک جداسازی و با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ($FT\text{-}^1HNMR$) و طیف سنجی زیرقرمز (FT-IR) مورد شناسایی دقیق قرار گرفت. این ترکیب در بیوسنتز سیناپیل‌الکل که پیش‌ترکیب اصلی در تشکیل لیگنین پهن‌برگان است، نقش مهمی را بر عهده دارد.

*کارشناس ارشد دانشگاه پیام نور، سازمان مرکزی
** استاد شیمی دانشگاه پیام نور، سازمان مرکزی

www.SID.ir

Archive of SID

مهمترین اسیدهای آلی شناسایی شده در چوب و پوست درخت راش شامل پالمیتیک‌اسید، لیگنوسریک‌اسید، استئاریک‌اسید و بنزوئیک‌اسید بودند. ۴و۵- دی‌هیدروکسی ۶و۷- دی‌متوکسی فلاون از دیگر ترکیبات شناسایی شده بود که فقط در پوست مشاهده شد. همچنین تعدادی از استرولهای مهم نیز شناسایی شدند.

کلید واژه

درخت راش، ترکیبات لیپوفیلیک، لیگنین، پروپیل‌هیدروسینامات، ۴و۵- دی‌هیدروکسی-۶و۷- دی‌متوکسی فلاون.

مقدمه

درخت راش از تیره درختان پهن‌برگ و خزان کننده با چوب صنعتی است که برگهای بی‌دندانه یا کم‌دندانه و گلهای نر نزدیک به هم دارد. ارتفاع آن تا ۳۰ متر و گاهی بیشتر می‌رسد؛ شاخه‌های فرعی زیاد دارد و برگهای سبز براق آن در پاییز زرد می‌شود (۱). این درخت دارای گونه‌های مختلفی است که در جنگلهای شمال ایران گونه هیرکانی یا خزری آن رویش دارد؛ نام علمی این گونه *Fagus orientalis* از خانواده *Fagaceae* است (۳) و نامهای بومی آن راش، مرش، چلر، آلاش، و قزل آقاج است (٦). این درخت جنگلی در ضمن دارا بودن فواید و بهره‌های اقتصادی از مهمترین و زیباترین گونه‌های زیست‌محیطی به شمار می‌آید.

رویشگاههای درخت راش در ارتفاعات کوههای البرز پراکنده است. این گونه از ارتفاع ۸۰۰ تا ۲۰۰۰ متری از سطح دریا گسترش دارد و از آستارا، تالش و دیلمان تا کلاردشت نور، کجور و گرگان دیده می‌شود. به‌طور کلی با افزایش ارتفاع از سطح دریا از تراکم این گونه کاسته می‌شود. تحقیقات انجام شده نشان داده است که در توده‌های طبیعی راش علاوه بر ارتفاع از سطح دریا، جهت دامنه نیز در تراکم این گونه در رویشگاهها تأثیر دارد. به‌طور کلی در دامنه‌های شمالی که دارای خاک عمیق و رطوبت زیاد هستند تراکم این درخت بیشتر است (۲).

درخت راش یکی از مهمترین گونه‌های صنعتی ایران است و حجم وسیعی از جنگلهای شمال ایران را دربرگرفته است. این گونه به دلیل زیبایی و دوام، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله صنایع تولید مبلمان و لوازم منزل پیدا کرده و از طرف دیگر حدود ۲۵ درصد از چوب مورد نیاز کارخانه چوب و کاغذ مازندران را تأمین می‌کند (۷).

بنابراین اگر مواد شیمیایی مضری در چوب آن وجود داشته باشد به دلیل تماس مستقیم با پوست بدن می‌تواند اثرات مستقیمی بر سلامت انسان داشته و یا از طریق مواد برون‌ریز (پساب) کارخانه‌ها تولید خمیر و کاغذ مشکلات زیست محیطی را موجب شود.

به‌علاوه، این احتمال وجود دارد که در مواد عصاره‌ای (استخراجی) چوب و پوست درختان ترکیبات ارزشمندی موجود که در نهایت، شناسایی این مواد استخراجی اطلاعات بنیادی از شیمی چوب در اختیار ما قرار می‌دهد. بنابراین با توجه به اهمیت فوق‌العاده چوب راش لازم است به‌طور مناسب و از دیدگاههای مختلف مورد مطالعه قرار گیرد.

یکی از مواردی که در چوب و پوست یک درخت باید مورد توجه قرار گیرد، شناخت آن از لحاظ ساختار شیمیایی است. تعداد زیادی از اجزای شیمیایی موجود در چوب که در کل بخش کوچکی را تشکیل می‌دهند، در حلالهای آلی خنثی یا در آب انحلال پذیرند. این اجزا را مواد استخراجی می‌گویند و کلیه ترکیبات چوب به‌جز سلولز، همی‌سلولز و لیگنین را در بر می‌گیرند. اما برخی مواقع اصطلاح مواد استخراجی را فقط برای ترکیبات نامحلول در آب به‌کار می‌برند. به‌استثنای مواد استخراجی فنولی که عمدتاً در درون چوب وجود دارند، به این

www.SID.ir

Archive of SID

عصاره‌های چربی‌دوست در اصطلاح رزین چوب می‌گویند (٤).

بیوسنتز مواد استخراجی به‌طور ژنتیکی کنترل می‌شود، در نتیجه هرگونه درخت، مواد خاصی را تولید می‌کند. حتی بین مواد استخراجی اندامهای مختلف درخت یعنی شاخه، ریشه، پوست و برگ نیز تفاوتهای برجسته‌ای وجود دارد (۵).

به‌طور کلی مطالعه مواد استخراجی حاصل از چوب شامل استخراج (عصاره‌گیری)، جداسازی و شناسایی ترکیبات می‌باشد. گروههای مختلف مواد استخراجی را می‌توان به روشهای مختلف کروماتوگرافی از قبیل کروماتوگرافی گازی ـ طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) و کروماتوگرافی لایهٔ نازک (TLC)، تعیین کرد (۵).

قدرت تفکیک بسیار بالای ستونهای مویین در سیستم کروماتوگرافی‌گازی، این روش را به تکنیکی بسیار کارآمد در آنالیز ترکیبات پیچیده‌ای از قبیل مواد استخراجی تبدیل کرده است. به‌علاوه کروماتوگرافی گازی قادر است گروههای مختلف مواد استخراجی را با استفاده از ستونهای کوتاه به صورت کمّی تعیین کند (۵).

در روش کروماتوگرافی گازی، برای اطمینان از اندازه‌گیریهای کمّی، مشتق‌سازی توصیه می‌شود. ترکیبی از واکنشگرهای O,N- بیس(تری‌متیل‌سایلیل) تری‌فلوئوروواستامید (BSTFA) و تری‌متیل کلروسیلان (TMCS) و گرمادهی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد موجب سایلیل‌دار شدن کامل استرولها، فنلها و الکلهای ترپنی می‌شود (۵).

اسیدهای رزینی و چرب به آرامی توسط مواد سایلیل‌دار کننده از قبیل BSTFA و TMCS سایلیل‌دار می‌شوند. پس اکثر اسیدهای رزینی و اسیدهای چرب موجود در مواد استخراجی چوب را می‌توان به‌خوبی به‌صورت استرهای سایلیل‌دار شده جداسازی کرد. استرهای سایلیل‌دار شده پایداری چندانی ندارند. بنابراین، ضروری است سایلیل‌دار کردن ۲۴ ساعت قبل از آنالیز با GC صورت گیرد (۱۳).

توسعهٔ رایانه‌های قوی و ارائهٔ نرم‌افزارهای مناسب، تفسیر داده‌های حاصل از مخلوطهای پیچیده ترکیبات را آسان کرده است اگرچه نیاز به تهیه مشتقات در روش کروماتوگرافی گازی یکی از محدودیتهای این روش محسوب می‌شود (۵).

ترکیب دو روش کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) یک روش فوق‌العاده مؤثر برای تشخیص ترکیبات موجود در مخلوطهای پیچیده محسوب می‌شود و از آنجایی که مواد استخراجی عموماً ترکیباتی با وزن مولکولی کم هستند، استفاده از این روش بسیار مناسب است (۵).

استخراج و شناسایی اسیدهای چرب موجود در چوب از جنبه‌های مختلف حائز اهمیت است، زیرا مواد استخراجی که در فرآیند پخت خمیرکاغذ آزاد می‌شوند علت مهم مشکلات این فرآیندها هستند. در فرآیند پخت‌کرافت، تری‌گلیسریدها کاملاً صابونی می‌شوند و اسیدهای چرب و اسیدهای رزینی به‌صورت نمک سدیم در مایع پخت حل می‌شوند. ولی گلیسرول استرها، استرولها و مومها به‌صورت صابون حل نمی‌شوند و در فرآیند باقی می‌مانند و مشکلاتی را سبب می‌شوند. به‌علاوه، برخی از مواد عصاره‌ای اثر زیان بخشی روی محیط دارند و عامل سمیّت مواد برون‌ریز (پسابها) هستند (۱۳).

سابقهٔ تحقیق

طبق مطالعات انجام شده، در ایران تجزیهٔ شیمیایی چوب و پوست گونه‌های جنگلی از جمله گونهٔ راش کمتر مورد توجه محققین بوده است. اما محققِین خارجی در رابطه با تجزیه شیمیایی چوب و پوست مطالعات متعددی را انجام داده‌اند. در زیر به‌طور خلاصه به بعضی از مطالعات انجام شده در این زمینه

www.SID.ir

Archive of SID

اشاره می‌شود.

Xiao و همکاران **(۱۳)** اجزای شیمیایی عصاره‌های چربی‌دوست به‌دست آمده از سبوس برنج که به طریق سوکسله و با استفاده از پنج حلال تولوئن/ اتانول، کلروفرم، اتر نفت، دی‌کلرومتان و هگزان به‌دست آمده بود را مورد بررسی قرار دادند و اسیدهای چرب آزاد، اسیدهای رزینی، استرولها، تری‌گلیسریدها و مومها را به‌عنوان پنج دسته اصلی از لیپیدها در این عصاره‌های چربی دوست شناسایی کردند. آنها همچنین اعلام کردند که عصاره‌گیری با اترنفت و هگزان کمترین بازده از کل مواد عصاره‌ای را می‌دهد اما حاوی بیشترین مقدار از عصاره‌های چربی‌دوست است. عصارهٔ به‌دست آمده از تولوئن/ اتانول، بیشترین بازده از کل مواد عصاره‌ای را شامل می‌شود ولی کمترین خلوص از مواد لیپیدی در این عصاره مشاهده شده‌است. این یافته‌ها نشان می‌دهد این عصاره شامل اجزای دیگر غیرلیپیدی نظیر کربوهیدراتها با جرم مولکولی کم و نمکها نیز هست. درحالی‌که عصاره‌های حاصل از کلروفرم و دی‌کلرومتان به‌طور مشابه مقادیر متوسطی از عصاره‌های چربی‌دوست دارند. پس به‌طور کلی اگر عصاره‌های چربی‌دوست موردنظر باشد، اترنفت و هگزان حلالهای مناسبی هستند **(۱۳)**.

تحقیقات انجام شده روی اجزای شیمیایی مواد استخراجی چوب و پوست بلوط محلی ترکیه به روش سوکسله و با استفاده از حلالهای اتانول/ بنزن، اتانول، و سیکلوهگزان نشان داد که چوب درون این گونه شامل ۶-۵ درصد مواد استخراجی، ۲۵ درصد لیگنین و ۶۲ درصد پلی‌ساکارید است؛ و ۱۳ درصد از عصارهٔ به‌دست آمده از پوست شامل خاکستر است **(۱۳)**.

مواد استخراجی حاصل از سیکلوهگزان از چوب و پوست بلوط به دو بخش مواد صابونی شونده و مواد خنثی تقسیم شدند؛ مواد صابونی عمدتاً شامل اسیدهای‌چرب و هومولوگهای اشباع شده آنها و بعضی از اسیدهای تری‌ترپنی مانند ایزومرهای اورسنوئیک‌اسید بودند که به مقدار زیاد از پوست به‌دست آمدند، در صورتی که استرولها و ترپنهای غیراستروئیدی از ترکیبات قابل توجه جزء خنثی بودند **(۸)**.

ترکیباتی مانند پنتادکانوئیک‌اسید، هگزادکانوئیک‌اسید، اولئیک‌اسید، لیگنولئیک‌اسید، دکانوئیک اسید، و p-ایزوپروپیل فنول به عنوان روغنهای اصلی حاصل از عصاره چوب‌درون و چوب‌برون، ریشه و ساقه گونه *Juniperus foetidissima* در ترکیه در سال ۲۰۰۳ گزارش شدند **(۱۱)**.

جلال‌الدین هارون و پیترلابوسکی **(۹)** اجزای شیمیایی پنج گونهٔ فراوان در آمریکای‌شمالی را مورد بررسی قرار دادند؛ این گونه‌ها شامل کاج‌سفید، کاج‌قرمز، گردوی‌آمریکایی، بلوط‌قرمز و افرای‌قرمز بودند. آنها بیشترین مواد عصاره‌ای و سوبرین را در عصارهٔ حاصل از اتانول/بنزن در پوست گردوی آمریکایی گزارش کردند و بیشترین بازده هالوسلولز را در پوست افرای قرمز و بیشترین محتویات آروماتیکی و لیگنین را در کاج سفید گزارش کردند.

Steller [به نقل از منبع ۱۱] در سال ۱۹۸۲ بازده مواد عصاره‌ای حاصل از اتانول/ بنزن را ۱۳/۹ درصد برای پوست گردوی آمریکایی و ۵/۲ درصد برای پوست کاج سفید گزارش کرد. محققان مختلف درصدهای متفاوتی از مواد عصاره‌ای را گزارش کرده‌اند و آنها این اختلاف را به سن و موقعیت جغرافیایی گونه‌های مختلف گیاهی نسبت می‌دهند **(۹)**.

چن و همکاران [به نقل ازمنبع ۱] درسال ۲۰۰۰ ترکیبات شیمیایی پوست گونه *Alnus cremastogyne* را مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که سن درخت اثر قابل‌ملاحظه‌ای بر ساختار شیمیایی پوست دارد.

www.SID.ir

Archive of SID

به‌طوری‌که درختان جوان مواد استخراجی بیشتر و لیگنین و سلولز کمتری در مقایسه با گونه‌های مسن‌تر دارند. میزان تغییرات خاکستر وابستگی کمتری به تغییرات سن دارد و نرخ رشد تأثیری بر روی نوع ترکیبات شیمیایی ندارد.

ترکمن (۱) مواد استخراجی پوست پنج گونه از درختان پهن برگ ایران، گردو، بلوط، توسکا، ممرز و راش که از نظر پزشکی و صنعتی دارای اهمیت است را مورد بررسی قرار داد و درصد کل مواد استخراجی پوست آنها را به ترتیب ۲۹/۸، ۲۳/۲۵، ۱۷/۹، ۱۶/۸۳، ۱۶/۷ درصد و میزان ترکیبات فنولی برای گونه‌های مذکور را به ترتیب ۲۶/۳، ۲۱/۲، ۱۲/۶، ۱۳/۶، ۱۲/۹ و ۱۴ درصد گزارش کرد. اسیدهای‌چرب شناسایی شده در این گونه‌ها شامل بنزوئیک‌اسید، اولئیک‌اسید و لیگنوسریک‌اسید بودند.

آنالیز شیمیایی چوب و پوست گونهٔ راش و صنوبر نشان داد که با افزایش سن، مواد استخراجی محلول در حلال آلی و محلول در آب، لیگنین و هالوسلولز کاهش می‌یابد و در صنوبر رابطهٔ مشخصی بین سن و میزان مواد استخراجی وجود ندارد. مواد استخراجی محلول در حلال آلی در چوب راش ۷/۴۷ درصد و در پوست راش ۱۷/۰۸ درصد و میزان این مواد در چوب صنوبر ۸/۳ درصد و در پوست آن ۳۰/۶۰ درصد گزارش شد (٦).

مواد و روشها

عموماً روش نمونه‌گیری بسته به هدف آنالیز و موادی که باید آنالیز شوند، تعیین می‌شود. نمونه‌گیری از چوب به منظور آنالیز مواد استخراجی از حساسیت خاصی برخوردار است. زیرا مواد استخراجی موجود در بافتهای مختلف چوب اختلاف زیادی با هم دارند؛ با این وجود، ذرات ریز که غنی از سلولهای پارانشیمی هستند معمولاً مواد استخراجی بیشتری از الیاف بلند دارند (۵). در این تحقیق، چوب و پوست به‌صورت آرد مورد استفاده قرار گرفت. به‌طور کلی آنالیز عصاره‌های چربی‌دوست حاصل از چوب شامل استخراج (عصاره‌گیری)، جداسازی و شناسایی ترکیبات می‌باشد.

۱- استخراج

استخراج از نمونه‌های جامد با استفاده از سیستم سوکسله (شکل۱) صورت گرفت. در این روش انتخاب حلال بسیار مهم است. هر حلال یا مخلوط حلالها تنها تعداد خاصی از مواد را جداسازی می‌کنند. تولوئن، به خوبی مواد چربی دوست را در خود حل می‌کند و سایر ترکیبات قطبی مانند قندها که به وفور در چوب وجود دارند، در این حلال حل نمی‌شوند. در این تحقیق برای استخراج مواد لیپوفیلیک از تولوئن استفاده شد. مدت زمان مناسب برای استخراج برحسب گونه و حلال متفاوت است. در این تحقیق عمل استخراج به مدت ۱۲ ساعت انجام شد. پس از انحلال کامل مواد استخراجی، محلول حاصل در دستگاه تبخیرکننده در فشار کم حلال‌گیری شد. مواد باقی‌مانده در بالن که حدود یک سی‌سی بود، به ظرف نمونه منتقل و در مجاورت هوا کاملاً خشک شد.

۲- جداسازی و شناسایی

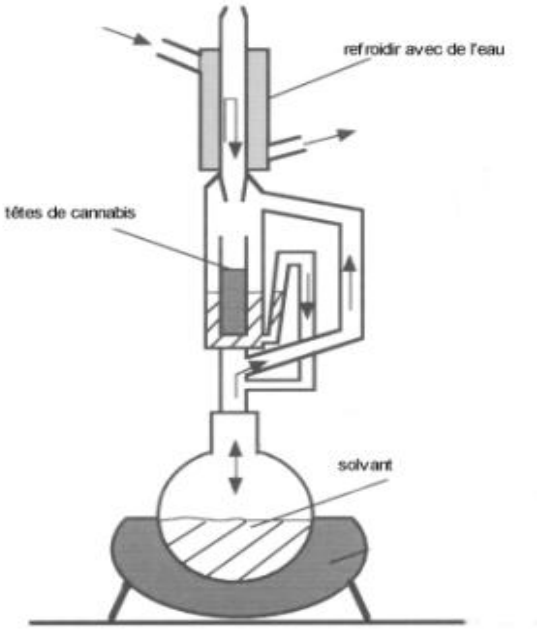
برای جداسازی و شناسایی مواد استخراجی، حدود ۱۸ میلی‌گرم از عصاره‌های چوب (یا پوست) به‌دست آمده را با ۱ میلی لیتر واکنشگر BSTFA و حدود ۰/۵ میلی‌لیتر TMCS مخلوط شد و در ظرف در بسته به مدت ۳۰ دقیقه در آون ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از سرد شدن نمونه حدود ۱/۵ میلی‌لیتر تولوئن اضافه شد. نمونه آماده شده به دستگاه GC/MS با مشخصات زیر تزریق شد:

- نوع ستون HP-5MS به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر.
- نوع گاز حامل هلیوم با سرعت یک میلی‌لیتر در دقیقه.

www.SID.ir

Archive of SID

– برنامه حرارتی بین ۶۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد که به ازای هر دقیقه ۶ درجه سانتی‌گراد افزایش دما اعمال شد.



شکل ۱– تصویر دستگاه سوکسله

شناسایی طیفهای جرمی از طریق مقایسه با طیفهای پایه موجود در بانک اطلاعاتی دستگاه GC/MS و منابع کتابخانه‌ای که به صورت الکترونی و یا به صورت چاپ شده روی کاغذ در دسترس هستند انجام شد. عمده‌ترین ترکیب شناسایی شده در عصارهٔ چوب و پوست، پروپیل‌هیدروسینامات بود که به میزان ۳۲/۳۸ درصد در چوب و ۱۹/۳۹ درصد در پوست مشاهده شد. با توجه به درصد بالای این ترکیب در عصارهٔ چوب و پوست، برای شناسایی قطعی آن از روشهای طیف‌سنجی رزونانسی مغناطیسی هسته‌ای ($FT\text{-}^1HNMR$) و طیف‌سنجی زیرقرمز (FT-IR) استفاده شد. برای جداسازی این ترکیب از سایر ترکیبات موجود در عصارهٔ چوب، حدود ۲۰ میلی‌گرم از عصارهٔ به‌دست آمده را در یک میلی‌لیتر متانول حل کردیم. در این مرحله یک مخلوط دو فازی شامل ذرات چربی پراکنده در یک محلول شفاف و زرد رنگ ایجاد شد. مخلوط را صاف کرده و به‌وسیله کروماتوگرافی لایه نازک(TLC) مورد آزمایش قرار دادیم. حلال مناسب برای این آزمایش، مخلوط تولوئن و اتیل استات (به نسبت حجمی۹۲ به ۸) بود **(۱۰)**. سه لکه کاملاً مشخص بر روی کاغذ مشاهده شد. برای جداسازی این ترکیبات، از روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) استفاده شد. برای این منظور از دستگاه HPLC (KNAUER, K-2500) موجود در مرکز تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی استفاده شد. محلول مناسب برای این آزمایش مخلوط متانول، آب، و اسید استیک (۹۰ به ۹ به ۱) بود. این روش برای جداسازی اولیه گروههای خاص مواد استخراجی جهت آنالیز بیشتر توسط نمودار آرد چوب درخت راش را نشان می‌دهد. روشهای دیگر مورد استفاده قرار گرفت **(۱۲)**.

سپس حدود ۲۰ میلی‌گرم نمونه خالص شده از مرحله قبل به‌وسیله دستگاه $FT\text{-}^1HNMR$ (۳۰۰ مگاهرتز) موجود در دانشگاه آزاد اسلامی (BURUKER-Spectrospin) طیف‌گیری شد، حلال مناسب در این مرحله دی‌کلرومتان‌دوتره بود. همچنین با استفاده از طیف‌سنج FT-IR شرکت BOMEM (MB-100) موجود در واحد تحقیقات طیف زیر قرمز نمونه تهیه شد، حلال مناسب در این مرحله نیز دی کلرومتان دوتره بود.

مشاهدات و نتایج

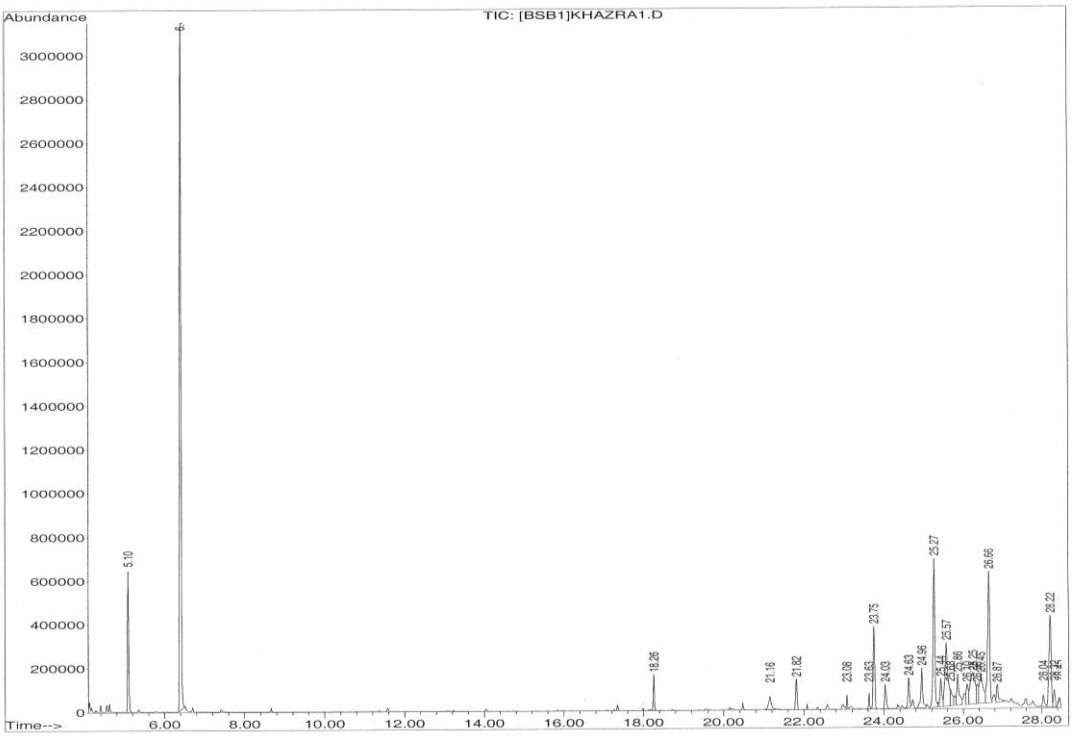
۱– ترکیبات شیمیایی شناسایی‌شده در عصارهٔ چوب راش

نمودار۱ کروماتوگرام گازی نمونهٔ استخراج شده از آرد چوب درخت راش را نشان می‌دهد.

جدول۱ترکیبات شناسایی شده از کروماتوگرام GC/MS

www.SID.ir

Archive of SID



نمودار ۱. کروماتوگرام گازی نمونهٔ استخراج شده از درخت راش

عصارهٔ بـه‌دسـت آمـده از آرد چـوب را بـر اسـاس زمـان بازداری نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شـود. تعـداد ۱۶ ترکیـب شناسـایی شـدند کـه شـامل اسیدهای چرب, استرولها و ترکیبات مومی شکل هستند.

جدول ۱. ترکیبات شناسایی شده در عصاره چوب راش

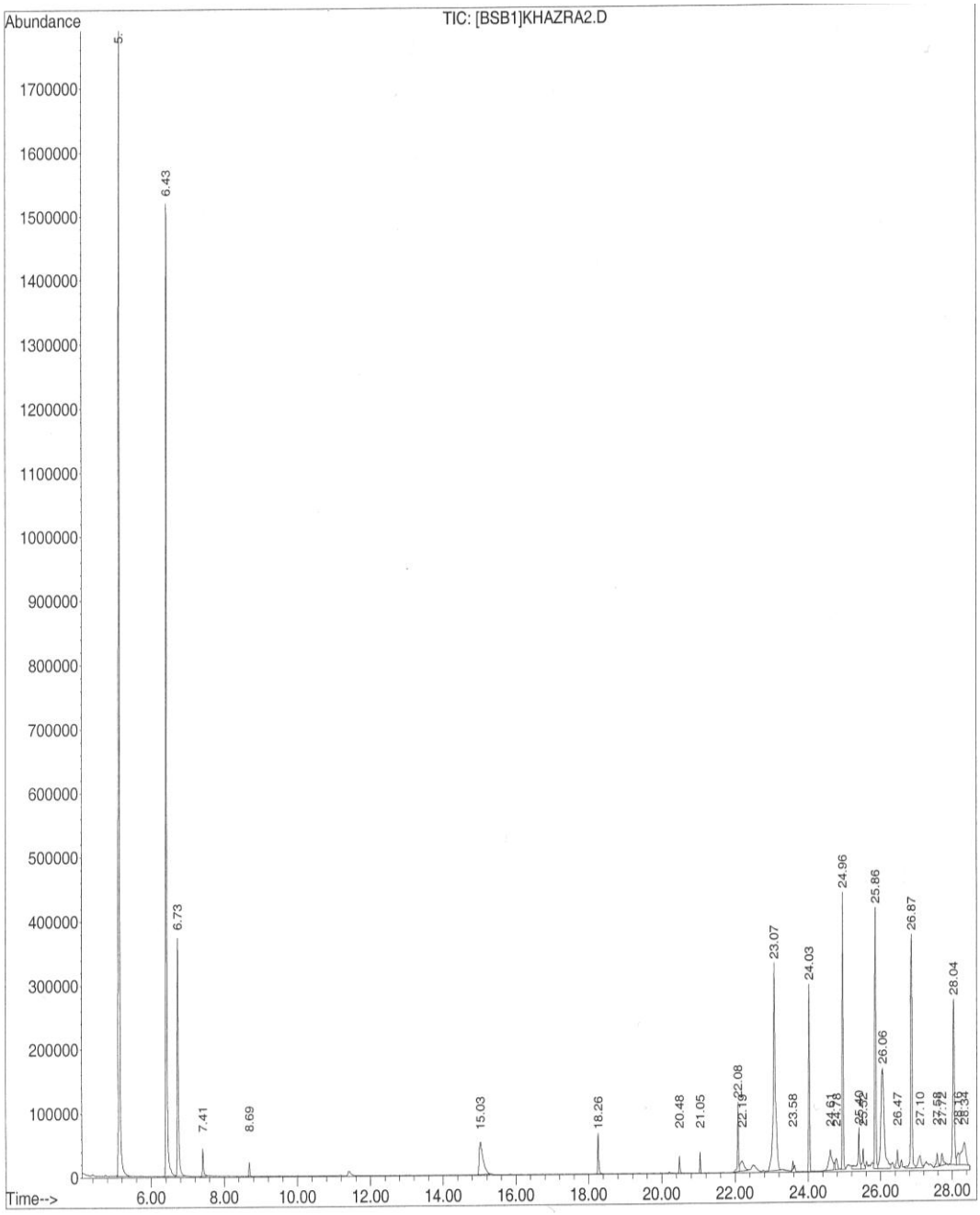
ردیف	نام ترکیب	فرمول مولکولی	وزن مولکولی	زمان بازداری (دقیقه)	سطح زیر پیک(درصد)
۱	بنزیل الکل (TMS)	$C_{۱۰}H_{۱۶}OSi$	۱۸۰	۵/۱۰	۴/۷۹
۲	پروپیل-۳- فنیل‌پروپیونات(پروپیل‌هیدروسینامات)	$C_{۱۲}H_{۱۶}O_{۲}$	۱۹۲	۶/۴۳	۳۲/۳۸
۳	هگزاد کانوئیک اسید (پالمیتیک اسید) TMS	$C_{۱۹}H_{۴۰}O_{۲}Si$	۳۲۸	۱۸/۲۶	۱/۲۸
۴	بیس (۲- هیدروکسی، پروپیل) اتر	$C_{۶}H_{۱۴}O_{۳}$	۱۳۴	۲۱/۱۵	۱/۱۱
۵	هنیوکوزان	$C_{۲۱}H_{۴۴}$	۲۹۶	۲۱/۸۲	۱/۶۲
۶	تری کوزان	$C_{۲۳}H_{۴۸}$	۳۲۴	۲۳/۰۷	۰/۹۵
۷	پنتاکوزان	$C_{۲۵}H_{۵۲}$	۳۵۲	۲۳/۷۶	۰/۴۰
۸	هگزاکوزان	$C_{۲۶}H_{۵۴}$	۳۶۰	۲۴/۰۳	۱/۲۲
۹	۳α و۶β- دی‌استوکسی -۵α- کلستان - ۵- اُول	$C_{۳۱}H_{۵۲}O_{۵}$	۵۰۴	۲۴/۶۳	۱/۴۴
۱۰	تتراکوزانوئیک اسید (لیگنوسریک اسید)	$C_{۲۴}H_{۴۸}O_{۲}$	۳۶۸	۲۴/۹۵	۲/۳۹
۱۱	هپتاکوزان	$C_{۲۷}H_{۵۶}$	۳۸۰	۲۵/۲۷	۱/۴۸
۱۲	اکتاکوزان	$C_{۲۸}H_{۵۸}$	۳۹۴	۲۵/۴۴	۴/۳۰
۱۳	نوناکوزان	$C_{۲۹}H_{۶۰}$	۴۰۸	۲۶/۶۶	۸/۴۵
۱۴	تریاکونتان	C۳۱H۶۲	۴۲۲	۲۸/۲۲	۸/۷۸
۱۵	هنتری کونتان	C۳۱H۶۴	۴۳۶	۲۸/۳۲	۶/۴۷
۱۶	۵- کلستان -۳β- اول (کامپسترول)	$C_{۲۷}H_{۴۶}O$	۳۸۶	۲۸/۴۵	۰/۱۳

www.SID.ir

Archive of SID

۱- ترکیبات شیمیایی شناسایی شده در عصاره پوست راش

نمودار شماره ۲ کروماتوگرام گازی نمونه استخراج شده از آرد پوست چوب را نشان می‌دهد.جدول ۲ ترکیبات شناسایی شده از کروماتوگرام GC/MS عصارهٔ بدست آمده از آرد پوست را بر اساس زمان بازداری نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، تعداد ۱۸ ترکیب شناسایی شدند که شامل اسیدهای چرب، ترکیبات فنولی و ترکیبات مومی شکل هستند.



نمودار۲. کروماتوگرام گازی نمونهٔ استخراج شده از آرد پوست درخت راش

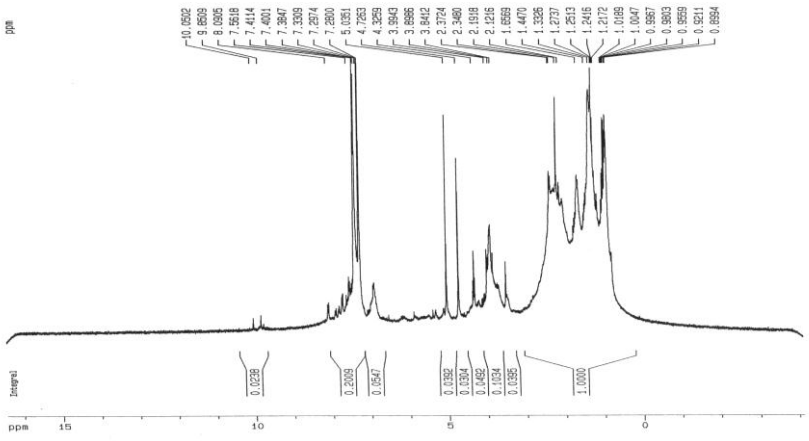
www.SID.ir

Archive of SID

جدول۲. ترکیبات شناسایی شده در عصاره پوست راش

ردیف	نام ترکیب	فرمول مولکولی	وزن مولکولی	زمان بازداری (دقیقه)	سطح زیر پیک (درصد)
۱	بنزیل الکل (TMS)	$C_{۱۰}H_{۱۶}Osi$	۱۸۰	۵/۱۳	۲۲/۲۷
۲	پروپیل- ۳ـ فنیل پروپیونات (پروپیل هیدروسینامات)	$C_{۱۲}H_{۱۶}O_{۲}$	۱۹۲	۶/۴۳	۱۹/۳۹
۳	بنزوئیک اسید (TMS)	$C_{۱۰}H_{۱۴}O_{۲}Si$	۱۹۴	۶/۷۴	۵/۲۱
۴	۴' و ۵ ـ دی‌هیدروکسی ـ ۶ و ۷ـ دی‌متوکسی فلاون	$C_{۱۷}H_{۱۴}O_{۶}$	۳۱۴	۷/۴۲	۰/۵۶
۵	بنزوئیک اسید، بنزیل استر	$C_{۱۴}H_{۱۲}O_{۲}$	۲۱۲	۱۵/۰۳	۲/۲۹
۶	هگزاد کانوئیک اسید (پالمیتیک اسید)TMS	$C_{۱۹}H_{۴۰}O_{۲}Si$	۳۲۸	۱۸/۲۷	۰/۷۸
۷	اکتاد کانوئیک اسید (استاریک اسید)TMS	$C_{۲۱}H_{۴۴}O_{۲}Si$	۳۵۶	۲۰/۴۸	۰/۳۱
۸	تری دکان	$C_{۱۳}H_{۲۸}$	۱۸۴	۲۱/۰۴	۰/۴۴
۹	نونادکان	$C_{۱۹}H_{۴۰}$	۲۶۸	۲۲/۰۸	۰/۲۷
۱۰	تتراکوزان	$C_{۴۴}H_{۵۰}$	۳۳۸	۲۲/۲۰	۱/۱۵
۱۱	بیس (۲ـ هیدروکسی، پروپیل) اتر	$C_{۶}H_{۱۴}O_{۳}$	۱۳۴	۲۳/۰۸	۰/۷۵
۱۲	پنتاکوزان	$C_{۲۵}H_{۵۲}$	۳۵۲	۲۴/۰۳	۷/۹۰
۱۳	هگزاکوزان	$C_{۲۶}H_{۵۴}$	۳۶۶	۲۴/۷۸	۳/۳۷
۱۴	هپتاکوزان	$C_{۲۷}H_{۵۶}$	۳۸۰	۲۴/۹۶	۴/۹۹
۱۵	اکتاکوزان	$C_{۲۸}H_{۵۸}$	۳۹۴	۲۵/۸۶	۵/۶۵
۱۶	نوناکوزان	$C_{۲۹}H_{۶۰}$	۴۰۸	۲۶/۰۶	۶/۰۶
۱۷	تریاکونتان	$C_{۳۰}H_{۶۲}$	۴۲۲	۲۶/۸۷	۴/۹۳
۱۸	تری تریاکونتان	$C_{۳۳}H_{۶۸}$	۴۶۴	۲۸/۰۵	۶/۰۵

نمودار ۳ طیف FT-^{1}HNMR این نمونه را نشان می‌دهد، همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، هشت نوع پروتون در این ترکیب وجود دارد که با ساختار مولکولی پروپیل هیدروسینامات مطابقت دارد.

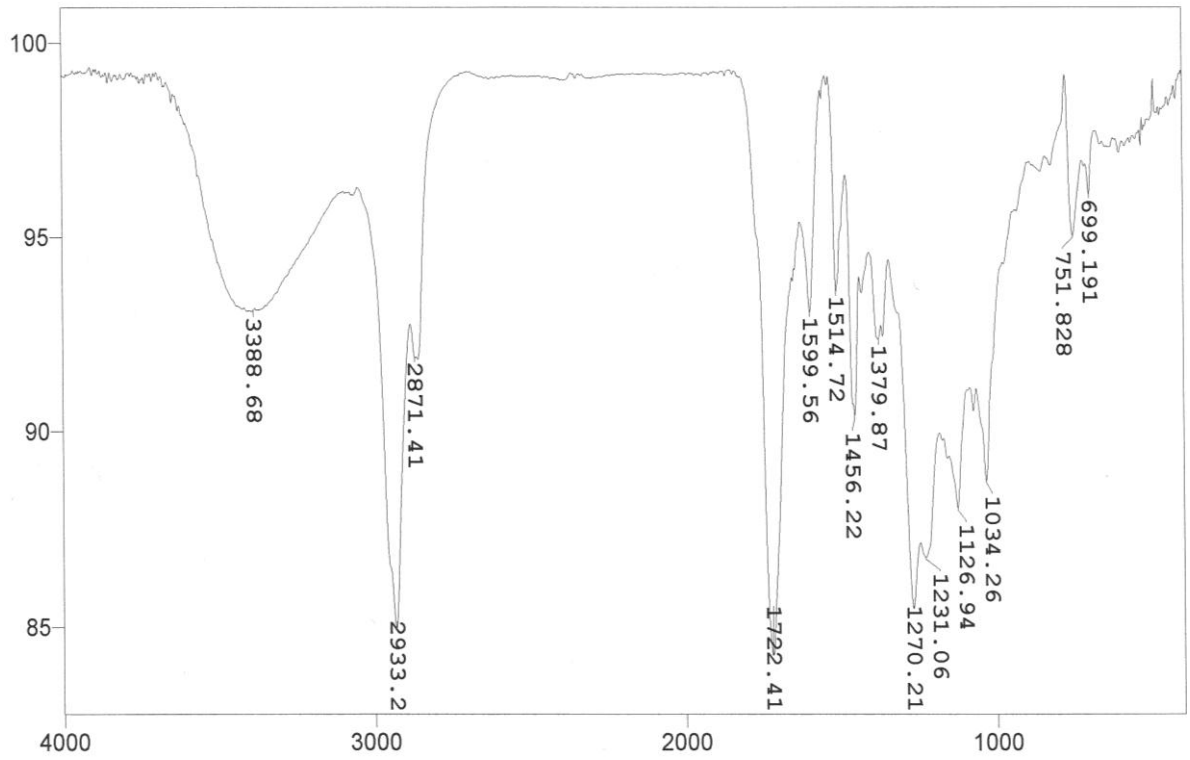


نمودار۳. طیف FT-^{1}HNMR پروپیل هیدروسینامات

www.SID.ir

Archive of SID

نمودار۴ طیف FT-IR پروپیل‌هیدروسینامات را نشان می‌دهد. در طیف FT - 'HNMR پروپیل‌هیدروسینامات،

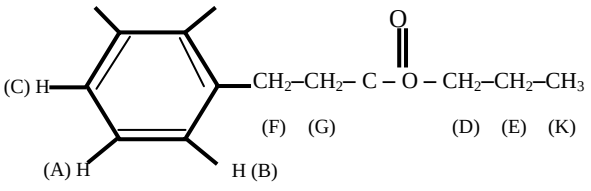


نمودار۴. طیفFT-IR پروپیل هیدروسینامات

پروتونهای حلقهٔ فنیل، پروتونهای استری و پروتونهای متصل به حلقه فنیل شناسایی شدند اما H اسیدی در این طیف مشاهده نشد. طیف FT - IR پروپیل هیدروسینامات نیز مؤید همین ساختار است و در آن، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه استر مشاهده می‌شود.

ناحیهٔ رزونانس این پروتونها به شرح زیر است:

۱. جذب قوی در ناحیهٔ $۱۷۲۲\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی کربونیل (C = O) بوده و سه نوار جذبی در ناحیهٔ $۱۲۷۰cm^{-1}$ ـ ۱۰۳۴ مربوط به ارتعاش کششی گروه (C-O) است، که این جذبها مشخصه بارز طیف استرها می‌باشد.



۲. دو نوار جذبی در ناحیهٔ $۶۹۹cm^{-1}$ و $۷۵۱cm^{-1}$ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده حلقهٔ آروماتیکی تک استخلافی است.

۳. جذب در ناحیهٔ $۲۹۳۳\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-H آلکانها می‌باشد.

۴. جذب در ناحیهٔ $۱۵۹۹cm^{-1}$– ۱۵۱۴ مربوط به اتصالات C=C حلقهٔ آروماتیک است.

۵. جذب در ناحیهٔ $۱۳۷۵\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خنثی گروه CH_3 - است.

۶. جذب در ناحیهٔ $۱۴۵۶\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش خنثی گروه CH_2 - است.

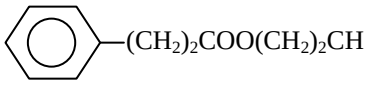
H	Shift(ppm)
A	7.4001
B	7.3309
C	4.3259
D	3.9943
E	3.9943
F	2.3724
G	2.1918
K	1.2737

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه و بحث

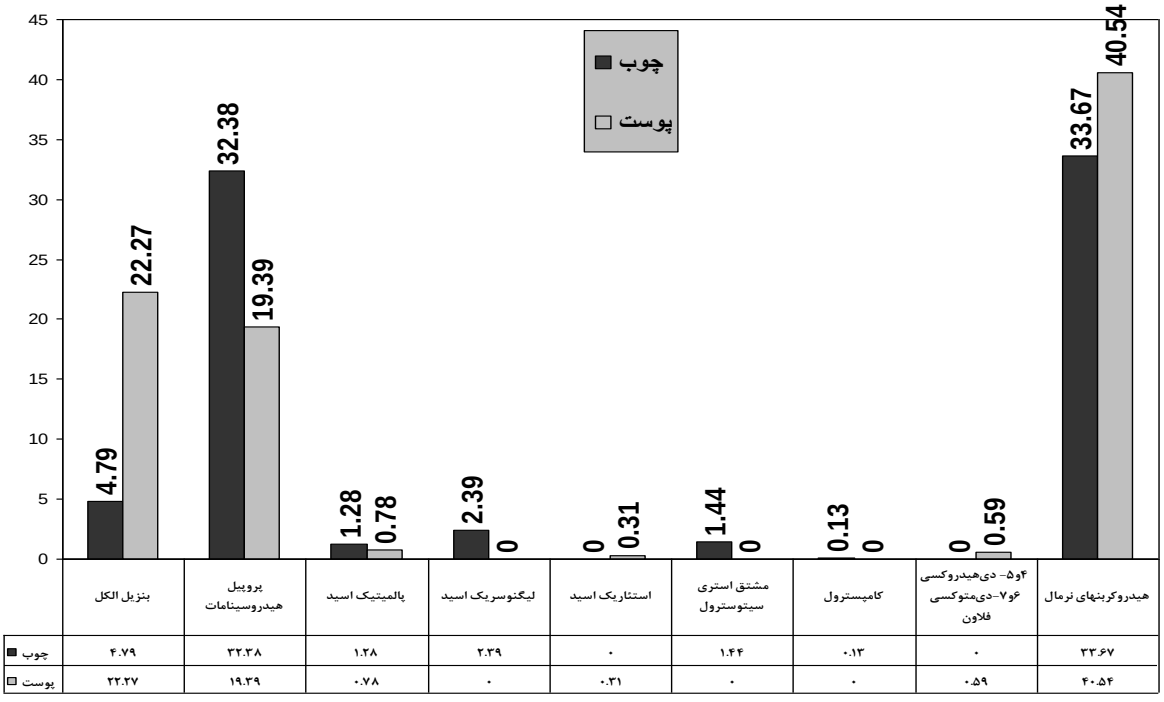
بخشی از مواد شیمیایی موجود در چوب و پوست درخت راش مواد چربی‌دوست هستند که در این تحقیق مورد توجه قرار گرفتند. در مجموع ۲۴ ترکیب شناسایی شد از این میان ۱۰ ترکیب به‌طور مشترک در چوب و پوست مشاهده شدند. عمده‌ترین ترکیب شناسایی شده پروپیل هیدروسینامات بود. این ترکیب در بیوسنتز سیناپیل‌الکل، که پیش ترکیب اصلی لیگنین در پهن‌برگان است، نقش مهمی را ایفا می‌کند. درصد بالای این ترکیب در چوب و پوست، می‌تواند نشانه اهمیت این ترکیب باشد. پروپیل هیدروسینامات با استفاده از فنون HPLC و FT-^{1}HNMR و FT- IR به صورت خالص جداسازی و شناسایی شد.



اسیدهای‌چرب شناسایی شده، شامل پالمیتیک‌اسید، (۱/۲۸ درصد در چوب و ۰/۷۸ درصد در پوست) لیگنوسریک‌اسید (۲/۳۹ درصد در چوب) و استئاریک‌اسید (۰/۳۱ درصد در پوست) هستند.

کامپسترول و ۳α و۶β- دی استوکسی -۵α- کلستان -۵- اول (مشتق‌استری‌سیتوسترول) که از دسته استرولها می‌باشند، از دیگر ترکیبات شناسایی شده در عصارهٔ چوب هستند. این ترکیبات با وجود داشتن گروه هیدروکسیل، به دلیل اسکلت هیدروکربنی بسیار چربی‌دوست هستند. استرولها به شدت آبگریزند و انحلال‌پذیری کمی دارند و غالباً در فرآیندهای کاغذسازی مشکل‌ساز هستند، از سوی دیگر این ترکیبات مواد اولیه شیمیایی خوبی برای تبدیل به سایر فرآورده‌ها به شمار می‌آیند. از دیگر ترکیبات مهم شناسایی شده، ۴و۵- دی هیدروکسی، ۶ و۷- دی‌متوکسی،فلاون بود که از ترکیبات فنولی است و فقط در پوست به میزان ۰/۵۹ درصد مشاهده شد. ترکیبات فنولی به دلیل ساختار خاصی که دارند هم در حلالهای قطبی و هم در حلالهای غیرقطبی حل می‌شوند. این ترکیبات به طور عمده در پوست درختان متمرکز بوده و خواص ضد قارچ دارند. در نتیجه درخت را در برابر حمله‌های میکروبی محافظت می‌کنند و در رنگ چوب نیز سهیم هستند. مواد فنولی اجزای واکنش پذیری هستند که در جریان فرآورش چوب و تبدیل آن به انواع محصولات مشکل آفرین هستند.

نمودار۵ بعضی ترکیبات شناسایی شده در عصارهٔ چوب و پوست و درصد آنها را نشان می‌دهد.



نمودار ۵. مقایسه نسبی مقدار بعضی ترکیبات موجود در عصارهٔ چوب و پوست راش

www.SID.ir

Archive of SID

منابع

۱. ترکمن، ج. (۱۳۷۲)، آنالیز مواد استخراجی پوست پنج گونه از درختان پهن برگ ایران، *پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد*، دانشگاه تربیت مدرس؛

۲. حسن زادناورودی، ا. (۱۳۸۲)، «بررسی شاخصهای تنوع گونه‌های چوبی رویشگاههای راش با موجودی سرپا در توده‌های جنگلی طبیعی منطقه اسالم»، *نشریه پژوهش و سازندگی در منابع طبیعی*، وزارت جهاد کشاورزی، شماره۵۹، ص ۶۶-۶۰؛

۳. شبکه اطلاع رسانی پیام سبز، (۲۰۰۴)، سازمان جنگلها، مراتع و آبخیزداری کشور، وزارت‌جهادکشاورزی؛

۴. شوستروم، ارو. (۱۹۹۳)، «*مبانی و کاربردهای شیمی چوب*»، ترجمه دکتر سیداحمد میرشکرایی، آییژ، تهران؛

۵. شوستروم، ا.، رایمو، آ. (۱۹۹۹)، *روشهای تجزیه در شیمی چوب*، ترجمه دکترسیداحمد میرشکرایی، حسن صادقی‌فر، تهران دانشگاه پیام نور، (۱۳۸۳).

۶. عبدالله‌پورتراضی‌نیا، ش. (۱۳۸۱)، «آنالیز شیمیایی چوب و پوست دو گونهٔ صنعتی و مهم ایران: راش و صنوبر»، *پایان‌نامه‌کارشناسی*، دانشگاه تهران، دانشکدهٔ منابع طبیعی.

۷. گزارشات منتشر نشدهٔ کارخانهٔ چوب و کاغذ مازندران، (۱۳۸۳)؛

8. Balaban, M. *Extractives; and structural components in wood and bark of endemic Oak Qurcue Vulcanica Boiss*, Holz forschunng, 55. (478-486);

9. Harun, J. and Labosky, P. (1985), *Chemical Constituents of five northeastern barks, wood and Fiber science*, 17(274-280);

10. Nobeta, K. and Yonekubo, M. (1987), *Phenolic compounds from the heart wood of European oak and barandy*, Mokuzai Gakkaishi, 33(408-415);

11. Tunalier, Z. & Kirimer, (2003) "*wood essential oils of Junipers foetidissima willd*, Holzforschung", 57(140-144);

12. William'E. K. and David, L. B. (1991), "Summative analysis of nine common north American woods", *Journal of wood chemistry and technology*, 11(479-494);

13. Xiao,B, Sun, X.F. and Sun, Run Cang (2001), "Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw chemical composition*", Journal of wood chemistry and technology*, 21(397-411). ■

www.SID.ir