

شناسایی ترکیب‌های شیمیایی موجود در عصاره هگزانی چوب درون اقاچیا به روش کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی

سید خلیل حسینی هاشمی^{۱*}، علی باقری^۲، وحیدرضا صفدری^۳ و حسن صادقی‌فر^۴

*- نویسنده مسئول، استادیار، علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

پست الکترونیک: hashemi@kiaou.ac.ir

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، علوم و صنایع چوب و کاغذ، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی

۳- دانشیار، علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

۴- استادیار، علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه شیمی، واحد قائمشهر

تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۱

تاریخ دریافت: خرداد ۱۳۹۰

چکیده

چوب گونه اقاچیا^۱ از دوام بیولوژیکی بسیار زیادی برخوردار است، به طوری که درخت آن به صورت پراکنده به‌عنوان یکی از گونه‌های دست‌کاشت در بیشتر نقاط کشور بخصوص در نواحی نیمه‌خشک و خشک به‌منظور تثبیت نیتروژن خاک کاشته شده است. استخراج مواد استخراجی این گونه با استفاده از حلال هگزان، به روش خیساندن در حلال و در مدت زمان ۱۵ روز انجام شد. میانگین درصد مواد استخراجی هگزانی چوب درون اقاچیا ۸/۴ درصد تعیین گردید. شناسایی ترکیب‌های شیمیایی در نمونه-های استخراج شده با استفاده از دستگاه GC/MS انجام شد. در مجموع ۲۵ ترکیب شناسایی شد که با درصد‌های متفاوتی فقط در چوب‌درون وجود دارند. فراوانترین ترکیب موجود در عصاره هگزانی چوب درون اقاچیا، هگزا دکانوییک اسید، به صورت مشتق تری متیل سایللیل استر، به میزان ۱۳/۳۹ درصد بوده که از دسته اسیدهای چرب اشباع شده است. مهمترین اسیدهای چرب اشباع نشده شناسایی شده در چوب‌درون این گونه شامل ۹، ۱۲- اکتا دکا دی‌انوییک اسید (Z,Z)- (۱۰/۱۰ درصد) می‌باشد. از فراوان-ترین آلکان‌های شناسایی شده در چوب‌درون این گونه، تترا دکان (۶/۸۸ درصد) و هگزادکان (۶/۱۵)، بود. همچنین اسکوالن به‌عنوان یکی از روغن‌های هیدروکربنی به میزان ۱/۱۷ درصد شناسایی شده است که در صنعت سرم‌سازی برای از بین بردن بیماری‌های ویروسی حیوانات از آن استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: اقاچیا، عصاره هگزانی، ترکیب‌های شیمیایی، هگزا دکانوییک اسید، ۹، ۱۲- اکتا دکا دی‌انوییک اسید (Z,Z)-، آلکان‌ها، اسکوالن

مقدمه

آنالیز ترکیب‌های مواد استخراجی چوب درختان با دوام طبیعی زیاد این امکان را بوجود می‌آورد تا مواد حفاظتی مقاوم به عوامل مخرب در چوب شناسایی و بعد آن را به صورت مصنوعی در صنعت تولید نمود. چوب درخت افاقیا در حالت طبیعی (بدون هیچ‌گونه تیمار حفاظتی) یکی از با دوامترین گونه‌های چوبی به‌شمار می‌رود (پارسا پزوه، ۱۳۶۸). علت این دوام استثنایی را باید در نوع ترکیب‌های مواد استخراجی آن دانست.

مواد استخراجی ترکیب‌های شیمیایی طبیعی یافته شده در گیاهان چوبی هستند (Panshin and De Zeeuw, 1980). Hillis (۱۹۷۰) مواد استخراجی را به‌عنوان ترکیب‌های غیر ساختاری گیاهان معرفی می‌کند، به طوری که این ترکیب‌ها دارای وزن مولکولی کمتر نسبت به سایر ترکیب‌های پلیمری چوب می‌باشند و در داخل حفره سلولی و سایر بافت‌های ویژه گیاهان انتشار یافته‌اند. واژه مواد استخراجی تعداد زیادی از ترکیب‌های طبقات مختلف را در برمی‌گیرد، به طوری که می‌توان آنها را توسط حلال‌های قطبی و غیر قطبی از چوب خارج کرد. حلال‌های غیرقطبی نظیر هگزان قادر به استخراج مواد موجود در حفره سلولی خواهند بود (Ajuong and Breese, 1998). البته مطالعه‌ها و بررسی‌های گذشته دانشمندان نشان می‌دهد که چنین موادی شامل اسیدهای چرب (زنجریر بلند)، چربی‌ها، رزین‌ها، موم‌ها، ترپن‌ها، ترپنویدها و فیتوسترول‌ها هستند (Anon, 1999; Laks, 1991).

برای تشخیص ترکیب‌های اختصاصی در مواد استخراجی از روش‌های کروماتوگرافی استفاده می‌گردد. چون مواد استخراجی، عمدتاً از ترکیب‌هایی با

وزن مولکولی پایین تشکیل شده‌اند، از این رو کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)^۱ به‌عنوان یک تکنیک ایده‌آل برای تشخیص آنها به‌شمار می‌آید، قدرت تفکیک بالای ستون‌های موئین در سیستم کروماتوگرافی گازی، این روش را به روشی بسیار مؤثر و کارآمد در آنالیز و تعیین مقدار نسبی ترکیب‌های پیچیده مواد استخراجی تبدیل کرده است (Sjöström and Alén, 1999).

به‌منظور اطمینان از اندازه‌گیریهای کمی، مشتق‌سازی ترکیب‌ها در روش کروماتوگرافی گازی الزامیست. بدین منظور از واکنشگرهای سایلیل‌دار کننده نظیر N, O- بیس (تری متیل سایلیل) برای سایلیل‌دار کردن کامل الکل‌های ترپنی، استرول‌ها و فنول‌ها استفاده می‌شود (Sjöström and Alén, 1999).

اسیدهای رزینی و اسیدهای چرب موجود در مواد استخراجی چوب با سرعت مناسب توسط واکنشگرهای مذکور سایلیل‌دار شده و به خوبی به استرهای سایلیل‌دار شده تبدیل و در دستگاه کروماتوگرافی گازی از هم جدا می‌شوند. به دلیل پایداری اندک ترکیب‌های سایلیل‌دار شده، ضروریست که عمل سایلیل‌دار کردن، ۲۴ ساعت قبل از آنالیز توسط دستگاه GC/MS انجام شود (Xiao, 2001).

طبق مطالعات انجام شده، تجزیه شیمیایی چوب گونه‌های چوبی از جمله افاقیا در ایران کمتر مورد توجه محققان بوده است (سفیدکن و همکاران، ۲۰۰۴)، اما محققان داخلی و خارجی در رابطه با تجزیه شیمیایی چوب، پوست، میوه و برگ درختان، مطالعات متعددی را

انجام داده‌اند که به طور مختصر به بعضی از این مطالعات، در زیر اشاره خواهد شد.

حسینی هاشمی و همکاران (۱۳۸۵) مواد استخراجی چوب درون گونه گردو جنگل‌های شمال ایران (رامسر) را مورد آنالیز شیمیایی قرار داده و دریافتند که در مجموع ۱۳ ترکیب با درصدهای متفاوتی در چوب‌درون این گونه وجود دارند. فراوانترین ترکیب موجود در چوب‌درون گردو، بنزوئیک اسید، ۳، ۴، ۵- تریس (تری متیل سایلوکسی) (گالیک اسید) بود که به میزان ۴۴/۵۷ درصد مشاهده شد. مهمترین اسیدهای آلی شناسایی شده دیگر در چوب درون این گونه شامل پروپانویک اسید، ۲- (تری متیل سایلوکسی) تری متیل (۱/۰۷ درصد)، بنزوئیک اسید و ۳، ۴- بیس (تری متیل سایلوکسی) (۲/۰۶ درصد) است. سمی‌ترین ترکیب‌های شناسایی شده، ژوگلون (۵/۱۵ درصد) و ۲، ۷- دی متیل فنانترون (۵/۸۱ درصد) بوده است.

خضرای و میرشکرای (۱۳۸۴) مواد استخراجی چوب و پوست گونه راش جنگل‌های شمال ایران را مورد آنالیز شیمیایی قرار داده و دریافتند که به طور کلی از ۲۴ ترکیب شناسایی شده، ۱۰ ترکیب به طور مشترک در چوب و پوست این گونه با درصدهای متفاوت وجود دارند و فراوانترین ترکیب موجود در مخلوط، پروپیل هیدروسینامات بود که در چوب به میزان ۳۲/۳۸ درصد و در پوست ۱۹/۳۹ درصد مشاهده شد. این ترکیب در بیوستز سیناپیل الکل که پیش ترکیب اصلی لیگنین پهن‌برگان می‌باشد، نقش مهمی را بر عهده دارد.

همچنین، مهمترین اسیدهای شناسایی شده در چوب و پوست درخت راش، پالمیتیک اسید (۱/۲۸ درصد در چوب و ۰/۷۸ درصد در پوست)، لیگنوسریک اسید

(۲/۳۹ درصد در چوب)، استتاریک اسید (۰/۳۱ درصد در پوست) و ۴ و ۵- دی هیدروکسی، ۶ و ۷- دی متوکسی فلاون که از ترکیب‌های فنولی است (۰/۵۹ درصد فقط در پوست)، مشاهده شد.

هدف از این تحقیق، بررسی مواد استخراجی استخراج شده از چوب درون افاقیا به روش خیساندن یا خوابانیدن در حلال هگزان، آنالیز و شناسایی ترکیب‌های آن می‌باشد.

مواد و روشها

در این تحقیق، به منظور شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی گونه افاقیا، یک پایه از درخت افاقیا از بخش مرکزی ایران واقع در منطقه کیانمهر کرج تهیه گردید. سپس از ارتفاع برابر سینه درخت، یک دیسک ۲۰ سانتی‌متری تهیه گردید و مقاطع دیسک توسط پارافین اندود شد تا رطوبت از مقاطع دیسک خارج نشود. پس از انتقال دیسک به کارگاه چوب‌بری، در حالت کاملاً تازه و حاوی رطوبت بالا توسط دستگاه اره نواری چهار تراش گردید تا این که بخش چوب برون به طور کامل از بخش چوب درون جدا گردد. از چهار تراش حاوی چوب درون، به ضخامت ۵ سانتی‌متر جدا گردید و بعد به قطعات چوب کبریتی تبدیل شد. به منظور تهیه آرد چوب از قطعات چوب کبریتی، از دستگاه آسیاب دیسکی استفاده گردید. آرد چوب طبق استاندارد تاپی^۱ و آیین‌نامه T25cm-85 که به منظور اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی چوب مورد استفاده قرار می‌گیرد، توسط دستگاه الک لرزان و با مش ۴۰ به ۶۰ تهیه شد. در نهایت عملیات زیر بر روی آرد چوب با مش ۶۰ انجام شد.

استخراج

از آن جایی که درجه حرارت زیاد می‌تواند ساختار بعضی از ترکیبات استخراجی را تخریب کند (Thevenon, 2001)، در نتیجه به منظور اجتناب از تغییر بعضی از مواد در زمان استخراج (Wang, 2011)، استخراج مواد استخراجی از ۱۰ گرم آرد چوب با مش ۶۰ توسط ۱۵۰ میلی‌لیتر حلال هگزان آزمایشگاهی مرک طبق روش خیساندن^۱ (خوابانیدن در حلال^۲)، در درجه حرارت محیط آزمایشگاه و در مدت زمان ۱۵ روز انجام شده است (صادقی فر و همکاران، ۲۰۱۱). در این تحقیق طبق نظریه (Ajuong and Breese, 1998)، فرض بر این است که ترکیب‌های چربی دوست موجود در چوب درون گونه افاقیا توسط حلال هگزان استخراج شود.

در پایان دوره استخراج، پودر چوب مورد نظر بر روی یک کاغذ صافی در داخل قیف بوخنر ریخته شد و بعد توسط دستگاه پمپ خلا، محلول مواد استخراجی جمع‌آوری شد. به منظور شستشوی کامل مواد استخراجی، پودر حاصل توسط ۱۰۰ سی‌سی هگزان اضافی شستشو داده شد. پس از صاف‌سازی، محلول به دست آمده توسط دستگاه تبخیرکننده چرخان^۳ در شرایط فشار و دمای کم حلال‌گیری شد. مواد باقیمانده موجود در ته بالن به ظرف نمونه منتقل شده و بعد توسط گاز بی اثر ازت، بقیه حلال تبخیر گردید.

آنالیز و شناسایی ترکیب‌ها

برای شناسایی مواد استخراجی، حدود ۱ میلی‌گرم از عصاره به دست آمده را به همراه ۳۰ میکرولیتر واکنشگر

BSTFA^۴، ۱۰ میکرولیتر TMCS^۵ یک درصد و حدود ۳۰ میکرولیتر پیریدین مخلوط شد و در لوله آزمایش در بسته به مدت یک ساعت در حمام بن‌ماری با درجه حرارت ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد (روش اصلاح شده، Rencoret, 2007). لازم به توضیح است که قبل از عمل سایلنل‌دار کردن به منظور حذف هر گونه رطوبت و آب در عصاره هگزانی استخراج شده و انجام بهتر عمل سایلنل‌دار کردن، عصاره هگزانی توسط ماده سولفات سدیم خشک رطوبت‌گیری شد. پس از سرد شدن نمونه سایلنل‌دار شده، نمونه به دستگاه GC/MS^۶ با مشخصات زیر تزریق گردید (Sjöström and Alén, 1999).

- کروماتوگراف گازی GC-Hewlett-Packard 6890N کویپل شده با طیف‌سنج جرمی Agilent 19091J-133
- نوع ستون HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane
به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر
- نوع گاز حامل، هلیوم با سرعت ۱ میلی‌لیتر در دقیقه

- برنامه دمایی بین ۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد، به ازای هر دقیقه، ۵ درجه سانتیگراد افزایش دما
شناسایی طیف‌های جرمی از طریق مقایسه با طیف‌های پایه موجود در بانک اطلاعاتی رایانه دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی (GC/MS) و منابع کتابخانه‌ای که به صورت الکترونی و یا به صورت چاپ شده روی کاغذ در دسترس هستند (Kensuke and Miyake, 1978)، انجام شد. همچنین شناسایی ترکیبات شیمیایی براساس مقایسه شاخص‌های جذب آنها و طیف

4 -N,O- bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide
5 -Trimethylchlorosilane
6 -Gas Chromatography- Mass Spectrometry

1 -Soaking
2- Maceration
3 -Rotavapor

یک سری از هومولوگ‌های آلکان نرمال و با استفاده از معادله (۱) تعیین گردید (Kovats, 1958).

$$RI = 100 [(n + (N-n) \times \log t'_R(x) - \log t'_R(C_n)) / (\log t'_R(C_N) - \log t'_R(C_n))] \quad (1)$$

چوب درون درخت اقاچیا را نشان می‌دهد. عصاره چوب مورد مطالعه پس از استخراج توسط هگزان با استفاده از برنامه دمایی اشاره شده به دستگاه GC-MS تزریق شدند. پس از تزریق، گروماتوگرافی گازی و طیف جرمی اجزاء تشکیل‌دهنده هر عصاره به‌دست آمد و در مرحله بعد با مقایسه طیف جرمی ترکیب مجهول با ترکیب‌های استاندارد و همچنین محاسبه ضرایب بازداری مواد متشکله موجود در هر عصاره مشخص شد. ترکیبات شناسایی شده در عصاره هگزانی چوب درون اقاچیا در جدول (۱) آورده شده است.

جرمی با ترکیباتی که در منبع داده شده است (Adams, 1995, 2001; Julian and Konig, 1988)، انجام شد. شاخص جذب^۱ یا کواتس^۲ (RI یا KI) توسط منابع و با

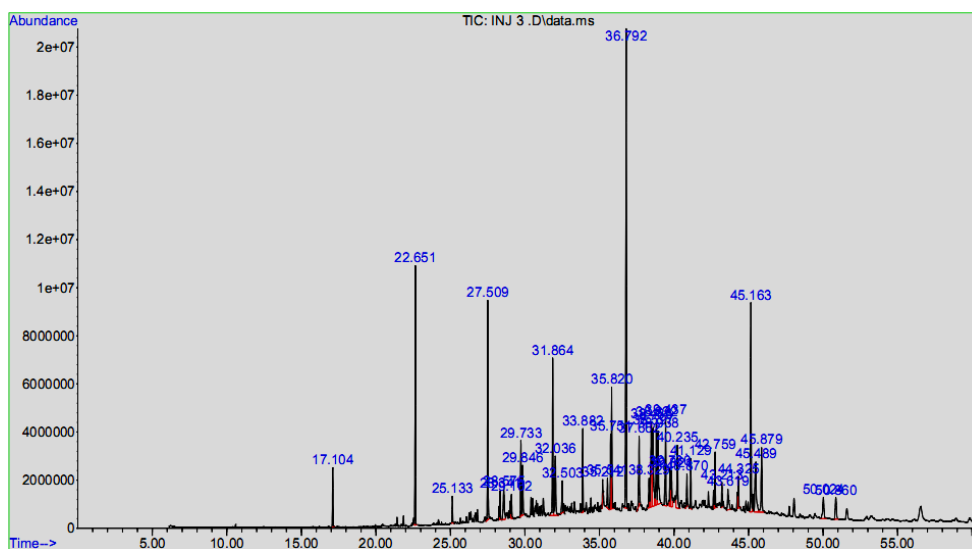
به طوری که:

$RI =$ شاخص جذب ترکیب مورد نظر، $t'_R =$ زمان جذب خالص، $(t_R - t_0)$ ، $t_0 =$ زمان جذب حلال (زمان مرده)، $t_R =$ زمان جذب ترکیب مورد نظر، C_n و C_N تعداد کربن‌ها در آلکان نرمال فرار بلافاصله قبل و بعد از ترکیب مورد نظر و N و n تعداد اتم‌های کربن آلکان نرمال فرار بلافاصله قبل و بعد از ترکیب مورد نظر می‌باشد.

نتایج

ترکیب‌های شیمیایی شناسایی شده در عصاره هگزانی چوب درون اقاچیا

نمودار ۱، کروماتوگرام GC/MS نمونه استخراج شده از



نمودار ۱- کروماتوگرام گازی نمونه استخراج شده از چوب درون اقاچیا

1 -Retention index

1 -Kovats index

جدول ۱- ترکیب‌های شناسایی شده در عصاره هگزانی چوب درون درخت اقاچیا
(به صورت مشتقات سایلبل دار شده)

ردیف	زمان بازداری (دقیقه)	شاخص کواتس (KI)	نام ترکیبات	سطح زیر پیک (%)
۱	۱۷/۱۰۴	۱۱۹۹	Dodecane	۱/۳۹
۲	۲۲/۶۵۱	۱۴۰۱	Tetradecane	۶/۸۸
۳	۲۵/۱۳۳	۱۵۰۰	Pentadecane	۰/۶۶
۴	۲۷/۵۰۹	۱۶۰۱	Hexadecane	۶/۱۵
۵	۲۸/۳۳۹	۱۶۳۹	Undecane, 5-phenyl-	۰/۷۰
۶	۲۸/۵۷۲	۱۶۵۰	Undecane, 4-phenyl-	۱/۶۴
۷	۲۹/۷۳۳	۱۷۰۱	Heptadecane	۱/۹۳
۸	۲۹/۸۴۶	۱۷۰۶	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	۱/۷۸
۹	۳۱/۸۶۴	۱۸۰۱	Octadecane	۴/۲۶
۱۰	۳۲/۰۳۶	۱۸۱۰	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	۲/۶۹
۱۱	۳۳/۸۸۲	۱۹۰۱	Nonadecane	۳/۱۶
۱۲	۳۵/۷۵۲	۱۹۹۸	Hexadecanoic acid, ethyl ester	۲/۰۸
۱۳	۳۵/۸۲۰	۲۰۰۲	Eicosane	۳/۰۸
۱۴	۳۶/۷۹۲	۲۰۵۵	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	۱۳/۳۹
۱۵	۳۷/۶۶۰	۲۱۰۱	Heneicosane	۲/۱۰
۱۶	۳۸/۴۸۸	۲۱۴۹	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	۱۰/۱۰
۱۷	۳۸/۸۲۵	۲۱۶۸	Linolenic acid, ethyl ester	۲/۸۴
۱۸	۳۸/۹۳۵	۲۱۷۴	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-	۳/۱۰
۱۹	۳۹/۴۳۹	۲۲۰۲	Docosane	۲/۹۹
۲۰	۴۰/۲۳۵	۲۲۵۰	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	۲/۷۳
۲۱	۴۱/۱۲۹	۲۳۰۲	Tricosane	۱/۳۷
۲۲	۴۲/۷۵۹	۲۴۰۲	Tetracosane	۱/۶۶
۲۳	۴۳/۶۱۹	۲۴۵۷	DehydroAbietic acid	۱/۱۷
۲۴	۴۵/۴۸۹	۲۵۷۷	Docosanoic acid	۳/۳۰
۲۵	۵۰/۸۶۳	۲۸۳۲	Squalene	۱/۱۷

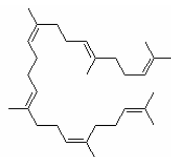
این دسته از ترکیبات عمدتاً غیرقطبی و شامل ترکیبات آلی آلکان‌ها و اسیدهای چرب بوده که در آب نامحلول هستند. این ترکیبات با توجه به نوع مصرف چوب می-

توانند اثرهای منفی یا مثبتی روی کاربردهای صنعتی چوب داشته باشند. اسیدهای چرب به‌عنوان قارچ‌کش‌های کشاورزی دارای فعالیت ضد قارچی در برابر

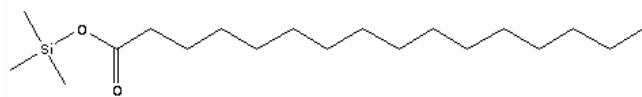
بحث

در این تحقیق، از ترکیب‌های شناسایی شده چوب درون افاقیا بخشی جزء اسیدهای چرب اشباع شده، بخشی جزء اسیدهای چرب اشباع نشده، بخشی جزء آلکان‌های سبک و سنگین و بخشی هم جزء هیدروکربن‌های روغنی (اسکوالن) (Satoh, 2003) هستند. در مجموع ۲۵ ترکیب در چوب درون این گونه شناسایی شده است.

عمده‌ترین ترکیب شناسایی شده، هگزا دکانوییک اسید، به صورت مشتق تری متیل سایلایل استر به دلیل استفاده از BSTFA، از دسته اسیدهای چرب اشباع شده بوده که به راحتی در حلال‌های غیرقطبی قابل حل می‌باشد.



Squalene



Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester

شکل ۱- ساختار اسکوالن و هگزا دکانوییک اسید شناسایی شده در چوب درون گونه افاقیا

دانشمندان نشان داده است که حلال‌های غیرقطبی فقط مواد استخراجی موجود در حفره سلولی را خارج می‌سازند (آجونگ و بریسی^۱، ۱۹۹۸) و این مواد شامل اسیدهای چرب با زنجیر طویل، چربی‌ها، رزین‌ها، موم‌ها، ترپن‌ها و فیتوسترول‌ها می‌باشند (Anon, 1999)؛ Laks, (1991).

آسکومیست‌ها، دوتیرومسیست‌ها و بازیدیومیست‌ها می‌باشند (Clausen and Green, 2009).

آلکان‌ها درصد زیادی از کل ترکیبات غیرقطبی محلول در هگزان را در چوب درون افاقیا شامل می‌شوند. فراوانترین این ترکیب‌ها شامل آلکان‌های سبک تا نسبتاً سنگین هستند. مهم‌ترین این ترکیب‌ها شامل دودکان (۱/۳۹ درصد)، تترادکان (۶/۸۸ درصد)، پنتادکان (۰/۶۶)، هگزا دکان (۶/۱۵)، هپتادکان (۱/۹۳)، نونادکان (۳/۱۶) و اکتادکان (۴/۲۶) بود.

به‌طور کلی در حدود ۸۲/۳۲ درصد از ترکیب‌های شیمیایی موجود در مواد استخراجی افاقیا مورد شناسایی قرار گرفت.

اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در چوب درون افاقیا، به ترتیب شامل هگزا دکانوییک اسید، تری متیل سایلایل استر (۱۳/۳۹ درصد)، ۹، ۱۲-اکتادکانوییک اسید (Z,Z) - (۱۰/۱۰ درصد) هستند.

بیشتر ترکیب‌های به دست آمده جزء مواد استخراجی چربی دوست (لیپوفیلک)^۱ و ترکیب‌های غیرقطبی بوده، که به نظر می‌رسد توسط حلال غیرقطبی هگزان از درون حفرات سلولی چوب خارج شده باشند. مطالعات قبلی

منابع مورد استفاده

- Combaut, G. 1986. GC-MS on plant sterol analysis, *Gas chromatography/Mass Spectrometry*, H.F. Linskens and J.F. Jackson, eds., Springer-Verlag, Berlin.
- Duke, J.A. 2000. Dr. Duke's phytochemical and ethnobotanical databases, [Online] Available at (<http://www.ars-grin.gov/duke/>), (posted 10 March 1998).
- Ferreira, C.S.R., Pinto, P.C.R., Santiago, A.S., Silvestre, A.J.D., Evtuguin, D.V., and Neto, C.P. 2006. Comparative study of lipophilic extractives of hardwoods and corresponding ECF bleached kraft pulps, *BioResources* 1 (1): 3-17.
- Goad, J.L. 1991. In: Charlewood BV, Banthorpe DV, editors. *Methods in plant biochemistry*, Vol. 7. London: Academic Press, p. 369-434.
- Hillis, W.E. 1970. Distribution, properties and formation of some wood extractives, *Wood Sci. Technol.* 5: 272-289.
- Hillis, W.E. 1970. Heartwood and tree exudates, Springer-Verlog, Berlin, Germany. 26 pp.
- Julian, D. and Konig, W.A. 1988. *The Atlas of spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, E.B. Verlag, Harburg.
- Kovats, E. 1958. Characterization of organic compounds by gas chromatography, Part 1. Retention, indices of aliphatic halides, alcohols, aldehydes, and ketones, *Helv. Chim. Acta* 41: 1915-1932.
- Kensuke, N., and Miyake, Y. 1987. Phenolic compounds from the heartwood of European oak and barandy, *Mokuzai Gakkaishi* 33: 408-415
- Laks, P.E. 1991. The chemistry of wood bark, Pages 257-330 in D. N.-S. Hon and N. Shiraishi, eds. *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Decker Inc., New York and Basel.
- Lutomski, K., and Surminski, J. 1965. The effect of the substances causing the luminescence of *Robinia pseudoacacia* wood on its natural durability. *For. Abst.* 26 (3): 470.
- Meszaros, E., Jakab, E., and Varhegyi, G. 2006. "TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79: 61-70.
- Moreau, R.A., Powell, M.j., and Hicks, K.B. 1996. *J. Agri. Food Chem.* 44 (21): 49-54.
- Moreau, R.A., Whitaker, B.D., and Hicks, K.B. 2002. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses, *Progress in Lipid Research* 41: 457-500.
- Panshin, A.J., and De Zeeuw, C. 1980. Text book of wood technology, Vol. I. 3rd ed., McGraw-Hill Co., New York, NY 643 pp.
- پارسا پژوه، د.، ۱۳۶۸. جزوه حفاظت چوب. انتشارات دانشگاه تهران، تهران، صفحه ۱۳۶.
- حسینی هاشمی، س.خ. پارسا پژوه، د. خادمی اسلام، ح. میرشکرایی، س.ا. و حمصی، س.ا.، ۱۳۸۵. شناسایی ترکیب‌های شیمیایی موجود در مواد استخراجی چوب درون گردو شمال ایران به روش کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی، مجله علمی- پژوهشی علوم کشاورزی، سال دوازدهم، شماره (۴): صفحات ۹۴۷-۹۳۹.
- خضری، ل. و میرشکرایی، س.ا.، ۱۳۸۴. جداسازی و شناسایی ترکیب‌های لیپوفیلیک موجود در عصاره چوب و پوست راش با استفاده از فنون کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی، دانشگاه پیام نور، صفحه ۱.
- شوستروم، ا.، ۱۹۹۳. مبانی و کاربردهای شیمی چوب، ترجمه میرشکرایی، س.ا. مرکز نشر دانشگاهی، تهران، صفحه ۱۰۲.
- شوستروم، ا. و آلن، ر.، ۱۹۹۹. روش‌های تجزیه در شیمی چوب، ترجمه میرشکرایی، س.ا. و صادقی فر، ح.، دانشگاه پیام نور، تهران، صفحات ۱۳۴-۱۳۲.
- Adams, R.P. 1995. Identification of Essential oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, 1st Edn., Allured Publishing Co., Illinois, USA., ISBN, 0-931710-42-1.
- Adams, R.P. 2001. Identification of Essential oils Components by Gas Chromatography Quadrupole Mass Spectrometry, 1st Edn., Allured Publishing Co., Illinois, USA., ISBN, 0-931710-42-1.
- Ajuong, E-M.A., and Breese, C.M. 1998. The role of extractives on short term creep in compression parallel to grain of Pai wood (*Azelia Africana* Smith). *Wood Fiber Sci.* 29 (2): 161-170.
- Anon, 1999. American Wood Handbook, Wood as an engineering material, Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Forest Prod. Lab. USDA Forest Serv. Madison, WI. 436 pp.
- Artaud, J., Iatrides, M-C., and Gaydou, E.M. 1984. Co-occurrence of Δ^5 - and Δ^7 - sterols in two *Gleditsia* species, A reassessment of the sterol composition in oils rich in Δ^7 sterols, *Phytochem.* 23 (10): 2303-2306.
- Clausen, C. A, and Green, F. 2009. New approaches to wood protection. Wood and Fiber Product Seminar, VTT and USDA Joint Activity.

- 18, Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 67 pp.
- Rudman, P. 1963. The causes of natural durability in timber, part XI. Some test on the fungi toxicity of wood extractives and relate compounds, *Holzforschung* 17 (2): 54-57.
- Sadeghifar, H., Sheikhi, A., Khalilzadeh, M. A., and Ebadi, A. G. 2011. Heartwood Extractives of Iranian *Morus alba* Wood. *J. Chem. Soc. Pak.*, Vol. 33, No. 1.
- Sato, M., Kuroda, Y., Yoshida, H., Behney, K. M., Mizutani, A., and Akaogi, J., et al. 2003. Induction of lupus-related auto-antibodies by adjuvant, *J Autoimmun* 21: 1-9.
- Thevenon, M-F., Roussel, C., and Haluk, J-P. 2001. Possible durability transfer from durable to non-durable wood species, the study case of teak wood, The International Research Group on Wood Preservation, *IRG/WP* 01-10392.
- Wang, J., Li, J., Li, S., Freitag, C., and Morrell, J.J. 2011. Antifungal activity of *Cunninghamia lanceolata* heartwood extractives, *BioResources*, 6 (1): 606-614.
- Xiao, B., sun, X.F., and sun, R.C. 2001. Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw chemical composition, *Journal of wood chemistry and technology*, 21: 397-411.
- Peitarinen, S., Willför, S., and Holmbom, B. 2003. Wood resin in *Acacia Mangium* and *Acacia crassicaarpa* wood and knots, *Appita J.* 57 (2): 146-150.
- Sefidkon, F., Agha-Vali Jamaat, A., Alinia Rudsari, M., and Jimand K. 2004. Extraction, separation, and identification of flavonoides (Quercetine and Robinine) from *Robinia pseudoacacia* L., [Online] Available at ([http:// www.SID.ir](http://www.SID.ir)), *Iranian Journal of Medicinal and Aromatic Plants Research* 20 (1): 19-38.
- Smith, A.L., Campbell, C.L., Diwakar, M.P., Hanover, J.W., and Miller, R.O. 1989. Extracts from black locust as wood preservatives: a comparison of the methanol extract with pentachlorophenol and chromated copper arsenate, *Holzforschung* 43: 293-296.
- Rencoret, J., Gutierrez, A. and del Rio, J. C. 2007. Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species. *Holzforschung* 61, 165-174.
- Roux, D.G., and Paulus, E. 1962. Condensed tannins, 13. Interrelationships of flavonoid components from the heartwood of *Robinia pseudoacacia*, *Biochem. J.* 82: 324-330.
- Rowe, J.W., and Conner, A.H. 1979. Extractives in eastern hardwoods: A review, Gen. Tech. Rep. FPL-

Identification of chemical compounds in hexane extractives of black locust heartwood by GC/MS method

Hosseinihashemi, S.K.^{1*}, Bagheri, A.², Safdari, V.³ and Sadeghifar, H.⁴

1*- Corresponding Author, Assistant professor, Department of Wood Science and Paper Technology, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran. Email: hashemi@kiaiu.ac.ir

2-M.Sc., Department of Wood Science and Paper Technology, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

3- Associate professor, Department of Wood Science and Paper Technology, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

3- Assistant professor, Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.

Received: June, 2011

Accepted: June, 2012

Abstract

Black locust wood is durable against microorganisms. The species is planted as a nitrogen fixing specie in many arid and semiarid areas of Iran. Extraction procedures included soaking wood samples in hexane solvent for 15 days were applied. Average percentage of black locust heartwood extractives was determined as 8.4 percent. Identification of chemical compounds in the extractives was performed on a GC/MS device. Generally, 25 compounds were identified with different percentage in heartwood. The most abundant compound within the hexane heartwood extract of black locust samples was hexadecanoic acid as a trimethylsilyl ester, amounting to 13.39% saturated fatty acids group. The most important identified unsaturated fatty acids in the heartwood of the species 9, 12-octadecadienoic acid (Z, Z) - (10.10%). Tetradecane (6.88%) and hexadecane (6.15%) were the most important identified alkenes in the heartwood of the species. Also squalene as pure and mineral hydrocarbon oil was identified amounting to 1.17%. Squalene Vaccine manufacturers has proved that the squalene is effective against virus diseases of animals

Key words: Black locust, hexane extracts, chemical compounds, hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester, 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-, alkanes, squalene