

بررسی ترکیبهای شیمیایی اسانس رازک

محمد باقر رضایی^(۱)

چکیده

گیاه رازک *Humulus lupulus* از منطقه خودآفرین در حاشیه رود ارس جمع آوری و خشک گردید و از روش کلونجر جهت اسانسگیری استفاده شد. پس از تعیین میزان اسانس، ترکیبهای موجود در آن توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) و دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در این تحقیق از ۱۰۰ گرم گل خشک ۰/۰۳ درصد اسانس (با محاسبه رطوبت) استخراج گردید.

در این اسانس ۲۵ ترکیب که غلظتی بالاتر از یک درصد داشته و مجموعاً ۸۳/۵۸ درصد از کل اسانس را تشکیل می دادند مورد شناسایی قرار گرفتند. چهار ترکیب عمده در این گونه به ترتیب عبارتند از α -Bisabolene (۲۰/۵۵ درصد)، Caryophyllene (۱۷/۸۸ درصد)، Cuminyl aldehyde (۶/۳۶ درصد) و Carvone oxide (۶/۱۸ درصد) که ۵۰/۹۷ درصد از کل اسانس را شامل می شوند. در ضمن پیشنهاد می شود از این روش جهت استخراج اسانس استفاده گردد.

مقدمه

تاکنون گونه‌های گیاهی بسیاری از جمله دارویی، معطر و زینتی در کشور توسط همکاران گیاه‌شناس و گیاه‌شناسان خارجی مورد شناسایی قرار گرفته است. در این جا از میان گروه‌های گیاهی معرفی شده، به گروه گیاهان معطر می‌پردازیم. یکی از این گونه‌ها گیاه رازک است. عصاره گیاه که از نظر اقتصادی دارای اهمیت خاصی است شامل ترکیبهای متفاوت مهمی می‌باشد (۱). رازک بومی اروپا، آسیا و امریکا است. کشورهای مختلف این گیاه را به طور وسیعی زیر کشت دارند. دانشمندان از جمله Katake (۲) و Naya (۱۹۷۱) ترکیبهای موجود در گونه‌های مختلف رازک را به دو گروه تقسیم کرده‌اند. گروه اول گونه‌هایی هستند که بیشترین میزان ترکیبی به نام Myrcene و گروه دوم بیشترین میزان ترکیبی به نام Humulene را دارا می‌باشند (۳).

در صنایع نوشابه‌سازی (آبجو) از عصاره گونه‌های مختلف *Mittelfruh*, *Spalt*, *Hallerbauer* که عطر بخصوصی (ترکیب Humulene) دارد استفاده فراوانی می‌نمایند. از این رو مدیریت شرکتهای تولید کننده آبجو سطح زیادی از مزارع خود را زیر کشت گونه‌های مذکور برده‌اند. طی آزمایشاتی مقایسه ترکیبهای اسانس گیاه رازک و آبجو ساخت کارخانجات آلمان توسط *Drawent* و *Tressl* (۴) (۱۹۷۲) صورت پذیرفته است. اکثر ترکیبها را مورد تأیید قرار داده‌اند. تراوش عطر تند، یکی از خصوصیات مهمی است که اسانس و یا عصاره رازک در خود دارد. تا آنجا که مقدار یک بیلینیوم آن را به راحتی می‌توان حس کرد. همچنین توسط *Tressl and Friese 1978* آبجو آلمان و اسانس رازک با دستگاه GC-MS مورد تجزیه قرار گرفته و حدوداً ۳۰ الی ۴۰ ترکیب مشترک مشاهده شده است (۵-۶) از روشهای استخراج اسانس می‌توان روش تقطیر با بخار آب، حلال و کربن دی‌اکسید را نام برد. که در این روشها حرارت یکی از عوامل مهم در زمان استخراج است (۶). جهت شناسایی ترکیبهای عصاره گیاه از دستگاههای H.NMR, HPLC (۸) و جهت شناسایی ترکیبهای فرار از دستگاههای GC-MS و GC

استفاده شده است (۹).

گیاهشناسی

گیاه رازک از خانواده Cannabaceae است. این جنس در ایران یک گونه علفی دارد. ریزم گیاه خزننده و ساقه آن بالارونده است. رازک گیاهی دوپایه به صورت بوته و درخته می باشد. گل‌های ماده به شکل مخروط که هریک دارای فلسهایی با گلبرگ سفید است. گل‌های نر به صورت خوشه از بغل برگها روئیده و به طرف پائین آویزان هستند. برگها کامل و برگچه‌هایی در کنار آنها دیده می‌شوند. کل سطح برگ و ساقه‌های گیاه را پرزهایی زیر پوشانده است. گیاه رازک به صورت خودرو و در حواشی جنگلها و کنار رودخانه‌ها (بیشتر مناطق شمالی کشور) می‌روید.

نمونه برداری از میوه بر حسب منطقه متفاوت می‌باشد. از آنجا که گلها در فصل تابستان باز می‌شوند اوائل پائیز نیز آماده برداشت می‌باشند. از کشورهای که این گیاه را به صورت وسیعی زیر کشت دارند می‌توان انگلستان، آلمان، فرانسه، روسیه، آمریکا (کالیفرنیا) را نام برد.

خواص دارویی

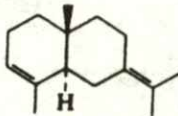
از زمانهای بسیار دور پزشکان بیشتر کشورها از جمله چین، روم و یونان برای رفع ناراحتی‌های معده و روده‌ای از عصاره گیاه رازک استفاده می‌کردند. مدت زمان استفاده از عصاره گیاه به عنوان نوشابه به قرون وسطی برمی‌گردد. محققین در قرن یازدهم به خواص دارویی عصاره رازک که به عنوان تقویت کننده معده و صاف کننده خون و مسهل توسط مردم به کار می‌رفت پی بردند. ترکیب لوپولین موجود در عصاره رازک در تسکین جسم و روان بسیار مؤثر است. در قرن نوزدهم حکما عصاره گیاه را به عنوان داروی مسکن و خواب‌آور توصیه می‌نمودند. در این رابطه ذکر گردیده که جرج سوم شاه

بریتانیا، بالمش خود را از گل‌های رازک پر می‌کرده تا به خواب خوش فرورود. مصرف بیش از حد، از گیاه باعث کاهش قدرت شهوت نیز می‌شود. البته زمانهای گذشته بیشتر کشورهای اروپایی و امریکا به طور وسیع از گیاهان در درمان بیماریها استفاده نمی‌کردند، ولی هم‌اکنون با پیشرفت علم و دستیابی به تکنولوژی جدید جهت استخراج مواد از گیاهان، عصاره‌گیری به صورت دقیق‌تری صورت می‌گیرد از این رو استفاده از مواد طبیعی در تهیه داروهای مختلف گیاهی در بین عموم مردم رواج پیدا کرده است یکی از گونه‌های مهم را می‌توان رازک نام برد که هم‌اکنون برداشت محصول آن در این کشورها به دهها تن می‌رسد همانطور که از عصاره و اسانس گیاه رازک در صنایع مختلف استفاده فراوانی می‌شود الیاف گیاه نیز در تهیه پارچه‌های زیر، طناب و لیف به کار می‌رود.

ترکیبهای شیمیایی

روش استخراج اسانس و یا عصاره از اندامهای گیاه رازک متفاوت است در روش اول پس از خشک کردن اندام گیاه در سایه، استخراج صورت می‌گیرد. در صورتی که در روش دوم استخراج پس از اشباع کردن گیاه در دود سولفور است که این عمل باعث پایداری بیشتر ترکیب در گیاه می‌شود. از این رو استخراج اسانس رازک توسط دستگاه کلونجر، و تجزیه توسط دستگاه GC بیش از یکصد ترکیب را ارائه داده است که عمده‌ترین آنها شامل *monoterpenes*، *Sesquiterpenes*، *Esters* می‌باشند از خصوصیاتی که بعضی از این ترکیبها دارا می‌باشند ترکیبهای تلخ در گیاه هستند که عبارتند از α -acids (Humulone)، β -acids (Hupulone) که میزان آنها به نسبت گونه و روش استخراج متغیر است. طبق گزارشات ارائه شده میزان اسانس در گیاه را ۱ تا ۰/۳ درصد ذکر کرده‌اند که حدوداً ۱۰ درصد آنرا، رزین تشکیل می‌دهد. رزین شامل ترکیبهای مهمی از جمله *S-methyl thio-2-methyl butano*، *2,3,4-Triapentane*

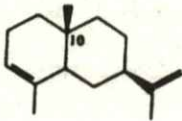
گونه‌ها نیز وجود دارد. عطری که از اسانس رازک به مشام می‌رسد بسیار مشابه اسانس سنبل‌الطیب است. به طور کلی عمده‌ترین موادی که در اندامهای گیاه موجود می‌باشد را می‌توان، اسانسها (روغن‌های فرار)، فلاونوئیدها، تاننهای پلی فنولیک، مواد استروژن^(۱) و آسپاراژن^(۲) نام برد. خصوصیات بعضی از ترکیبهای ترپنوئیدی استخراج شده از گیاه رازک به شرح زیر است.



۱- 3,7(11)-Selinadiene، این ترکیب به فرمول ملکولی

$C_{15}H_{24}$ و جرم ملکولی ۲۰۴/۳۵۵ از محلولی روغنی شکل استخراج شده است.

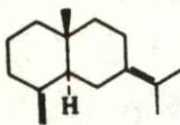
(منابع ۱۰، ۱۱، ۱۲)



۲- 3,11-Selinadiene، این ترکیب به فرمول ملکولی

$C_{15}H_{24}$ و جرم ملکولی ۲۰۴/۳۵۵ که به نام α -Selinene نیز نامیده می‌شود با نقطه جوش ۲۶۸ تا ۲۷۲ درجه سانتیگراد از این گیاه استخراج شده است.

(منابع ۱۳، ۱۴، ۱۵)



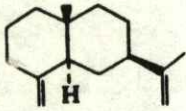
۳- 4(15),7(11)-Selinadiene، این ترکیب به فرمول

ملکولی $C_{15}H_{24}$ و جرم ملکولی ۲۰۴/۳۵۵ از اسانس گیاه استخراج شده است.

(منابع ۱۶، ۱۷، ۱۸)

۱- Oestrogenic substances یکی از هورمونهای جنسی تخمدان به فرمول $C_{18}H_{22}O_2$ که از ادرار و خون زن باردار گرفته می‌شود.

۲- Asparagin، اسیدآمینة متبلوری به فرمول $C_4H_8N_2O_3$ که در بیشتر گیاهان یافت می‌شود.

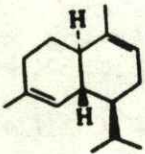
(5 α ,7 β ,10 β)-form

۴ - 4(15),11-Selinadiene این ترکیب به فرمول ملکولی

C₁₅H₂₄ و جرم ملکولی ۲۰۴/۳۵۵، که به نام β -Selinene

نیز نامیده می شود به شکل (5 α -7 β -10 β) با نقطه جوش ۱۲۱ تا ۱۲۲ درجه سانتیگراد از اسانس گیاه استخراج شده است.

(منابع ۱۹، ۲۰، ۲۱)

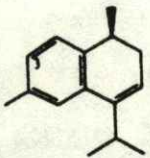


۵ - 4,9-Cadinadiene این ترکیب به فرمول ملکولی

C₁₅H₂₄ و جرم ملکولی ۲۰۴/۳۵۵، که به نام α -Cadinene

نیز نامیده می شود از اسانس گیاه استخراج شده است.

(منابع ۲۲، ۲۳)

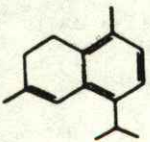


۶ - 9,10-Silydrocadiene این ترکیب به فرمول ملکولی

C₁₅H₂₀ و جرم ملکولی ۲۰۰/۳۲۳، که به نام

γ -Calacorene نیز نامیده می شود از اسانس گیاه استخراج شده است.

(منابع ۲۴، ۲۵)

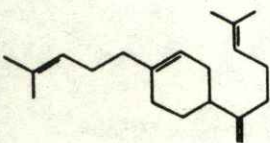


۷ - α -Corocalene این ترکیب به فرمول ملکولی

C₁₅H₂₀ و جرم ملکولی ۲۰۰/۳۲۳، از اسانس گیاه

استخراج شده است.

منبع (۲۲)

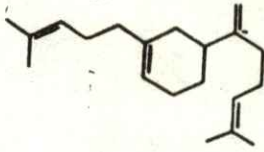


۸ - α -Camphoene این ترکیب به فرمول ملکولی

C₂₀H₃₂ و جرم ملکولی ۲۷۲/۴۷۳، که به نام Dimyrcene

نیز نامیده می شود با نقطه جوش ۱۱۰ درجه سانتیگراد از گیاه رازک استخراج گردیده است.

(منابع ۲۶، ۲۷)



۹- Metacamphorene، این ترکیب به فرمول ملکولی $C_{20}H_{32}$ و جرم ملکولی ۲۷۲/۴۷۳ که به نام m-Camphorene نیز نامیده می شود از اسانس گیاه استخراج شده است.

(منبع ۲۶).

مواد و روشها

جمع آوری و خشک کردن

گونه مورد آزمایش *Humulus lupulus* از استان آذربایجان شرقی، منطقه خودآفرین، حاشیه رود ارس، ارتفاع ۳۷۰ متر در اواخر مردادماه سال ۱۳۷۷ توسط کارشناسان مرکز منابع طبیعی استان جمع آوری گردیده است. اندام مورد نظر (گل) در حرارت معمول و در سایه خشک شد.

روش استخراج اسانس

پس از برداشت مقدار ۱۰۰ گرم گل خشک، استخراج اسانس به روش کلونجر (تقطیر با آب) صورت پذیرفته است. مدت زمان اسانس گیری ۴ ساعت و میزان اسانس ۰/۰۳ درصد (بر حسب ماده خشک) است.

شناسایی ترکیبها توسط دستگاههای تجزیه

۱- کروماتوگرافی گازی: دستگاه کروماتوگراف گازی مدل GC-9A Shimadzu مجهز به دکتور FID (یونیزاسیون توسط شعله هیدروژن) و داده پرداز Chromatopac C-R3A، ستون غیرقطبی DB-1 (Dimethyl siloxiane 100%Methyl)

به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلیمتر و ضخامت لایه فاز ساکن برابر ۰/۲۵ میکرون است.

برنامه ریزی دمائی:

برنامه ریزی دمائی برای ستون DB-1 در دو مرحله صورت پذیرفته است. مرحله اول، دما از ۷۰ درجه سانتیگراد تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش دمای ۱/۵ درجه سانتیگراد در دقیقه انجام شد. مرحله دوم، دما از ۱۰۰ درجه سانتیگراد تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش دمای ۲ درجه سانتیگراد در دقیقه انجام گردید. گاز حامل هلیوم و فشار آن در ابتدای ستون برابر ۲/۵ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع، نسبت شکافت دستگاه به نسبت میزان رقیق شدن نمونه اسانس (۱:۱۰۰) دمای قسمت تزریق ۲۲۰ درجه سانتیگراد و دمای آشکارساز ۲۵۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردید.

۲- گاز کروماتوگراف کوپل شده با دستگاه طیف سنج جرمی: دستگاه گاز کروماتوگراف مدل Varian 3400 متصل شده به دستگاه طیف سنج جرمی Varian (Saturn II)، ستون DB-1 به طول ۶۰ متر، قطر ۲۵۰ میکرومتر، ضخامت لایه فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر، فشار گاز سرستون ۳۵Psi انرژی یونیزاسیون معادل ۷۰ الکترون ولت است.

برنامه ریزی حرارتی GC طیف سنج جرمی

درجه حرارت بین ۴۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش ۴ درجه سانتیگراد در دقیقه، دمای محفظه تزریق ۲۶۰ درجه سانتیگراد و دمای مسیر هدایت نمونه ۲۷۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردید.

شناسایی طیفها با استفاده از کروماتوگرامهای بدست آمده از GC روی ستون DB-1 به کمک شاخصهای بازداری کوتاهس و مقایسه آنها با شاخصهای بازداری استاندارد، در منابع موجود انجام گردید. طیفهای جرمی در مقایسه با طیف جرمی

ترکیبهای استاندارد موجود (ترینوئیدها) در کامپیوتر دستگاه GC-MS نیز تأیید شدند. محاسبات کمی (تعیین درصد هر ترکیب) به کمک داده پرداز Chromatopac C-R3A به روش نرمال کردن سطح و نادیده گرفتن ضرایب پاسخ مربوط به ترکیبات انجام شده است.

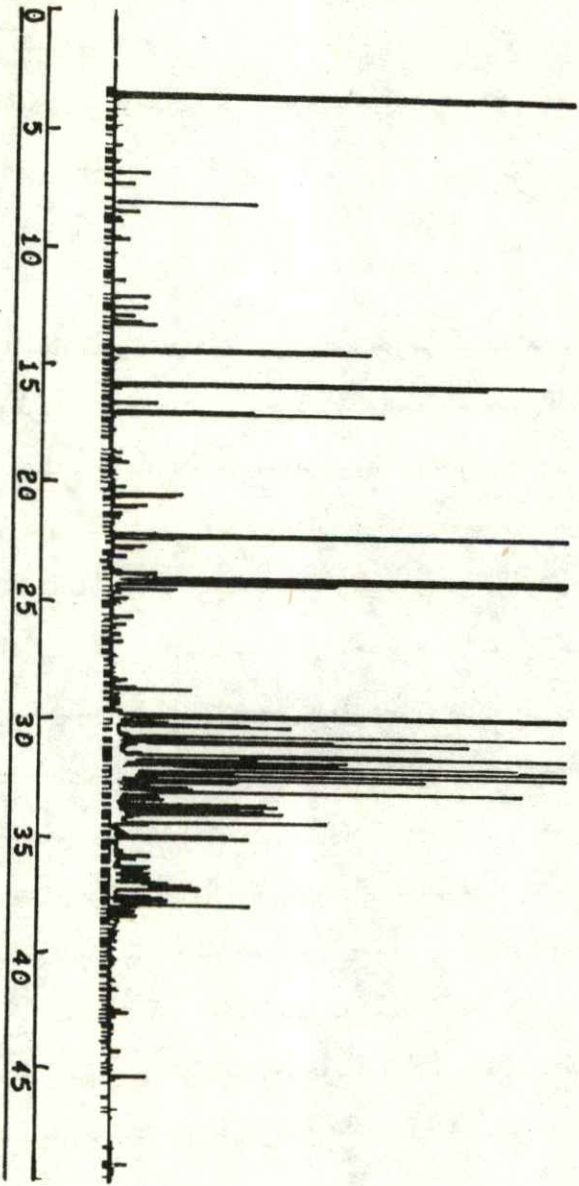
بحث و نتایج

با توجه به قدمت بسیار زیاد مصرف گیاهان دارویی به خصوص گیاهان معطر جهت استخراج مواد طبیعی (معطر) از آنها که در ایران وجود داشته است، همچنین قابلیتی که استانهای ما جهت کشت اینگونه گیاهان دارا می باشند. با بررسی هایی که روی اثرات مثبت مصرف اینگونه داروهای گیاهی نسبت به داروهای شیمیایی تاکنون بدست آمده است، باعث گردیده تا تحقیقات روی این زمینه به طور وسیعتری در مراکز تحقیقاتی جهان، برای یافتن روشهای بهتر شروع گردد. بنابراین ادامه تحقیقات در زمینه های مختلف از جمله جمع آوری گیاهان دارویی، بررسی مواد مؤثره و اجرای روشهای اصلاحی کشت گونه های مهم جهت افزایش میزان مواد مؤثره مهم دارویی در گیاهان، باعث می شود تا از برداشت بی رویه گیاهان دارویی از طبیعت جلوگیری به عمل آورند این امر خود (کشت و استخراج مواد مؤثره) باعث اشتغال زایی در مناطق مختلف کشور، ضمن تکثیر گونه های مهم و افزایش مواد اولیه جهت صنایع مختلف می شود.

در این تحقیق استخراج اسانس از گیاه رازک توسط دستگاه کلونجر صورت گرفته است پس از استخراج اسانس و بررسی ترکیبهای موجود در آن توسط دستگاه GC، (شکل ۱) تعداد ۲۵ ترکیب مورد شناسایی قرار گرفته است (جدول ۱) عمده ترین ترکیبهای موجود عبارتند از:

α -Bisabolene و β -Caryophyllene و Cuminyaldehyde و Carvone oxide که

به ترتیب ۲۰/۵۵، ۱۷/۸۸، ۶/۳۶ و ۶/۱۸ درصد از کل را دارا می باشند.



شکل ۱- کروماتوگرام اسانس رازک، *Humulus lupulus L.* بر روی ستون DB-1

جدول ۱- شناسایی ترکیبات گیاه رازک پس از بررسی طیف‌ها توسط GC و GC/MS

ردیف	نام ترکیب	%	Kovats
۱	P-Cymene	1.07	1014
۲	γ -Terpinene	1.82	1052
۳	α -Terpinolene	1.15	1085
۴	Cuminyaldehyde	6.36	1219
۵	Carvone oxide	6.18	1265
۶	α -Terpinene-7-al	4.46	1270
۷	Caryophyllene	17.88	1428
۸	(Z)-Trans- α -Bergamotene	0.97	1438
۹	Cis- β -Farnesene	2.66	1451
۱۰	α -Humulene	1.80	1458
۱۱	β -Selinene	2.57	1476
۱۲	Germacrene D	1.00	1477
۱۳	4(15), 7(11)-Selinadiene	1.61	1483
۱۴	α -Bisabolene	20.55	1493
۱۵	γ -Cadinene	3.08	1499
۱۶	β -Bisabolene	1.76	1506
۱۷	δ -Cadinene	0.59	1514
۱۸	α -Cadinene	2.28	1521
۱۹	γ -Calacorene	1.01	1538
۲۰	Spathulenol	0.97	1548
۲۱	γ -Elemene	1.36	1562
۲۲	Caryophyllene oxide	0.75	1582
۲۳	α -Cadinol	0.50	1650
۲۴	Cadalene	0.48	1653
۲۵	α -Bisabolol	0.72	1676

منابع

- 1- Buttery, R. G. (1965), J. chromatogr., 18, 399/
- 2- Naya, Y. and Kotake, M., (1971), Bull. chem. Soc. Jpane, 45, 2887.
- 3- Naya, Y., and kotake, M., (1972), Bull. chem. Soc. Jpane, 45 2887.
- 4- Drawent, F., Tressl, R., Tech. Q., (1972) Master Brew Assoc. Am. 9, 72.
- 5- Tressl, R., and friese, L., (1978), Lebensm unters, forsch, (In Press)
- 6- Tressl, R., and Friese, L., (1976), International Frem symposium Berlin, P381.
- 7- Langeza, C. R. et al, (1990), Planta Med. vol. 56, P593.
- 8- Verhagen, L. C., (1988 in: Modern methods of plant Analysis - Beer analysis, Vol. 7, pp. 67-84 springer vorlag Berlin.
- 9- Katsiolis, S. T. et al, (1990), Flavour - Fragr. J., 5, 97-109.
- 10- Buttery, R. G. et al, chem. Ind. (London), 1966, 1225 (isol, Stract)
- 11- Brown, E. D. et al, J. chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, 2326.
- 12- Lee, S-J. et al, J. chem. Soc., chem. commun., 1988, 1188.
- 13- Caine, D. et al, J. org. chem., 1988, 53, 4124
- 14- Naya, y. et al, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3047.
- 15- Maurer, B. et al, Helv. Chim. Acta, 1977, 60, 2177.
- 16- Posner, G. H. et al, Tetrahedron Lett., 1975, 1373.
- 17- Andersen, N. H. et al, Tetrahedron Lett., 1970, 1759.
- 18- Buttery, R. G. et al, chem., Ind. (London), 1966, 1225.
- 19- Wijnberg, J. B. P. A. et al, J. org. chem., 1983, 48, 4380.
- 20- Govindachari, T. R. et al, Indian J. chim., Sect. B, 1973, 11, 971.
- 21- Trivedi, B. et al, Collect. Czech. Chem. Commun., 1964, 29, 1675.

- 22- Naya, Y. et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1969, 42, 1468.
- 23- Vig, O. P. et al, Indian J. chem., Sect. B, 1982, 21, 145.
- 24- Adachi, K. et al, Bull. Chem. soc. Jpn., 1983, 56, 651.
- 25- Bowden, B. F. et al, Aust. J. Chem., 1986. 39, 103.
- 26- Lammens, H. et al, Bull. Soc. chem. Belg., 1968, 77, 497.
- 27- Vig, O. P. et al, J. Indian chem. Soc., 1986, 63, 507.

**Chemical compositional of the essential oil
from *Humulus lupulus***

Mohammad Bager Rezaee

*Academic member of Research Institute of Forests & Rangelands,
Medicinal Plants Department*

Abstract

Studies of the chemical composition of essential oil of Hops More than two hundred constituents in hops (*Humulus lupulus*) have been characterized and quantified by means of distillation- extraction, capillary gas chromatography and chromatography-Mass spectrometry.

Various cultivars of hop, are used in the brewing process to impart a bitter taste and hop flavour, as well as a characteristic aroma to beer.

In addition, the most important volatile components identified were α -Bisabolene (20.55%), Caryophyllene (17.88%) Cuminyaldehyde (6.36%), Carvone oxide (6.18%) and α -Humulene (1.80%) are known as constituents in beer.