مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (38) العدد (4) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (38) No. (4) 2016

تحديد المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من نبات القبّار الشوكي السوري باستخدام تقنية GC–MS

الدكتور حسن البودي*

الدكتورة بشرى نعمة*

هادي عقل خضيره**

(تاريخ الإيداع 11 / 5 / 2016. قُبِل للنشر في 15 / 8 /2016)

□ ملخّص □

نظراً لأهمية نبات القبّار الشوكي من الناحية الاقتصادية والطبية، ولانتشاره الواسع في البيئة السورية، فقد شكل ذلك أساساً للقيام بدراسة أولية للمكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من هذا النبات.تم استخلاص الزيت العطري وتنقيته، ومن ثم درست مكوناته الأساسية باستخدام جهاز التفريق اللوني الغازي الكتلوي (الكروماتوغرافيا الغازية الكتلوية GC–Mass spectrometry).واستخلص الزيت العطري بطريقة الجرف بالبخار (التقطير البخاري) باستخدام جهاز كليفنجر وبطريقة النقع باستخدام الهكسان كمذيب. وتم التعرف على 37 مكوناً من مكوناته التي شكلت حوالي 98.9% من المجموع الكلي للزيت العطري.وكانت المكونات الرئيسية للزيت العطري في حالة الجرف بالبخار هي:

Palmitic acid (21.12%), Hexatriacontane (15.87%), n-Heneicosane (10.96%), Pentatriacontane (9.92%), Hexahydrofarnesyl acetone (8.51%).

أما المكونات الرئيسية للزيت العطري المستخلص بالمذيب (الهكسان) كانت كالتالي:

Isobornyl acrylate (66.89%), 2-Azido-2,3,3-trimethylbutane (6.09%), Ethanolamine (5.41%).

الكلمات المفتاحية: الفصيلة القبّارية، القبّار الشوكي، الزيت العطري،الكروماتوغرافياGC/MS.

* **استاذ مساعد – قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.**

** **طالب دراسات عليا (ماجستير)– قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (38) العدد (4) 2016
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (38) No. (4) 2016

Determination of the Main components of the Essential Oil extracted from Syrian Capparisspinosa L. plant using GC-MS

Dr. Hasan Al boudi*
Dr. Boushra. Nouma*
HadiAqelKhdera**

(Received 11 / 5 / 2016. Accepted 15 / 8 /2016)

□ ABSTRACT □

Due to the economical and medical importance of the Capparisspinosa plant and the wide distribution of this plant in the Syria environment, it was thought that a study of the composition of Essential Oil extracted from this plant.

The Capparisspinosa Essential Oil was extracted and purified components wher studied by GC-Mass spectrometry.

The Oil was obtained by steam distillation (Clevegerexractor) and by solvent n-Hexane. Components have been found which was about (98.9 %) from the total of essential oil.

The major components were determined by steam distillation which were the following:Palmitic acid (21.12%), Hexatriacontane (15.87%), n-Heneicosane (10.96%), Pentatriacontane (9.92%), Hexahydrofarnesyl acetone (8.51%).

The major components were determined by solvent Hexane: Isobornyl acrylate (66.89%), 2-Azido-2,3,3-trimethylbutane (6.09%), Ethanolamine (5.41%).

Kewords: Capparisspinosa, essential oil, GC-MS, Capparidaceae.

* **Associate Professor; Department of Chemistry, Faculty of Scienses, University of Tishreen, Lattakia, Syria.**
** **Postgraduate Student (Master Degree), Department of Chemistry, Faculty of Scienses, University of Tishreen, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

يعد نبات القبّار الشوكي Capparisspinosa شجيرة برية أو مستزرعة في بعض دول جنوب أوروبا، وهو يتبع للفصيلة القبّارية Capparidaceae[1]، والجنس Capparis وتعد هذه الفصيلة أحد أهم الفصائل النباتية بسبب الأهمية الطبيّة للأنواع المصنفة ضمنها، وتضم أعشاب وشجيرات وأشجار ذات أوراق بسيطة أو مركبة والبتلات رباعية [2]. وينتمي لأجناس هذه الفصيلة 350 نوع [3]، من أسماءه الشائعة: قبّار، كبار، ورد الجبل، فلفل الجبل[4]، شفلّح، تفاحة الغراب، ثوم الحية، عنب الحية [5]. وتنتشر هذه الأنواع في كافة أنحاء العالم، وتشبه إلى حد كبير الفصيلة الملفوفية والتي من حيث رائحتها تابلة وتكتسب الطعم الحامض عند تخليلها ويكون مذاقها قابضاً لاذعاً بشكل خفيف بينما يكون الطعم في القبّار أقوى وأكثر حرافة[6].

تُعد منطقة البحر الأبيض المتوسط الموطن الأصلي لنبات القبّار الشوكي ويزدهر في الأراضي غير المزروعة وبشكل أفضل في الأراضي الصحراوية ويفضل عادة الأراضي الصخرية [7]، وينتشر في المناطق الجافة في وسط وغرب آسيا[8]، وفي شمال أفريقيا وجنوب أوروبا وفي اسبانيا [9]. وفي معظم البلدان العربية[4]. ويتركز انتشار نبات القبار C.spinosa في سوريا (الرقة، وريف دمشق، ودرعا وحمص وحلب وريفها ومختلف مناطق اللاذقية).

أظهر العديد من الدراسات أن نبات القبّار هو نبات متعدد الاستخدامات الطبيّة مثل الاضطرابات المعدية والمعويةgastro-intestinal problems،الالتهاباتInflammation،أمراض الكبد liverdysfunction، الروماتيزمrheumatism، فقر الدمanemia، آلام المفاصل، وفق الأنظمة الطبيّة اليونانية والصينية [10]، إذيُعد نبات القبّار من أغنى النباتات بالمواد الفعّالة فيحتوي النبات علىفلافونويداتFlavonoidsأهمها:

Quercetin3-*O*-[6‴-α-L-rhamnosyl-6″-β-D-glucosyl]-β-D-glucoside [11],Kaempferol-3-O-rhamnorutinosyl [12], Sakuranetin, isoginkgetin,ginkgetin [13], Capspinosin [14].

و قلويدات[15]Alkaloids:capparisine A, capparisine B , capparisine C.

أظهرت دراسة الزيت العطريEssential Oil لنبات القبّار الشوكي على جهاز:

GC-MS Hewlett-Packard (model 5890 with a mass selective detector model 5971A)

التي قام بها كل من KULISIC-BILUSIC.Tوزملائه في كرواتيا [16] وجود 10 مركبات، حيث لم يُستدل على وجود مركبات تربينية، وكان المركب الرئيسي للزيت العطري هو methylisothiocyanate بنسبة 92.06%.

قام الباحث (Afsharypuor et al) عام 1998 [17]بتحليل الزيت العطري المستخلص بطريقة التقطير المائي من مختلف أجزاء نبات القبّارالإيراني على جهاز GC-MSVarian3400instrument وجود المركبات الآتية في الزيت المستخلصمن الأوراق والتي لم يُستدل على وجودها في الزيت المستخلص من الثّمار والجذور:

Thymol (26%), y-Terpinene(4.7%), Geranyl acetone (3.5%), Carvone (2.3%)

وأظهرت دراسة أخرى قام بها الباحث [18](Romeo et al, 2007)على الزيت العطري المستخلص من نبات القبّار الشوكي الموجودة في منطقة Eolian Archipelago, Sicily في ايطاليا باستخدام جهاز HS-SPME/GC-MS analysisوجود 145 مركب منها 5 مركبات من نوع sesquiterpenesو10 مركبات من نوع

monoterpenes لأول مرة في النبات، أهمها سيسكوتربينلاحلقي trans-Nerolidol(Acyclic Sesquiterpenes) (137.2 ppm)ومونوتربين(48.09 ppm) 4-Terpineol، والتربينات الأخرى التي تم التعرف عليها هي:

α-Curcumene, (E,E)-α-Farnesene, (E,Z)-α-Farnesene, β-Farnesene, Hexahydrofarnesyl acetate, (E)-β-Ionone, Isomenthol, Limonene, β-Linalool, Menthol, p-Menthone

في حين بينت الدراسة التحليلية التي قامت بها الباحثة (Aliyazicioglu et al, 2015) على SPME-GC-FID/MS analysis للزيت العطري لنبات القبّار وجود 17 مركباً وشكلت الألدهيدات Aldehydes النسبة الأكبر (18.2%)، في حين شكلت التربينات(7.1%) من النسبة الكلية للزيت العطري، والتربينات التي تم التعرف عليها هي[19]:

α-terpinolen(3.5%),Carvacrol(1.8%),Carvone(0.9%),β-Pinene(0.7%),*p*-Cymene(0.2%)

في حين أظهرت دراسة الزيت العطري المستخلص من نبات القبّار الشوكيالفلسطيني باستخدام جهاز (Varianchrompack CP-3800 GC/MS/MS-200)وجود 29 مركباً[20]، أهمها:

Isopropylisothiocyanate (28.92%), Methyl isothiocyanate (25.60%), Butyl isothiocyanate (16.65%), 3-*p*-menthene (3.08%), 2-butyl isothiocyanate (2.24%),3-methylthio-1-hexanol (2.03 %).

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى القاء الضوء على واحد من النباتات المهمة من الناحية الاقتصادية التي توجد في الساحل السوري وخاصة مدينة اللاذقية. وبيان أهميته في الاستخدامات الطبيّة العلاجية وأيضاً الغذائية. وبالتالي اظهار أهمية النبات المدروس محلياً، كما يهدف إلى إجراء عملية استخلاص للزيت العطري من الأجزاء الهوائية (الأزهار والأوراق) بطريقة الجرف ببخار الماء (جهاز كليفنجر) وبطريقة النقع بمذيب عضوي (n-هكسان95%) وتحديد النسبة المئوية للزيت ونسبة المكونات الأساسية له وذلك باستخدام تقنية الكروماتوغرافياGC-MS.

طرائق البحث ومواده:

الأجهزة المستخدمة:

جهاز كليفنجر، المبخر الدوار، جهاز GC-MS.

المحاليل والمواد المستخدمة:ماء ثنائي التقطير. n-هكسان، كلوروفورم، كبريتات الصوديوم اللامائية.

طرائق استخلاص الزيت العطري لنبات القبّار الشوكي وفصل مكوناته وتنقيتها ودراسة بناها:

تستخدم طريقة الجرف ببخار الماء لاستخلاص الزيوت العطرية بالرغم من إمكانية تعرض مكوناتها لإعادة التماكب، وتجنباً لذلك تم استخلاص الزيوت العطرية في بعض الأعمال البحثية ببعض المذيبات (مثل الهكسانوالإيتر البترولي)، وتتم دراسة المركبات العضوية الناتجة عن عمليات الاستخلاصباستخدام الأساليب التقليدية والأساليب العلمية الحديثة، ولا سيما الكروماتوغرافيا الغازية، أو الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمطيافية الكتلة GC/MS.

الجزء العملي:

1- استخلاص الزيت العطريIsolation Essential Oil:

تم استخلاص الزيت العطري من الأجزاء الهوائية (أزهار وأوراق) لنبات القبّار الشوكي بطريقتين:

- **الاستخلاص بطريقة الجرف ببخار الماء باستخدام جهاز كليفنجر:**

جمعت الأجزاء الهوائية لنبات القبّار الشوكي (الأوراق والأزهار) كل على حدى في الفترة الممتدة من شهر أيار إلى شهر آب سنة 2014 من محافظة اللاذقية. وجُففت في مكان ظليل جيد التهويةعند درجة حرارة الغرفة (25C°-20) مدة شهر تقريباً، وتم الحصول على الزيت العطري بطريقة التقطير البخاري (الجرف ببخار الماء) لمقدار 100غ من العينة الجافة (كل جزء على حدة)،مدة 3 ساعات، ثم استخلص الزيت من القطارة بوساطة الكلوروفورم وجُفف بوساطة كبريتات الصوديوم اللامائيةNa_2SO_4. وبُخر المذيب، بعد الترشيح، تحت الضغط المنخفض في مبخر دوراني عند درجة الحرارةC° 35، وكان الزيت الناتج أصفر شاحب اللون ومردوده نحو % 0.85 وزناً من وزن العينة الجافة.وحفظ الزيت النقي في أمبولة مغلقة عاتمة اللون في الثلاجة عند درجة حرارة C° 4 حتى وقت التحليل.

- **الاستخلاص بالنقع بالهكسان:**

تم نقع 100 غرام من الأوراق (بدون أزهار)المطحونة والمجففة جيداً، في 500 ml منn-الهكسان مدة خمسة أيام مع التقليب مرتين على الأقل يومياً. وبعد عملية الترشيح والتجفيف باستخدام كبريتات الصوديوم اللامائيةNa_2SO_4، تم التخلص من المذيب بالتبخير تحت الضغط المنخفض عند درجة حرارة C^o 40. وكان وزن الخلاصة الناتجة 1.04gr ومردود 1.83% وزناً من العينة النباتية الجافة. وكان الزيت الناتج سائلاً لزجاً بنياً مصفراً، وتم حفظه في أمبولة مغلقة عاتمة اللون عند درجة حرارة $4C^o$ لحين وقت التحليل.

2 - تحديد المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من أزهار نبات القبّار الشوكي بطريقة الجرف بالبخار (طريقة كليفنجر):

تم انجاز التحليل بوساطة جهاز GC/MS من طراز SHIMADZU GC-MS QP 2010 مزود بعمود شعري متوسط القطبية من النوع (OV-5 Fused Silica)، وكان غاز الهيليوم هو غاز الجرف، وضخ في العمود الشعري بسرعة تدفق مساوية لـ 5.9 ml/min، ونمط شق (1:10)(splitmode) ودرجة حرارة الحاقن C^o 250.بدأ البرنامج الحراري من الدرجة C^o 60 لمدة دقيقتين، ثم رفعت درجة الحرارة 1.5 درجة في الدقيقة حتى الدرجة 150 C^o،وتم تثبيت الحرارة عند هذه الدرجة مدة 3 دقائق، بعدها رفعت الحرارة بمعدل 2 درجة في الدقيقة حتى $250C^o$، وثُبّتت الحرارة عند هذه الدرجة مدة 5 دقائق. تم التعرف بعدئذ على مكونات الزيت العطري المستخلص من أزهار القبّار الشوكي بطريقة الجرف بالبخار بمقارنة أطياف الكتلة الناتجة عن كل قمة من الكروماتوغرامGC/MS مع أطياف الكتلة الموجودة في المكتبات المتوفرة في حاسوب الجهاز. وتم بنتيجة ذلك الحصول على كروماتوغرام GC/MS الموضح فيالشكل (1).

3 - تحديد المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من أوراق نبات القبّار الشوكي بطريقة الجرف بالبخار (طريقة كليفنجر) وطريقة النقع بالهكسان:

أجري التحليل الكيفي باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المقترنة بمطيافية الكتلة GC/MS، وذلك للتعرف على المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص بطريقتي الجرف بالبخار (كليفنجر) والنقع بالهكسان من أوراق نبات القبّار الشوكي.

شروط الفصل تمت في جهاز GC/MS من طراز SHIMADZUمزود بعمود شعري من نوع HP–5 MS. وكان غاز الهيليوم هو غاز الجرف، وضخ في العمود الشعري بسرعة تدفق Flow rate He 1ml/min.بدأ البرنامج الحراري من الدرجة 60 مئوية، ثم رفعت درجة الحرارة 4 درجات في الدقيقة حتى الدرجة 180 C^o، وتم تثبيت الحرارة عند هذه الدرجة مدة 3 دقائق، ثم تم رفع الحرارة بمعدل 10 C^oفي الدقيقة حتى الدرجة 260 مئوية. وتم تثبيت الحرارة عند هذه الدرجة مدة 5 دقائق. ليكون زمن القياس الكل للعينات المقاسة هو 8 دقائق. تمَّ تسجيل أطياف الكتلة 45– 550 amu.ومنه تم التعرف على مكونات الزيت العطري بمقارنة أطياف الكتلة الناتجة لكل قمة من الكروماتوغرامGC/MS مع أطياف الكتلة الموجودة في المكتبات المتوفرة في الجهاز. وحصلنا بنتيجة ذلك على الكروماتوغرامين الموضحين في الشكلين (2 و 3).

النتائج والمناقشة

1 – تحديد المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من أزهار نبات القبّار الشوكي بطريقة الجرف بالبخار (طريقة كليفنجر):

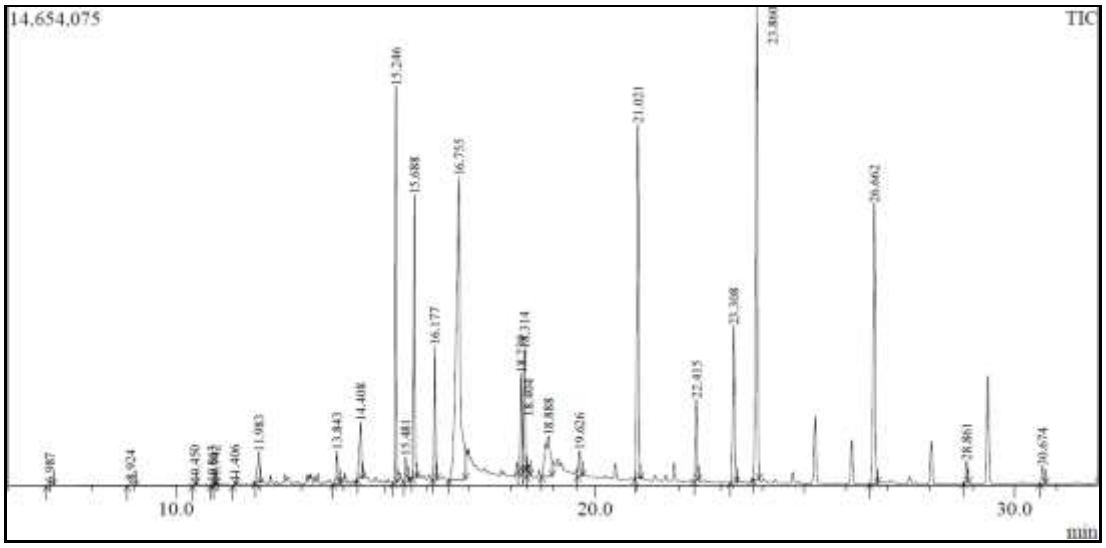
تم التعرف من خلالالكروماتوغرام GC–MS (الشكل (1) والجدول (1)) والعائدين للزيت العطري المستخلص من أزهار القبار الشوكي بطريقة الجرف ببخار الماء، على 26 مكوناً من مكوناته التي تشكل حوالي (98.73%) من وزن العينة المحقونة، وكانت الوثوقية (التطابقية) مرتفعة لـ 22 مركباً منها. ولم تكن مرتفعة للمركبات التالية:

Capric acid, Myristaldehyde, 2(3H)–Furanone, dihydro–5–tetradecyl acid, Farnesane.

يتبين من الجدول (1) أن المكونات الرئيسية لهذا الزيت العطري هي على الترتيب بحسب نسبها المئوية كالآتي:

Palmitic acid(21.12%),Hexatriacontane(15.45%),n-Heneicosane(10.56%),Pentatriacontane(9.76%),Hexahydrofarnesyl acetone(8.51%),n-Hexadecanol(6.11%),Tetratriacontane(5.04%),Methyl (9E)-9-octadecen-12-ynoate(3.31%).

فيما كانت نسبة المكونات المتبقية للمستخلص ضئيلة ومتفاوتة، وكان مجموع نسبها الكلي يساوي (98.73 %).



الشكل(1) الكروماتوغرام الغازي GC–MS للزيت العطري المستخلص من أزهار نبات القبّار الشوكي بطريقة الجرف بالبخار (كليفنجر) على عمود OV–5

الجدول (1) النسب المئوية لمكونات الزيت العطري لنبات القبار الشوكي المستخلص باستخدام جهاز كليفنجر (الجرف ببخار الماء):

Peak	Compound	R.Time	%Area
1	Nonanoic acid (Pelargonic acid) ($C_9H_{18}O_2$)158.23	6.987	0.08
2	n-Capric acid ($C_{10}H_{20}O_2$)172.26	8.924	0.16
3	Farnesane ($C_{15}H_{32}$)212.41	10.450	0.05
4	(-)Zingiberene ($C_{15}H_{24}$)204.35	10.863	0.05
5	4-(6,6-Dimethyl-2-methylenecyclohex-3-enylidene)pentan-2-ol ($C_{14}H_{22}O$)206.32	10.942	0.04
6	Tridecanoic acid methyl ester ($C_{13}H_{26}O_2$)214.34	11.406	0.08
7	Lauric acid ($C_{12}H_{24}O_2$)200.32	11.983	1.19
8	Myristaldehyde ($C_{14}H_{28}O$)212.37	13.843	0.96
9	Myristic acid ($C_{14}H_{28}O_2$)228.37	14.408	2.03
10	Hexahydrofarnesyl acetone ($C_{18}H_{36}O$)268.47	15.246	8.51
11	Pentadecanoic acid ($C_{15}H_{30}O_2$)242.40	15.481	0.71
12	n-Hexadecanol ($C_{16}H_{34}O$)172.26	15.688	6.11
13	Methyl n-hexadecanoate ($C_{17}H_{34}O_2$)270.45	16.177	2.65
14	Palmitic acid ($C_{16}H_{32}O_2$)256.42	16.755	21.12
15	(E,E)-9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	18.239	2.50

	$(C_{19}H_{34}O_2)$280.45		
16	Methyl (9E)-9-octadecen-12-ynoate $(C_{19}H_{32}O_2)$292.45	18.314	3.31
17	2(3H)-Furanone, dihydro-5-tetradecyl $(C_{18}H_{34}O_2)$m282.46	18.404	0.35
18	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid $(C_{18}H_{32}O2)$280.45	18.888	3.59
19	Farnesane $(C_{15}H_{32})$ 212.41	19.626	0.71
20	n-Heneicosane $(C_{21}H_{44})$296.57	21.021	10.56
21	Tricosane $(C_{23}H_{48})$324.63	22.415	2.40
22	Tetratriacontane $(C_{34}H_{70})$478.9196	23.308	5.04
23	Hexatriacontane $(C_{36}H_{74})$506.97	23.860	15.45
24	Pentatriacontane $(C_{35}H_{72})$492.95	26.662	9.76
25	13-n-Dodecylhexacosane $(C_{38}H_{78})$535.02	28.861	0.71
26	Tritetracontane $(C_{43}H_{88})$605.15	30.674	0.61
	المجموع الكلي 98.73 %		
	سيسكوتربينات 9.32 %		
	الحموض الدهنية 28.88 %		
	الأسترات 8.54 %		
	الهيدروكربونات 44.53 %		
	الكحولات 6.15 %		
	مركبات أخرى 1.13 %		

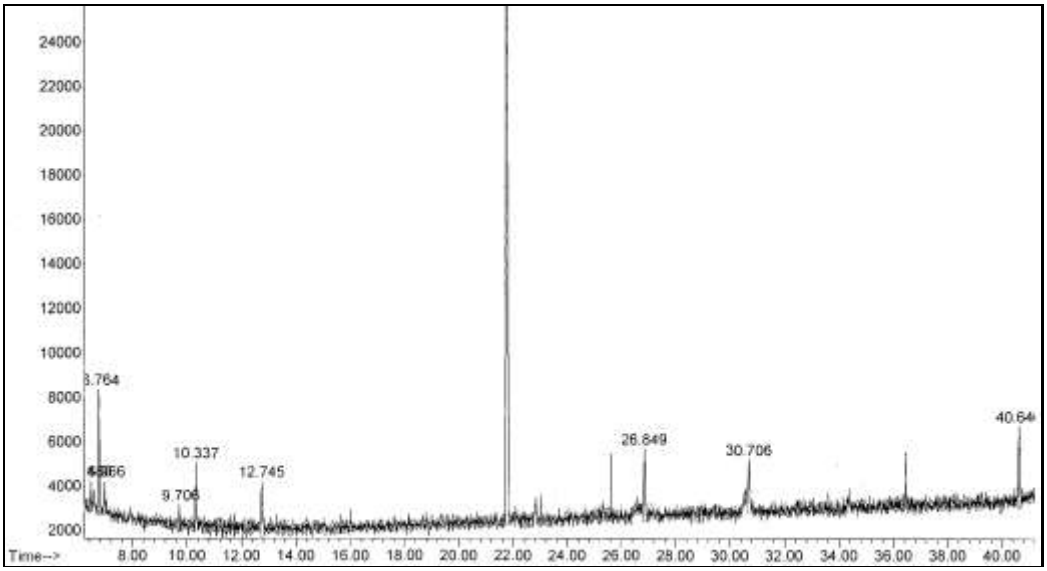
2 تحديد المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من أوراق نبات القبار الشوكي بطريقة النقع بالهكسان على البارد:

تم التعرف بنتيجة تحليل الزيت العطري المستخلصة على جهاز GC/MS على 10 مكونات من مكوناته كما يتضح في الشكل (2) والجدول (2):

الجدول (2) المكونات الأساسية للزيت العطري لأوراق نبات القبّار الشوكي بطريقة النقع بالهكسان:

No	R_t	%	Compound
1	6.48	1.48	1-Methyldodecylamine $(C_{13}H_{29}N)$ 199.3761
2	6.764	6.09	2-Azido-2,3,3-trimethylbutane $(C_7H_{15}N_3)$ 141.21
3	6.966	1.41	1-[2,4-Bis (trimethylsiloxy) phenyl]-2-[(4-trimethylsiloxy)phenyl] propan-1-one $(C_{24}H_{38}O_4Si_3)$ 474.81
4	9.706	1.47	Sinapic acid $(C_{11}H_{12}O_5)$ 224.21

5	10.337	3.44	Benzhydrazide ($C_7H_8N_2O$) 136.15
6	12.745	4.01	4,6-Dihydroxypyrimidine ($C_4H_4N_2O_2$) 112.086
7	21.778	66.89	Isobornyl acrylate ($C_{13}H_{20}O_2$) 208.30
8	26.849	5.41	Ethanolamine (C_2H_7NO) 61.08
9	30.706	4.09	2-Aminononadecane ($C_{19}H_{41}N$) 283.53
10	40.64	5.33	1,2-Dimethoxy-4-([(4-methylphenyl)sulfonyl] methyl) benzene ($C_{16}H_{18}O_4S$) 306.37
99.62 %		المجموع الكلي	

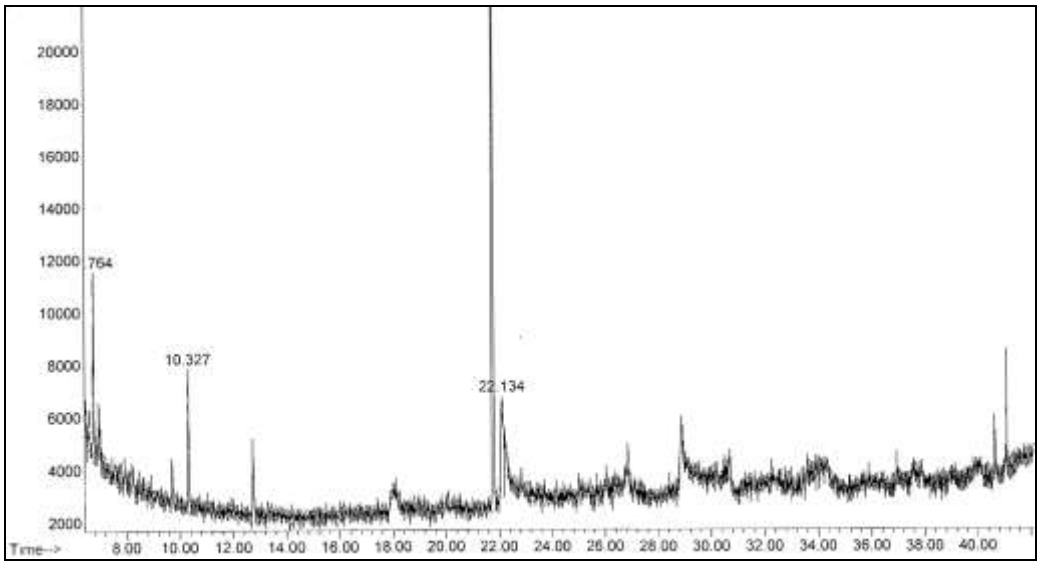


الشكل(2) الكروماتوغرام الغازي GC–MS للزيت العطري المستخلص من أوراق نبات القبار الشوكي بطريقة النقع بالهكسان على عمود HP–5–MS

يُعد المركب Isobornyl acrylateالمركب الرئيس حيث بلغت نسبتهالمئويةحوالي 66.89% في حين تفاوتت نسب المركبات الأخرى بين القيمة 1.41% للمركب 1–[2,4–Bis (trimethylsiloxy) phenyl]–2–[(4– trimethylsiloxy)phenyl] propan–1–one والقيمة 6.09% للمركب 2–Azido–2,3,3–trimethylbutane.

3 –تحديد المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من أوراق نبات القبار الشوكي السوري بطريقة الجرف بالبخار(كليفنجر):

تميز الزيت العطري المستخلص من نبات القبار الشوكي بلون أصفر مائل إلى البني و رائحة عطرية خفيفة ومذاق مر.ويلاحظ من خلال النتائج أن نسبة الزيت العطري قد وصلت إلى(0.85 %) من الوزن الجاف.



الشكل(3) الكروماتوغرام الغازي GC–MS للزيت العطري المستخلص من أوراق نبات القبار الشوكي بطريقة الجرف بالبخار (كليفنجر) على عمود HP–5–MS

يوضح الشكل (3)والجدول (3) المكونات الأساسية التي تم تحديدها في الزيت العطري المستخلص من نبات القبار الشوكي من منطقة دمسرخوويتضح من خلال الجدول أن مركب Isobornyl acrylate يشكل المكون الأساس في الزيت العطري حيث بلغت نسبته (% 69.21). في حين تراوحت النسب المئوية لبقية المركبات بين القيمة % 7.93 للمركب Benzhydrazide والقيمة % 12.36 للمركب Isobutyl nonyl oxalate.

الجدول (3) المكونات الأساسية للزيت العطري المستخلص من أوراق نبات القبّار الشوكي بطريقة كليفنجر:

No	R_t	%	Compound
1	6.764	9.32	2,2,4,6,6-pentamethyl heptane ($C_{12}H_{26}$) 170.33
2	10.327	7.93	Benzhydrazide ($C_7H_8N_2O$) 136.15
3	21.778	69.21	Isobornyl acrylate ($C_{13}H_{20}O_2$) 208.30
4	22.134	12.36	Isobutyl nonyl oxalate ($C_{15}H_{28}O_4$) 272.38
98.82 %		المجموع الكلي	

بالمقارنة بين مكونات الزيت العطري لأوراق نبات القبّار الشوكي المستخلص بطريقة الجرف ببخار الماء (جهاز كليفنجر) مع مكونات الزيت العطري المستخلص من الأوراق بطريقة النقع بالهكسان، لحظ أن هناك تفاوت بسيط جداً في النسب المئوية للمكونات الرئيسية بين طريقتي الاستخلاص المذكورتين.

نذكر على سبيل المثال أن نسبة Isobornyl acrylate بطريقة الجرف كانت % 69.21 فيما كانت نسبة المركب نفسه بطريقة النقع بالهكسان% 66.86.

ولكن لحظ تفاوت واضح بين النسبة المئوية للمركب Benzhydrazide بطريقة الجرف (كليفنجر) وطريقة النقع.ويعزى هذا الاختلاف في النسب المئوية للمكونات الأساسية وغيرها إلى أن المذيب يمكن أن يذيب مكونات أخرى غير المكونات العطرية.

ومن خلال دراسة الجدول (1) لحظ لأول مرة ظهور مركبات جديدة في تركيب الزيت العطري المستخلص من أزهار القبار الشوكي بطريقة الجرف ببخار الماء وكانت تلك هي المكونات:

(−)Zingiberene (0.05%), Farnesane (0.71%), Hexahydrofarnesyl acetone (8.51%).

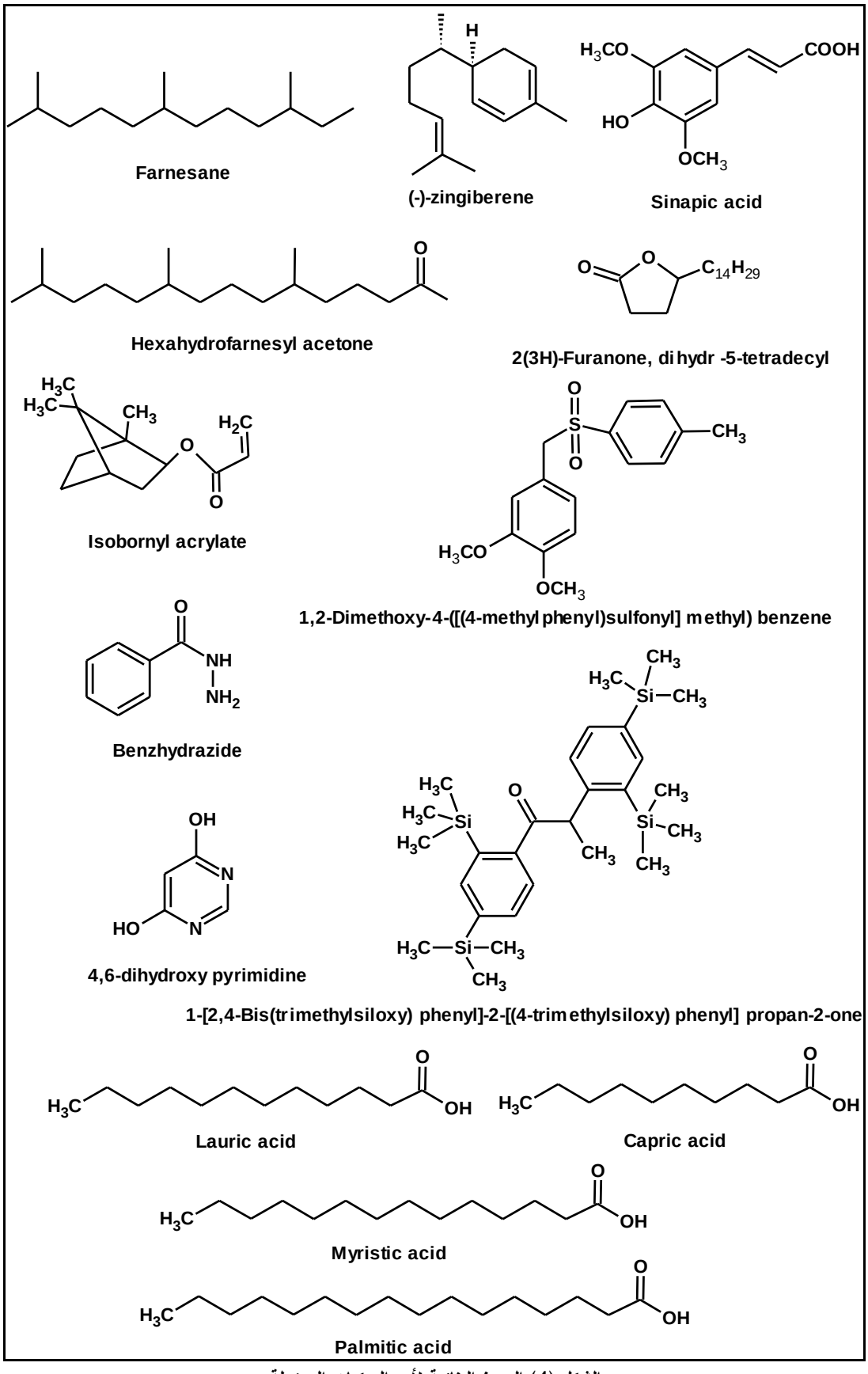
وتصنف هذه المكونات ضمن أهم فصائل المنتجات الطبيعية التي تسمى التربينات (سيسكويتربينات Sesquiterpenes).

كما لحظ عند دراسة الزيت العطري المستخلص بطريقة النقع بالهكسان وطريقة الجرف ببخار الماء لأوراق نبات القبار الشوكي أيضاً ظهور مركبات جديدة لم يعثر عليها من قبل وهي:

1−Methyldodecylamine, 2−Azido−2,3,3−trimethylbutane, Sinapic acid, Benzhydrazide, 4,6−Dihydroxypyrimidine, Isobornyl acrylate, 1−[2,4−Bis (trimethylsiloxy) phenyl]−2−[(4−trimethylsiloxy)phenyl] propan−1−one.

كما تجدر الإشارة إلى أننا لم نعثر على مثل هذه المركبات في دراسات مرجعية سابقة.

ويبيّن الشكل (4) الصيغ البنائية لأهم المركبات المعزولة:



الشكل (4) الصيغ البنائية لأهم المركبات المعزولة

الاستنتاجات والتوصيات:

لدى استخدام طرائق الاستخلاص والفصل المختلفة وإجراء القياسات والتحاليل الكروماتوغرافية تمكنّا من التوصل إلى النتائج الآتية:

1. أوضحت الدراسة أن نسبة الزيوت العطرية المستخرجة من أوراق نبات القبار الشوكي (بطريقة النقع) قد وصلت إلى 1.83%وزنا من وزن العينة الجافة، وهذا ما توافق مع ما ورد في (DAB8DeutschesArzneibuch) إذ يعد النبات دستورياً عندما تكون نسبة الزيت العطري % 1.8 فما فوق.
2. كان المردود النسبيللزيت العطري المستخرج من أزهار وأوراق النبات نفسه بطريقة الجرف 0.85% وزناً.
3. تمّ التعرّف من خلال القياسات التحليلية على الزيت العطري المستخلص من الأجزاء الهوائية لنبات القبار الشوكي على 37 مكوناً من مكوناته التي شكّلت ما يقارب 98.9% من المجموع الكلي للزيت العطري بطرائق الاستخلاص المختلفة، وكانت المكونات الرئيسة للزيت العطري الناتجة بطريقة الجرف بالبخار هي:

Palmitic acid (21.12%), Hexatriacontane (15.87%), n-Heneicosane (10.96%), Pentatriacontane (9.92%), Hexahydrofarnesyl acetone (8.51%).

أما المكونات الرئيسة للزيت العطري الناتجة بطريقة النقع هي:

Isobornyl acrylate (66.89%), 2-Azido-2,3,3-trimethylbutane (6.09%), Ethanolamine (5.41%).

4. تمَّ التعرّف خلال القياسات التحليلية على مركبات جديدة غير ملحوظة سابقا وبتراكيز مرتفعة وكان أهمها:

(-)Zingiberene (0.05%), Farnesane (0.71%), Hexahydrofarnesyl acetone (8.51%).

وتصنف هذه المكونات ضمن أهم فصائل المنتجات الطبيعية التي تسمى التربينات (سيسكويتربيناتSesquiterpenes)، كما سجلت القياسات أيضاً عند دراسة الزيت العطري المستخلص بطريقة النقع والجرف ظهور مركبات جديدة أخرى لم نعثر على مثيلاتها في دراسات مرجعية سابقة وهي:

1-Methyldodecylamine, 2-Azido-2,3,3-trimethylbutane, Sinapic acid, Benzhydrazide, 4,6-Dihydroxypyrimidine, Isobornyl acrylate, 1-[2,4-Bis (trimethylsiloxy) phenyl]-2-[(4-trimethylsiloxy)phenyl] propan-1-one.

وفي النهاية لا بد من الانتباه إلى التوصيات التالية:

1. العمل على زيادة الأبحاث باتجاه عزل وتنقية المواد الفعالة الموجودة في المستخلصات الكحولية لنبات القبار الشوكي، ودراسة تأثيراتها وفعاليتها الحيوية تجاه الكثير من الأحياء الدقيقة الممرضة التي قد تصيب الكائن الحي (الإنسان).
2. نظرا لاعتبار نبات القبار الشوكي من النباتات الطبية الهامة فلا بُدّ من التوسع في زراعته وإجراء دراسات بيئية لاحقة على هذا النبات لانتخاب أفضل الطرز من حيث الإنتاجية والنوعية.
3. العمل على حفظ الأنواع البرية للنباتات في قطرنا من التدهور والانقراض من خلال تعزيز التوعية الشعبية في المحافظة على هذه الأصول الوراثية من النباتات الطبية.

المراجع:

[1]- GORGE,E. *Flora of Syria, Palaestina and Sinai*,Vol.11, American Press,1932,547p

[2]– *أطلس التنوع الحيوي في سوريا* ، مرفق البيئة العالمي (GEF)، برنامج الأمم المتحدة الإنمائي (UNDP). 2001 .

[3]- ZOHARY, M. T*he species of Capparis in the Mediterranean and the neareastern Countries*. Bull.Res.Coun.,irael8d,1969, pp49-64.

[4]– المنظمة العربية للتنمية الزراعية، " *النباتات الطبية والعطرية والسامة في الوطن العربي* ". الخرطوم، 1988.

[5]– KELLY, D. "*Imported Capers" Horticulture,*,1991, 69, pp. 16–17.

[6]– الحكيم،وسيم، **النباتات الطبية والعطرية**. كلية الزراعة. جامعة تشرين، 1995.

[7]- HORT, J. "*Gremination of Caper CapprisSpinosa L. seeds*". 58,1983, pp. 267-270.

[8]- BOND, R. E. " *In The Herbalist., The Caper Bush*", 7:(56), 1990, pp. 77-85.

[9]- STEPHEUS, J. M. "*Cooperative ExtensionService, Institute of Food and AgriculturalSciences"* ,University of Florida, Gainesville,FL.1994. 32611.

[10]- HASSAN, S.; MOHAMMAD, N. A."*Ethnobotanical and pharmaceutical evaluationof Capparisspinosa L, validity of local folkand Unani system of medicine* ". Journal ofMedicinal Plants Research, 4(17), 2010, pp. 1751-1756.

[11]- SHARAF, M.; El-ANSARI, M. A.; SALEH, N. A. M. *Quercetintriglycoside from Capparisspinosa*. Fitoterapia. 71(1), 2010, 46–49.

[12]- TOMAS, F.; FERRERES. F. *3-O-Rhamnorutinosyl kaempferol from floral buttons of Capparisspinosa. (Capparidaceae).*Revista de Agroquimica y Tecnologia de Alimentos. 18(2), 1978, 232–235.

[13]- ZHOU, H. F.; XIE, C.; JIAN, R.; KANG, J.; Li, Y.; ZHUANG, C. L.; YANG, F.; ZHANG, L. L.; LAI, L.; WU, T. and WU, XIANLI. *Biflavonoids from Caper (Capparisspinosa L.) Fruits and Their Effects in Inhibiting NF-kappa B Activation.* J. Agric. Food Chem. 59, 2011, 3060–3065.

[14]- FERHEEN, S.; RASOOL, M. A.; IMRAN, M.; FAREED, G.; AFZA, N. AND MALIK, A.*Capspinosin, a New Flavonoid from Capparisspinosa*. J.Chem. Soc. Pak. 35(3), 2013, 984-986.

[15]- Wang, H.; Wang, H.; Shi, S.; Duan, J.; Wang, S. *Structural characterization of a homogalacturonan from Capparisspinosa L. fruits and anti-complement activity of its sulfated derivative*. Glycoconj J. **29(5-6)**, 2012, 379-387.

[16]- BILUSIC, T. K.; BLAŽEVIC, I.; DEJANOVIC, B.; MILOŠ, M. and PIFAT, G.

Evaluation of The Antioxidant Activity of Essential Oils From Caper (CapparisSpinosa) and Sea Fennel (CrithmumMaritimum) By Different Methods. Journal of Food Biochemistry. **34, 2010,**286–302.

[17]- AFSHARYPUOR, S.; JAIRAN, K.; JAZY, A. A. *First investigation of the flavorur profiles of the leaf, ripe fruit and root of capparisspinosa var. mucronifolia from Iran*. PharmaceuticaActaHelvetiae. **72**, 1998, 307-309.

[18]- ROMEO, V.; ZIINO, M.; GIUFFTIDA, D.; CONDURSO, C.; and VERZERA, A. *Flavour profile of capers (Capparisspinosa L.) from the Eolian Archipelago by HS SPME/GC–MS*. Food Chemistry. **101**, 2007, 1272–1278.

[19]- ALIYAZICIOGLU, R.; TOSUN, G.; YAYLI, N. and EYUPOGLU, O. E. *Characterısatıon of volatıle compounds by spme and gc-fıd/ms of capers (Capparisspinosa L.* African Journal of Agricultural Research. Vol. **10(21),**2015**,** 2213-2217.

[20]- MUHAIDAT, R.; Al-QUDAH, M. A.; Al-SHAYEB, A.; JACOB, H. J.; Al-JABER, H. I.; Hussein, E.; Al-Tarawneh, I. N.; Abu Orabi, S. T. *Chemical profile and antibacterial activity of crude fractions and essential oils of CapparisovataDesf. and Capparisspinosa L.(Capparaceae)*. International Journal of Integrative Biology. **14(1)**, 2013, 39-47.