journal homepage: www.jhd.iaushk.ac.ir

بررسی ترکیب‌های شیمیایی اسانس *Anthemis hyalina* DC. از استان قزوین

محمد باقر رضایی[1]*، کامکار جایمند[1]، ولی الله مظفریان[1]

۱. استاد موسسه تحقیقات جنگل ها و مراتع کشور(mrezaee@rifr-ac.ir) ؛

شناسه‌ی مقاله

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۵/۲۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۸۹/۶/۱۷

نوع مقاله: علمی- پژوهشی

موضوع: بهداشت مواد غذایی- فیتوشیمی

کلیدواژگان:

- ✓ *بابونه شفاف*
- ✓ *مواد موثر*
- ✓ *اسانس*
- ✓ *α-terpinene*
- ✓ *Chrysanthenyl acetate*

چکیده

مقدمه و هدف: گیاه *Anthemis hyalina* DC. که از خانواده ستاره آسا (Asteraceae) و تیره فرعی Radiae می باشد، دارای گونه های مختلفی است. با توجه به اهمیت گونه‌های این خانواده از لحاظ بومی بودن و ارزش دارویی و غذایی آن، بررسی ترکیب‌های مهم موجود در گیاه و اسانس آن در اولویت کاری ما قرار گرفت. بنابراین، در این تحقیق به بررسی کمی و کیفی اسانس گونه *Anthemis hyalina* DC. که در ایران رویش دارد، پرداختیم.

روش تحقیق: جمع آوری گیاه مذکور از استان قزوین در سال ۱۳۸۷ انجام گرفت. پس از آماده سازی و خشک کردن سرشاخه گلدار گیاه در آزمایشگاه و اسانس گیری، به روش تقطیر با آب نسبت به بررسی ترکیب‌های موجود در گیاه اقدام شد.

نتایج و بحث: بازده اسانس در اندام گیاه ۰/۰۵ درصد، تعیین گردید. سپس نمونه اسانس توسط دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS) مورد تجزیه قرار گرفتند. ترکیب‌های عمده در سرشاخه گلدار عبارتند از : α-terpinene (۵۸/۵ درصد)، trans-chrysanthenyl acetate (۵/۳ درصد) و β-calacorene (۴ درصد) می باشد.

توصیه کاربردی/صنعتی: البته در پی بررسی های قبلی روی گونه‌های این خانواده به خصوص گونه های *Anthemis* تغییر در میزان ترکیب‌های عمده در آنها مشاهده شده است. از این‌رو، این تحقیق از اهمیت خاصی برای صنایع غذایی و دارویی خواهد داشت.

۱. مقدمه

از تعداد بسیار گونه‌های گیاهی شناخته شده در دنیا ، ۳۵۰۰۰ تا ۷۰۰۰۰ گیاه توسط مردم و قوم ها برای مصارف دارویی و غذایی مورد استفاده قرار می گیرد. مردم کشور ایران و چند کشور خاص از جمله چین، فرانسه، هندوستان و پاکستان از دیر باز جزء پر سابقه ترین اقوام از نظر استفاده از گیاهان دارویی می باشند. هم‌چنین کشورهای ایران، هند، چین و ترکیه از نظر گونه‌های دارویی ارزشمند در دنیا بسیار غنی می باشند. بنابراین استفاده از مواد طبیعی در دنیا هم اکنون نیز به اوج خود رسیده است. در این راستا محققین اقدام به بررسی مناطق رویشی گونه‌های مهم معطر نموده و بر حسب اولویت ها نسبت به شناسایی گونه ها اقدام نموده اند، تا از این طریق نسبت به معرفی گونه های ارزشمند به جامعه باعث حرکتی نو شود. جنس بابونه یا *Anthemis* از خانواده ستاره آسا Asteraceae می باشد، این جنس در ایران ۳۹ گونه گیاه علفی یک ساله و چند ساله دارد، که تعداد ۱۵ گونه آن انحصاری در ایران و دیگر گونه ها، علاوه بر ایران در عراق، افغانستان، پاکستان، آناتولی، آسیای مرکزی، لیبی، قبرس، سینا، سوریه، فلسطین، ماورای قفقاز، تالش، ترکمنستان، لبنان و قفقاز نیز می‌رویند (مظفریان، ۱۳۷۷). از *Anthemis*، *Chrysanthemum Matricaria,* و *Pyrethrum*

Archive of SID

www.SID.ir

می باشد، ترکیب‌های عمده در گونه *Matricaria chamomilla* L. آلفا-بیسابولول و کامازولین می‌باشد.

با توجه به نادر بودن گونه مورد مطالعه، تحقیق برای اولین بار روی اسانس آن گونه صورت می گیرد، از این‌رو ترکیب‌های شناسایی شده در آن از اهمیت خاصی برای صنایع مختلف برخوردار است. طبق منابع موجود، ترکیب های شیمیایی موجود، در گونه *Anthemis nobilis* L. شامل فلاونوئیدها، اسیدهای پلی فنولیک، ترپن‌ها، و سزکوئی ترپن‌ها هستند که توسط محققین مختلف(Teeddrogen, 1989; Klimes *et al*., 1981) گزارش شده است. بیکچی و فراتینی، ۱۹۸۷ و پاسکال و همکاران، ۱۹۸۳ (Pascual *et al*., 1983 ; Bicchi & Frattini, 1987) طبق تحقیقاتی که روی اسانس دو گونه از این جنس *Anthemis* انجام دادند، تفاوت در میزان و نوع ترکیب را تأیید نمودند. اطلاعات شیمیایی در رابطه با کمیت و کیفیت ترکیب‌های اسانس گونه *A. carpatic*a برای اولین بار مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است و ترکیب Anthemideae در خانواده گیاهی ستاره آسا مشاهده شده است. از آن‌جا که گونه‌های *Anthemis* پراکنش زیادی در دنیا ندارد، بنابراین منابع در این زمینه بسیار محدود می باشد.

توماس (Thomeas, 1981) گزارش کرد که ترکیب‌های 2-methyl –1,3- ،methylidene –1, 3- propanediol-2 propane diol **و** butanediol esterified-3-1 به همراه ترکیب-های isobutyric acis وangelic acid در اسانس گونه بابونه رومی وجود دارد. نتیجه مطالعه دیگری (Lawrence, 1989) روی اسانس گونه *A. nobilis* مشخص کرد که ترکیب‌های موجود در گونه‌های *Anthemis* نسبت به بعضی از گونه‌های تیره ستاره آسا متفاوت است.

بررسی گونه های بومی به خصوص گونه های بابونه در شرایط مختلف آب و هوایی ایران و تعیین روش‌های مناسب کشت آن‌ها جهت افزایش میزان ماده موثره و تولید انبوه آن باید از اهداف بعدی محققین این رشته باشد تا از این طریق ماده اولیه مورد نیاز تولید کنندگان فراهم شود. با توجه به این‌که تاکنون تحقیقی در خصوص بررسی ترکیب‌های شیمیایی گونه *Anthemis hyalina* DC. نشده است و با توجه به اهمیت بابونه در بین گونه های دارویی تحقیق حاضر به مرحله اجرا درآمد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. جمع آوری و شناسایی

در این بررسی گونه *Anthemis hyalina* DC. که با نام بابونه شفاف، از قزوین نرسیده به میدان ورودی قزوین با ارتفاع ۱۳۸۰ متر از سطح دریا در خرداد ۱۳۸۷ جمع آوری گردید و توسط آقای دکتر ولی ا.... مظفریان این گونه مورد شناسایی قرار گرفت (مظفریان ، ۱۳۸۷).

۲-۲. روش استخراج اسانس

پس از جمع آوری و خشک کردن نمونه، سرشاخه گلدار از نمونه های به روش تقطیر با آب (طرح کلونجر) برای مدت ۳ ساعت، اسانس گیری شد. میزان بازده اسانس براساس وزن خشک سرشاخه های گلدار ۰/۰۵ درصد، به دست آمد. اسانس مورد آزمایش تا زمان تجزیه در شیشه های غیر قابل نفوذ از هوا و نور در یخچال نگهداری شد

۲-۳. روش‌های تجزیه دستگاهی

۲-۳-۱. دستگاه کروماتوگرافی گازی

کروماتوگراف گازی مدل GC-9A Shimadzu مجهز به دتکتور F.I.D (یونیزاسیون توسط شعله هیدروژن) و داده پرداز EuroChrom 2000 از شرکت Knauer آلمان ، ستون DB-1 که ستون نیمه قطبی است به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت لایه فاز ساکن برابر ۰/۲۵ میکرون است. برنامه ریزی حرارتی ستون DB-1 ، از ۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد با سرعت افزایش دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در دقیقه انجام گردید . گاز حامل هلیوم و فشار آن در ابتدای ستون برابر ۲/۵ کیلوگرم بر سانتی متر مربع تنظیم شد. نسبت شکافت برابر ۱ : ۱۰۰ ، برای رقیق کردن نمونه استفاده گردید. دمای قسمت تزریق ۲۲۰ درجه سانتی گراد و دمای آشکار ساز ۲۵۰ درجه سانتی گراد محاسبه گردید.

۲-۳-۲. تجزیه با دستگاه کروماتوگراف گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS)

دستگاه کروماتوگراف گازی الگوی Varian ۳۴۰۰ متصل به طیف سنج جرمی Saturn II ، با سیستم تله یونی ۱ و با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت. ستون مورد استفاده مانند ستون مورد استفاده در دستگاه GC بود. درجه حرارت ۴۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد با سرعت افزایش ۴ درجه سانتی گراد در دقیقه ، درجه حرارت محفظه تزریق ۲۶۰ دررجه سانتی گراد و دمای ترانسفرلاین ۲۷۰ درجه سانتی گراد تنظیم گردید.

شناسایی طیف‌ها به کمک شاخص‌های بازداری آن‌ها که با تزریق هیدروکربن های نرمال (C_7 –C_{25}) تحت شرایط یکسان با تزریق اسانس‌ها و توسط برنامه رایانه‌ای نوشته شده به زبان بیسیک محاسبه گردیدند و مقایسه آن‌ها با مقادیری که در منابع مختلف منتشر گردیده (Bicchi & Frattini, 1987; Davies, 1998) و نیز با استفاده از طیف های جرمی ترکیب های استاندارد، استفاده از

Archive of SID

www.SID.ir

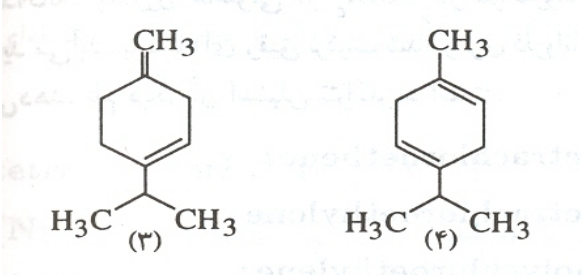
اطلاعات موجود در کتابخانه ترپنوییدها در رایانه دستگاه GC/MS تایید گردیدند. محاسبه‌های کمی (تعیین درصد هر ترکیب) به کمک داده پرداز FuroChrom 2000 به روش نرمال کردن سطح ۲ و نادیده گرفتن ضرایب پاسخ ۳ مربوط به طیف‌ها انجام شده است

۳. نتایج و بحث

همان‌طورکه در جدول ۱ مشاهده می شود ترکیب‌های عمده در سر شاخه گلدار عبارتند از terpinene (۵۸/۵ درصد)، trans-chrysanthenyl acetate (۵/۳ درصد) و β-calacorene (۴درصد) می باشند. با توجه به شناسایی صورت گرفته روی ترکیب‌های اندام سرشاخه گلدار گیاه *Anthemis hyalina* DC. می‌توان مشاهده نمود که فقط بعضی از ترکیب‌ها در این خانواده وجود دارند و مابقی خاص این گونه می باشند.

خوشبختانه کشور ایران به دلیل ذخائر غنی گونه ای به واسطه موهبت الهی می‌تواند با برنامه ریزی صحیح اقتصادی جزو نادر کشورهای تولید کننده گونه های دارویی باشد. از آنجا که کشورهای مختلف در پی یافتن گیاهان و یا ترکیب‌های مهمی در آن‌ها می‌باشند، در این تحقیق نسبت به شناسایی یکی از گونه‌های *Anthemis* اقدام و نسبت به معرفی گونه مذکور و اهمیت ترکیب‌های موجود در آن اقدام گردید. البته طبق منابع موجود، گونه های *Anthemis* از جمله گونه *Anthemis hyalina* DC. دارای ترکیب‌های مهم : فلاونوییدی، اسیدهای پلی فنولیک و ترپن ها می باشد که توسط محققین این رشته گزارش شده است (Wichtl, 1989 ; Klimes, 1981) . هرچه شناخت ما از گیاهان و ترکیب‌های موجود در آن‌ها بیشتر شود زمینه کار بیشتری برای صنایع ما باز خواهد شد. در این تحقیق اسانس سر شاخه گلدار گونه *Anthemis hyalina* DC. (جدول ۱) دارای ترکیب های عمده α-terpinene (۵۸/۵ درصد) trans-chrysanthenyl acetate (۵/۳ درصد) و β-calacorene (۴درصد) می باشد، که طی مراحل اسانس گیری به روش تقطیر با آب و بررسی شیمیایی آن بدست آمد. رضایی و همکاران (Rezaee *et al*., 2006) در طی گزارش خود، روی اسانس گونه *Anthemis altissima* L. var. *altissima* دریافتند که ترکیب‌های عمده در گل spathulenol (۱۸/۷ درصد)، caryophyllene oxide (۹/۳ درصد)، 1-eicosene (۷ درصد) و sabinene (۶/۲ درصد) و در برگ spathulenol (۱۸/۲ درصد)، caryophyllene oxide (۹/۵ درصد)، methyl hexadecanoate (۸ درصد) و isocaryophyllene (۷/۴ درصد) می‌باشد (Rezaee, *et al*., 2006). در گزارشی که توسط بولاتویک و همکاران (Bulatovic *et al*. 1997) بر روی سرشاخه های گلدار گونه *Anthemis carpatica* از منطقه سارا در یوگوسلاوی سابق جمع آوری و با روش تقطیر با آب، اسانس گیری و پس از تجزیه نمونه اسانس توسط دستگاه های GC و GC/MS ترکیب‌های عمده α-thujone (۴۰/۲ درصد)، β-thujone (۱۳/۳ درصد)، yomogi alcohol (۱۸/۵ درصد) و terpinen-4-ol (۹/۷ درصد) گزارش کردند. با توجه به نتایج دیگر محققین حضور و تفاوت در میزان ترکیب‌ها را می‌توان مشاهده کرد، از این‌رو نتایج این بررسی تأییدی بر وجود ترکیب‌های مهم در گونه *Anthemis hyalina* DC. می‌باشد که می‌توان از آن‌ها در صنایع دارویی و غذایی با توجه به نتایج موجود از آن بهره کافی را برد.

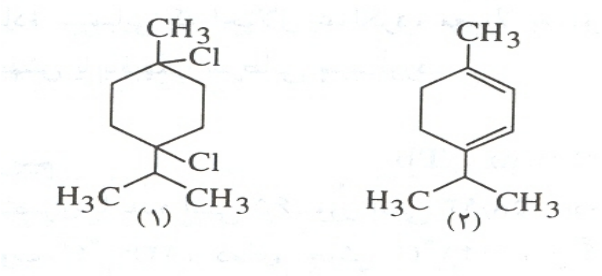
ترپینن ها[1] ; $C_{10}H_{16}$ Terpinenes هر سه همپار α- ، β- و γ-terpinene از ترپن های تک حلقه ای، $C_{10}H_{16}$ هستند که همگی، یک نوع دی هیدروکلرید (شکل-۱) پدید می آورند. α-terpinene ، پارا- منتادین (شکل-۲)، دمای جوش ۱۸۲ °C - ۱۸۰ دارد. این ماده در روغن هل، روغن گلپر و روغن گشنیز یافت می شود. هم‌چنین، به عنوان فرآورده اصلی، از عمل کردن لینالول و ژرانیول با متانوئیک اسید غلیظ و از عمل کردن α-pinene با سولفوریک اسید غلیظ یک α-terpineol با اگزالیک اسید به دست می‌آید. روشی برای خالص سازی کامل آن منتشر نشده است. β-terpinene (شکل-۲)، همواره در α-terpinene وجود دارد ولی به صورت خالص از منابع طبیعی به‌دست نیامده است بلکه به صورت مصنوعی، از sabinene تهیه شده است. دمای جوش ۱۷۴-۱۷۳ °C می‌باشد. γ-terpinene (شکل-۲) ، دمای جوش ۱۸۲ °C دارد. ترپنی تک حلقه ای است که در روغن گشنیز، اسانس لیمو، اسانس کومین، اسانس ajowan و اسانس رازیانه وجود دارد. هم‌چنین، α-terpinene در مخلوط هیدروکربن‌های حاصل از اثر سولفوریک اسید ضعیف بر ترپین هیدرات یا از اثر دادن pinene با محلول الکلی سولفوریک اسید موجود است.



شکل-۱. ساختار شیمیایی در ترکیب آلفاترپنین و گاما ترپنین

[1]. Terpinenes

Archive of SID
www.SID.ir



شکل-۲. ساختار شیمیایی در ترکیب بتا ترپنین و گاما ترپنین

جدول-۱. ترکیب‌های شیمیایی در اسانس سرشاخه گلدار.*Anthemis hyalina* DC

ردیف	نام ترکیب	شاخص کواتز	برگ و گل
۱	2-methyl -4-heptanone	۹۱۹	۰/۴
۲	sabinene	۹۷۱	۱/۲
۳	α-terpinene	۱۰۲۰	۵۸/۵
۴	n-octanol	۱۰۶۷	۰/۴
۵	trans- arbusculone	۱۰۷۰	۰/۵
۶	terpinolene	۱۰۸۸	۰/۴
۷	n-undecane	۱۱۰۰	۱/۰
۸	cis-thujone	۱۱۰۵	۳/۰
۹	trans-pinene hydrate	۱۱۲۳	۰/۳
۱۰	1-terpineol	۱۱۳۸	۰/۲
۱۱	p-menth-3-en-8-ol	۱۱۵۱	۰/۵
۱۲	terpin-4-ol	۱۱۷۴	۰/۴
۱۳	dihydro carveol	۱۱۹۳	۰/۵
۱۴	p-cymen-9-ol	۱۲۰۵	۰/۲
۱۵	trans-piperitol	۱۲۱۰	۰/۹
۱۶	trans-chrysanthenyl acetate	۱۲۴۰	۵/۳
۱۷	carvacrol, methyl ether	۱۲۴۷	۰/۵
۱۸	cis- chrysanthenyl acetate	۱۲۶۱	۱/۴
۱۹	2-undecanone	۱۲۹۴	۰/۶
۲۰	3-thujyl acetate	۱۲۹۸	۰/۲
۲۱	myrtenyl acetate	۱۳۱۱	۱/۰
۲۲	octadecanal	۱۳۶۷	۰/۲
۲۳	ethyl decanoate	۱۳۹۵	۰/۴
۲۵	trans-calamenene	۱۵۳۱	۰/۵
۲۶	germacrene B	۱۵۶۰	۲/۱
۲۷	β-calacorene	۱۵۶۶	۴/۰
۲۸	n-hexadecane	۱۵۹۵	۰/۸
۲۹	tetradecanal	۱۶۱۱	۰/۸
۳۰	α-acorenol	۱۶۳۳	۰/۲
۳۱	α-muurolol	۱۶۴۵	۰/۵
۳۲	α-eudesmol	۱۶۵۶	۰/۳
۳۳	7-epi- α-eudesmol	۱۶۶۶	۰/۳
۳۴	β-bisabolol	۱۶۷۴	۰/۴

www.SID.ir

ادامه جدول -۱

ردیف	نام ترکیب	شاخص کواتز	برگ و گل
۳۵	(E)-nuciferol	۱۷۲۸	۰/۹
۳۶	methyl hexadecanoate	۱۹۳۰	۰/۴
۳۷	isophytol	۱۹۴۲	۱/۷
۳۸	n-heneicosane	۲۱۰۷	۰/۵
۳۹	not identified	۲۱۲۴	۲/۸
۴۰	not identified	۲۱۲۹	۰/۸
۴۱	not identified	۲۲۸۷	۰/۴
۴۲	not identified	۲۴۸۴	۰/۴

۴. منابع

مظفریان، و. ۱۳۷۷ . فرهنگ نام‌های گیاهان ایران، صفحه ۵۶۰ ، شماره ۷۸۱۶ ، از انتشارات فرهنگ معاصر .

Adams, R.P. 1989. Identification of essential oils by Ion trap Mass Spectroscopy. Academic Press, San Diego, CA .

Bicchi, C. and Frattini, C. 1987. Considrations and remarks on the analysis of *Anthemis nobilis* L.essential oil by capillary Gas Chromatography, and "Hypbenated" Techniques. *J. chromatogr*. 411: 237-249 .

Bruno, M., Diaz, J. G. and Herz, W. 1991. Germacranolides from *Anthemis cupaniana*. *Phytochem* 10: 3458-3460.

Bulatovic, V. M., Menkovic, N. R., Vajs, V. E., Milosavljevic, S. M. and Djokovic, D. D. 1997. Essential oil of *Anthemis carpatica*. *J. Essent. Oil Res*. 9: 397-400 .

Davies, N. W. 1990. Gas Chromatographic retention index of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20 M phases. *J. Chromatogr*,503: 1-24.

Klimes, J., Lamparsky, D. and Scholz, E. 1981. vorkommen neuer bifunktioneller Ester im Romisch-Kamillenol (*Anthemis nobilis* L.). *Helv. Chem. Acta*, 64: 23-38 .

Lawrence, B. M. 1989. Essential oils 1981-1987. Allured publishing Corp., Carol stream, IL .

Pascual, T. J., Caballero, E., Caballero, C., Anaya, J. and Gonzalez, M. S. 1983. Alipbatic esters of *Chamamelum fuscatum* essential oil. *Phytochem*, 22: 1757-1759.

Rezaee, M. B., Jaimand, K. and Assareh, M. H. 2006. Chemical constituents of the leaf and flower oils from *Anthemis altissima* L. var. *altissima* from Iran. *Journal of essential oil Research*, 18: 142-143.

Teeddrogen, M. W. 1989. Ein Handbuch fur die praxis auf wissenschafilicher Grundlage. Wissenschaftiche Verlagsesellscheft mbH, Stuttgart.

Thomas, A. F. 1981. The occurrence of some diesters in Roman camomille oil. *Helv. Chim. Acta*, 64: 2397-2400.

Wichtl, M. 1989. Teeddrogen, Ein Handbuch fur die praxis auf wissenschafilicher Grundlage. Wissenschaftiche Verlagsesellscheft mbH, Stuttgart.

Archive of SID

www.SID.ir