بررسی ترکیب‌های شیمیایی اسانس گل و برگ *Achillea pachycephala* Rech. F.

***کامکار جایمند و محمدباقر رضایی**

گروه شیمی گیاهی، موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع تهران

چکیده

جنس بومادران در ایران ۱۹ گونه گیاه علفی چند ساله و غالباً معطر دارد که هفت گونه آن انحصاری ایران هستند. در این تحقیق گونه بومادران با نام علمی *Achillea pachycephala* Rech. F. در اوائل شهریور ماه سال ۱۳۸۳ از قله دماوند در ارتفاع ۳۲۰۰ الی ۳۸۰۰ متر جمع‌آوری گردید. نمونه با روش تقطیر با آب اسانس‌گیری شد. بازده اسانس در گل ۱/۳ درصد و در برگ ۰/۵ درصد را نشان داد. نمونه‌ها توسط دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنج جرمی (GC/MS) مورد تجزیه قرار گرفتند. ترکیب‌های عمده در گل trans–pinocarveol (۲۹/۲ درصد)، limonene (۱۸/۲ درصد)، myrtenyl acetate (۱۷ درصد) و pinocarvone (۱۱/۱ درصد) بودند که جمعاً ۷۵/۵ درصد از ۹۹/۹ درصد از کل اسانس را شامل می‌شود و در برگ camphor (۳۳/۸ درصد)، 1,8-cineole (۲٤ درصد) و pinocampheol (۱٦ درصد) بودند که ۷۳/۸ درصد از ۹۹/۳ درصد از کل اسانس بدست آمد. در ضمن درصد ترکیب‌های شناسایی شده به نسبت گونه‌های این جنس از اهمیت خاصی برخوردار هستند

واژه‌های کلیدی: بومادران قوچانی، تقطیر با آب، ترکیب‌های شیمیایی اسانس، ترانس – پینوکاروئول، کامفور

مقدمه

جنس بومادران متعلق به تیره Asteraceae در ایران دارای ۱۹ گونه علفی، چند ساله و غالباً معطر دارد که هفت گونه از آن انحصاری ایران هستند (مظفریان، ۱۳۷۷). گونه‌های بومادران از لحاظ مواد ثانویه دارای خصوصیات پیچیده‌ای می‌باشند و از جمله مونوترپن و سزکوئی‌ترپنها (پینن، کامفور و کاریوفیلن) را به عنوان اجزاء اصلی اسانس در خود دارند (Eglseek *et al*. 1988; Hethelyi *et al*. 1988). همچنین بعضی از گونه‌ها که ارزش دارویی و بهداشتی آنها به صورت مواد ثانویه در گونه‌های آن وجود دارد در دارونامه‌ها نیز فهرست شده‌اند (Chandler *et al*. 1982, Sacco *et al*. 1972). گونه‌هایی از این جنس که به عنوان گیاهان دارویی و معطر مطرح هستند، معمولاً دارای اسانس بیشتر در کرک‌های ترشحی برگ، ساقه و به ویژه در گل‌های گیاه می‌باشند (Twaij, 1983; Motl *et al*. 1990; Cernaj *et al*. 1983).

**e.mail*: Jaimand@rifr-ac.ir

بعضی از گونه‌های بومادران جهت رفع عفونت و درمان زخم‌ها بکار می‌روند و به عنوان داروهای افسانه‌ای از این گیاهان نام برده‌اند. بعضی از ترکیب‌ها توسط Mitich در سال ۱۹۹۰ مورد آزمایش قرار گرفته است (Mitich, 1990). مطالعه شیمیایی در مورد چندین گونه بومادران نشان دهنده آن است که دارای ترکیب‌های لاکتون سزکوئی‌ترپن، فنولی و استیلنئیک می‌باشند (Greger *et al*. 1981; Yusupov *et al*. 1977).

در این تحقیق از گونه بومادران *Achillea pachycephala* Rech. F. به روش تقطیر اسانس‌گیری و مهمترین مواد موثره اسانس توسط دستگاه‌های GC و GC/MS مورد شناسایی قرار گرفت.

مهمترین ترکیب‌های عمده‌ی برگ این گونه ۱،۸ سینئول و کامفور بود که ترکیب ۱،۸ سینئول (۲٤ درصد) دارای اثرات کرم‌کشی، خلط‌آور و به عنوان جلوگیری کننده از التهاب گلو و حنجره عمل می‌کند. همچنین ترکیب کامفور با ۳۳/۸ درصد دارای خواص دارویی، ضد التهاب و خلط‌آور مطرح است.

از جمله ترکیب‌های گل trans–pinocarveol (۲۹/۲ درصد)، limonene (۱۸/۲ درصد)، myrtenyl acetate (۱۷ درصد) و pinocarvone (۱۱/۱ درصد) و limonene (۱۸/۲درصد) می‌باشد، در ضمن ترکیب limonene در درمان بیماری آلزایمر به کار می‌رود و به عنوان داروی ضدسرطان، ضدآنفلوآنزا، جلوگیری کننده از جهش سلول‌ها، ضدتومور، ضدویروس، باکتری‌کش و ضدعفونت کننده است.

گیاه‌شناسی

بومادران با نام علمی *Achillea pachycephala* Rech. F. متعلق به تیره آفتابگردان که در منابع فارسی به نام بومادران قوچانی می‌نامند (مظفریان، ۱۳۷۷)، گیاهی است یک ساله یا دو ساله، سبز، به ارتفاع ۲۰ تا ۵۰ سانتیمتر. ساقه: ایستاده، ساده، برگدار، منتهی به گل آذین دیهیم مرکب، فشرده و متراکم. برگ: کمی کرکدار، یک بار شانه‌ای با پیرامونی خطی ـ سرنیزه‌ای باریک، با تقسیمات متعدد شانه‌ای سطحی با قطعات خطی، کمی کند، نوکچه‌دار، رگبرگ میانی باریک. گل‌ها: زرد، مجتمع واقع در کپه‌های بسیار کوچک و در دیهیمی مرکب و متراکم، گریبان تخم‌مرغی یا پهن دراز کرکدار، با براکته‌های کم رنگ، زورقی و در انتها مدور، گلچه‌های زبانه‌ای دوبار کوتاهتر از گریبان، فندقه پهن دراز ـ و اژ مثلثی با انتهای مسطح. موسم گل: خرداد. انتشار جغرافیایی: تقریباً در بیشتر نقاط غرب، شمال غرب (Eglseek *et al*. 1988).

مواد و روش‌ها

الف) جمع آوری و شناسایی

نمونه مورد مطالعه از قله دماوند در ارتفاع ۳۲۰۰ الی ۳۸۰۰ متری نزدیک مسجد صاحب الزمان در اوایل شهریور ۱۳۸۳ جمع‌آوری و در محیط آزمایشگاه گل و برگ *Achillea pachycephala* Rech. F. جدا و خشک گردید. شناسایی گیاه توسط بخش تحقیقات گیاه‌شناسی، موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع انجام شده است.

ب) روش استخراج

نمونه‌های خشک گل و برگ گیاه بومادران به روش تقطیر با آب به مدت ۳ ساعت اسانس‌گیری شد و بازده اسانس در گل ۱/۳ درصد و در برگ ۰/۵ درصد بدست آمدند.

ج) شرح دستگاه تقطیر با آب جایمند ـ رضایی

در روش تقطیر با آب نمونه گیاه در آب می‌جوشد و بخار آن وارد خنک کننده شده و تبدیل به قطره می‌گردد. اختلاف این طرح با نمونه‌های مشابه مثل طرح Clevenger در دارونامه بریتانیا، ۱۹۸۸ (British Pharmacopoeia)، طرح Miquel و همکاران ۱۹۷٦طرح A.O.A.C انجمن رسمی شیمی تجزیه ۱۹۹۰ (Association of Official Analytical Chemists) در نحوه قرار گرفتن خنک کننده‌های آن می‌باشد.

در این طرح نمونه پس از بخار شدن بلافاصله در محفظه دوجداره وارد شده و پس از خنک شدن در خنک کننده بالایی وارد بازوی کناری شده و اسانس در قسمت G می‌ماند و آب دوباره به بالون برگشت داده شده و جریان تقطیر ادامه می‌یابد. نحوه ورود آب به خنک کننده از طریق A وارد شده و از طریق B و C وارد ظرف دو جداره شده و از طریق D و E وارد خنک کننده بالایی و از F خارج می‌گردد. خنک کننده A و B را به این علت قرار دادیم که محل جمع‌آوری اسانس خنک بماند، چون ورود آب از A است و آب خنک، عرق برگشتی از خنک کننده‌های قبلی را خنک تر کرده و اسانس را در محل جمع آوری آن خنک تر نگهداری می‌کند.

د) تجزیه با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

دستگاه کروماتوگراف گازی الگوی GC–9A Shimadzu مجهز به دتکتور FID (یونیزاسیون با شعله هیدروژن) و داده‌پرداز EuroChrom 2000 از شرکت Knauer آلمان، ستون DB-5 (غیر قطبی) به طول ٦٠ متر، قطر داخلی ٠/٢٥ میلیمتر و ضخامت لایه فاز ساکن برابر ٠/٢٥ میکرون است. برنامه حرارتی ستون: دمای اولیه ٥٠ درجه سانتیگراد، دمای نهایی ٢٥٠ درجه سانتیگراد و سرعت افزایش دما برابر ٤ درجه سانتیگراد در دقیقه، دمای محفظه تزریق و آشکار ساز به ترتیب ٢٥٠ و ٢٦٥ درجه سانتیگراد تنظیم شد.

ه) تجزیه با دستگاه کروماتوگراف گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS)

دستگاه کروماتوگراف گازی الگوی Varian 3400 متصل به طیف سنج جرمی Saturn II با سیستم تله یونی[1] و با انرژی یونیزاسیون ٧٠ الکترون ولت. ستون مورد استفاده مانند ستون مورد استفاده در دستگاه GC می‌باشد. درجه حرارت ٤٠ تا ٢٥٠ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش ٤ درجه سانتیگراد در دقیقه، درجه حرارت محفظه تزریق ٢٦٠ دررجه سانتیگراد و دمای ترانسفرلاین ٢٧٠ درجه سانتیگراد تنظیم شده است.

شناسایی طیف‌ها به کمک شاخص‌های بازداری آنها که با تزریق هیدروکربن‌های نرمال (C_7–C_{25}) تحت شرایط یکسان با تزریق اسانس‌ها و توسط برنامه کامپیوتری نوشته شده (زبان بیسیک) محاسبه شدند. در ضمن مقایسه آنها با مقادیری که در منابع مختلف منتشر شده (Shibamoto *et al*. 1987; Davies *et al*. 1990; Adams *et al*. 1989) صورت پذیرفت و نیز با استفاده از طیف‌های جرمی ترکیب‌های استاندارد، استفاده از اطلاعات موجود در کتابخانه ترپنوییدها در کامپیوتر دستگاه GC/MS تایید شدند. محاسبه‌های کمی (تعیین درصد هر ترکیب) به کمک داده پرداز EuroChrom 2000 به روش نرمال کردن سطح[2] و نادیده گرفتن ضرایب پاسخ[3] مربوط به طیف‌ها انجام شده است.

نتایج

جدول ١: ترکیب‌های شیمیایی اسانس گل و برگ *Achillea pachycephala* Rech. F.

نام ترکیب	شاخص بازداری*	گل	برگ
tricyclene	٩٢٥	٠/٢	---
artemisiatriene	٩٢٩	٠/١	---
α - thujene	٩٣٣	٣/٦	---
α - pinene	٩٤١	---	٢/٨
α - fenchene	٩٤٩	٣/٩	---
camphene	٩٥٦	---	٢/٦
sabinene	٩٧٥	١/٨	---
β – pinene	٩٨٠	١/١	١/٠
3- octanone	٩٨٦	---	١/١
α – terpinene	١٠١٧	١/٤	---
p - cymene	١٠٢٣	٤/١	---
limonene	١٠٢٩	١٨/٢	٢/٤
1,8- cineole	١٠٣٤	---	٢٤/٠
cis – sabinene hydrate	١٠٧٢	---	٠/٥

[1]. Ion trap

[2]. Area normalization method

[3]. Response factors

terpinolene	۱۰۹۰	---	۲/۱
trans – sabiene hydrate	۱۰۹۷	۰/۷	---
n – nonanal/cis – thujone	۱۱۰٤	۰/۲	۰/۷
1,3,8-p-menthatriene	۱۱۱۱	---	۰/۸
cis- p –menth-2 – en – 1- ol	۱۱۲۰	۰/۵	۰/۸
chrysanthenone	۱۱۲٦	۰/٤	۱/۰
trans - pinocarveol	۱۱۳٦	۲۹/۲	۱/۰
camphor	۱۱٤۳	---	۳۳/۸
β – pinene oxide	۱۱٥٦	۰/۳	۰/۸
pinocarvone	۱۱٦۲	۱۱/۱	۰/٤
pinocampheol	۱۱٦٥	---	۱٦/۰
neoisoverbanol	۱۱۸۷	۱/۸	۰/٤
α - terpineol	۱۱۹۱	۰/۲	۲/۰
trans - dihydrocarvone	۱۱۹٥	۰/۲	---
myrtenyl acetate	۱۲۳۲	۱۷/۰	۲/۱
carvenone	۱۲٤۹	۰/۲	---
piperitone	۱۲٥۳	۱/۰	---
cis – verbenyl acetate	۱۲۸۲	۱/۹	۳/۰
مجموع درصد ترکیبها		۹۹/۹	۹۹/۳

* شاخص بازداری = شاخص بازداری بر روی ستون DB-5

بحث

محققین کمیت و کیفیت روغن اسانسی را به عوامل ژنتیکی و محیطی مربوط دانسته‌اند (Hoffmann *et al*. 1992; Clausen *et al*. 1948; British Pharmacopoeia). در ضمن اختلاف زیادی در میان ترکیب‌های موجود در اسانس یک گونه در شرایط مختلف رویشی وجود دارد (Hoffmann *et al*. 1992; Hanlidou *et al*. 1992). مطالعاتی در مورد ترکیب‌های اسانس گونه‌های بومادران نشان داده که بیشتر ترکیب های مونوترپن و سزکوئی‌ترپن و فنلی در آن به وفور یافت می‌شود. به طور کلی، مقدار مونوترپن‌ها بیشتر از سزکوئی ترپنها گزارش شده است.

محققین نشان داده‌اند که اثر آنتی‌اکسیدانی عصاره گونه‌های بومادران به دلیل وجود مواد موثره فلاونوئیدی و فنلی است (Angihorti *et al.* 2005). در تحقیق دیگر Orav و همکاران (۲۰۰٦)، ماده موثره کامازونی را مهمترین ترکیب اسانس گونه‌های بومادران گزارش نمودند.

Angihorti و همکاران (۲۰۰٦) مهمترین مواد موثره گونه‌های بومادران شامل سابینن، بتا ـ پینن، ۱،۸ـ سینئول، لینالول، آلفا تو اسمین، کامفور و کاریوفیلن اکسید می‌باشد (Benzic *et al*. 2003; Agnihorti *et al*. 2005).

مازندرانی و همکاران (۲۰۰٦) مهمترین مواد موثره گونه *A. millefolium* شمال شرق ایران را ژرانین استات، ژرانیول، سینالول، کامفور، ۱،۸ ـ سینئول و بتاکاریوفیلن گزارش نمودند.

در این تحقیق گونه مورد نظر از قله دماوند در ارتفاع ۳۸۰۰–۳۲۰۰ متری در اوایل شهریور ۱۳۸۳ جمع‌آوری و نتایج ترکیب‌ها با بررسی‌های قبلی فرق دارند. همانطوری که در جدول ۱ مشاهده می‌شود ترکیب‌های عمده در گل trans–pinocarveol (۲۹/۲٪)، limonene (۱۸/۲٪)، myrtenyl acetate (۱۷٪) و pinocarvone (۱۱/۱٪)، در برگ camphor (۳۳/۸٪)، 1,8-cineole (۲٤٪) و pinocampheol (۱٦٪) بدست آمد.

بنابراین، همانطور که از نتایج تحقیقات به عمل آمده مشاهده می‌شود، اسانس این گونه با توجه به ترکیب‌های شناسایی شده در آن می‌توان در جهت مصارف دارویی بکار برده شود.

در این تحقیق ترکیب‌های مهمی را که کاربرد دارویی دارند، شناسایی شدند؛ نظر به اینکه امکان توسعه کشت این گیاه در ایران امکان‌پذیر است. بهتر است از طرف صنایع داروسازی کشورمان بیشتر مورد توجه قرار گیرد، همانطوری که از عصاره گیاهان در کشورهای اروپایی استفاده می‌برند.

سپاسگزاری

در اینجا لازم می‌دانم از مسئولان محترم موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع که امکان انجام این تحقیق را فراهم نمودند تشکر، می‌نمایم و همکاران محترم بخش آقایان دکتر مهدی میرزا و مهندس محمدمهدی برازنده جهت همکاری در تهیه طیف‌های GC/MS و GC قدردانی و سپاسگزاری نمایم.

منابع

مظفریان، ولی ا.... ۱۳۷۷. فرهنگ نام‌های گیاهـان ایـران، چـاپ فرهنگ معاصر، صفحه ۱۲-۱۱.

قهرمان، ا. ۱۳۶۵. فلور رنگی ایران، انتشارات موسسه تحقیقـات جنگل‌ها و مراتع، جلد ۸، شماره ۸۸۵.

Achilladelis, B. and Hanson, J.R., 1968. Terpenoid biosynthesis. III. Incorporation of geranyl pyrophosphate into cineole. Phytochemistry, 7 (8), 1317-1319.

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

Angihorti, V.K., Lattoo, S.K., Thappa, R.K., Kaul, P. **2005**. Chemical variability in the essential oil components of *A. millefolium* agg in Indian plantamed. 71(3): 280-283.

Association of Official Analytical Chemists. 1990. Official Methods of Analysis, 15th Edition, Edited by Kenneth Helrich, Volatile oil, page 1001.

Benzic, N.M., Skocibusic, B., Kocak, S. 2003. Composition and antimicrobial activity of *A. clarennae*. J. Essent. Phytotherap, 17(9): 1037-1040.

British Pharmacopoeia. 1988. Vol, 2, pp A137-A138, HMSO. London.

Cernaj, P.; Liptakova, H., Mohr, G.; Repeak, M. and Honcariv, R. 1983. Variability of the content and composition of essential oil during ontogensis of *Achillea collina* Becker., Herb Hung., 22, 21-27.

Chandler, R.F.; Hooper, S.N. and Harvey, M.J. 1982. Ethnobotany and phytochemistry of yarrow, *Achillea millefolium*, Compositae, Econ. Bot., 36, 203–223.

Clausen, J.; Keck, D.D. and Hiersey, W.M. 1948. Experimental studies on the nature of species. III Environmental responses of climatic races of *Achillea*. Carnegia Inst. Washington publ. Washington 581, pp.132.

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.

Eglseer, K., Jurenitsch, J., Saukels, J., Franz, Ch. and Kubelka, W. 1988. Vergleichende untersuchungen des atherischen Oles verschiedener sippen des *Achillea millefolium* Aggregats., Scientica Pharmaceutica, 56: 15.

Gildemeister, E. and Hoffmann, F., 1963. Die atherischen Ole, (Merkel, D., ed.) 4thedn., vol.IIIc, pp. 213-225.

Greger, H.; Grenze, M. and Bohlmann, F. 1981. Polyacetylenic compounds, Part 260. Amides from *Achillea* species and leucocyclus formosus., Phytochemistry, 20, 2579 – 2581.

Hanlidou, E.; Kokkini, S. and Kokkalou, E. 1992. Volatile constituents of *Achillea abrotanoides* in relation to their infragenetic variation. Biochem. Syst. Ecol., 20, 33– 40.

Hethelyi, E; Danos, B. and Tetenyi, P. 1988. Investigation of the essential oils of the *Achillea* genus. 1. The essential oil composition of *Achillea distans* W. ET K. Ex. Willd., Herba Hungarica, 27: 35–42.

Hoffmann, L.; Fritz, D.; Nitz, S.; Kollmannsberger, H. and Drawert, F. 1992. Essential oil composition of three polyploids in the *Achillea millefolium* complex. Phytochemistry, 31, 33 – 40.

Mazandarani, M., Behmanesh, B., Rezaei, M.B., Ghaemi, E. 2006. Ethnobotany, chemical composition and antibacterial activity of *A. milefolium* in north of Iran, Asian Jornan, (3): 105-110.

Miquel, J.D.; Richard, H.M. and Sandret, F.G. 1976. Volatile constituents of Moroccan Thyme oil. J. Agric. Food Chem., 24: (4), 833-835.

Mitich, L.W. 1990. Yarrow – The herb of *Achilles*. Weed Technol., 4, 451– 453.

Motl, O.; Ochir, G. and Kubeczka, K.H. 1990. Composition of *Achillea asiatica* Serg. Essential oil, Flav. Fragr. J., 5, 153–155.

Orav, A., Rael, A., Arak, E. 2006. Composition of essential oil of Achillea species in different geographical origin. Phytochem. 55, 3: 155-165.

Sacco, T.; Nano, G.M. and Frattini, C. 1972. Ricerche botaniche chimico–essenziere su alcune *Achilee montane* dell' acro alpino centro–occidentale, Primo Contributo. Ess. Der. Agrum., 42, 316 – 324.

Shibamoto, T. 1987. Retention Indices in Essential Oil Analysis. In: Capillary Gas Chromatography in Essential oil analysis. Edits. P.Sandra and C.Bicchi, 259-274.

Simonesen, J.L. and Owen, L.N., 1947. The terpenes 2ndedn, Vol. 1, pp.359-370, University press, Cambridge.

Twaij, H.A.A. 1983. Some pharmacological studies of *Achillea santolina* L. and *Achillea micrantha* M.B., Fitoterapia, 54, 25 – 32.

Yusupov, M.I.; Kasymov, S.Z.; Abdullaev, N.D.; Sidyakin, G.P. and Yagudaev, M.R. 1977 New isorideniin lactone from *Achillea biebersteinii*. Khim. Prir. Soedin. 13, 800–802.