

شناسایی ترکیبهای اسانس گیاه *Geranium rotundifolium* L.

محمد مهدی برازنده^۱

چکیده

گونه گیاهی *Geranium rotundifolium* L. از گیاهان تیره Geraniaceae به عنوان گونه‌ای معطر در اوایل خردادماه ۱۳۸۰ از باغ گیاه‌شناسی ملی ایران جمع‌آوری گردیده و جهت استخراج اسانس آن از ۴۶ گرم برگ خشک آن به روش تقطیر با آب^۱ استفاده گردید. به دلیل پایین بودن بازده اسانس، جداکردن آن از فاز آبی به وسیله دی اتیل اتر صورت گرفت. سپس ترکیبهای موجود در نمونه استخراجی توسط دستگاههای کروماتوگرافی گازی (GC/FID)^۲ باستون مویینه و کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی^۳ (GC/MS) مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفتند. در میان ۴۲ ترکیب شناسایی شده در این اسانس، به ترتیب ترکیبهای آلفا- ترپینیل استات (۳۹/۳٪) و پولگون (۲۷/۷٪)، بالاترین درصد را به خود اختصاص می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: ژرانیوم، روغن اسانسی، آلفا- ترپینیل استات، پولگون

۱- عضو هیأت علمی مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع پست الکترونیکی: m_baraz@hotmail.com

مقدمه

در واقع هیچ ارتباطی بین اسانس ژرانیوم (geranium oil) و اسانس‌هایی که از گونه‌های مختلف جنس ژرانیوم بدست می‌آیند، وجود ندارد، زیرا اسانس ژرانیوم از گونه‌های مختلف *pelargonium* بدست می‌آید، در حالی که بنابر آنچه در منابع ذکر شده، از میان گونه‌های گیاهی ژرانیوم تنها گونه‌های *G. graveolens*, *G. terebinthinaceum* آن هم به مقدار کم اسانس تولید می‌کنند.

با بررسیهای بعمل آمده در منابع مختلف در مورد ترکیبهای اسانس هیچ‌گونه از جنس ژرانیوم گزارشی منتشر نشده و گزارشهای انتشار یافته همگی در مورد اسانس شمعدانی می‌باشند که همان‌طور که گفته شد از گونه‌های مختلف *pelargonium* بدست می‌آیند.

Naves در سال ۱۹۲۹ روغن اسانسی *G. Macrorrhizum* L. را که در بخشهای ویژه‌ای از فرانسه، ایتالیا و کشورهای ناحیه بالکان به حالت وحشی رشد می‌کنند، تحلیل کرده و ترکیبهای زیر را بدون اشاره به درصد هر یک از آنها مانند ترکیب n-triacontane به فرمول $C_{30}H_{62}$ با نقطه ذوب ۶۶ درجه، اسیدهای چرب آزاد، به مقدار کمی کربنهای C_6-C_8 ، و ترکیبهای ژرماکرول، ژرانیول، سزکوئی‌ترپنهای تک حلقه‌ای و دو حلقه‌ای و یک سزکوئی‌ترین الکی گزارش نموده است.

مشخصات گیاه‌شناسی

گیاهان این تیره Geraniaceae به‌طور عام علفی و به ندرت به صورت درختچه‌های کوچک هستند. از نظر شکل ظاهر نیز تفاوت کلی با یکدیگر نشان می‌دهند. در مجموع از ۱۲ جنس و ۸۰۰ گونه گیاه تشکیل می‌یابند که غالب آنها در مناطق معتدله و گرم دو نیمکره پراکندگی دارند (زرگری، ۱۳۶۶).

از ویژگیهای آنها این است که معمولاً برگهایی متناوب و اسپیتولدار (در برخی گونه‌های معطر) و گل‌هایی نر- ماده، منظم، شامل ۵ کاسبرگ آزاد یا متصل به هم در قاعده و ۵ گلبرگ دارند. مادگی آنها از ۵ برچه تشکیل می‌یابد که در هر یک ۱ تا ۱۰ تخمک جای دارد. تخمدان آنها پس از رسیدن به میوه خشکی تبدیل می‌شود که به تعداد برچه‌های مادگی، تجزیه حاصل می‌نماید. منقار برچه‌های آن در بعضی از این گیاهان، پس از رسیدن کامل میوه، به دور خود پیچیده و به شکل فنر در می‌آید (زرگری، ۱۳۶۶).

عده‌ای از گیاهان این تیره، دارای تانن، اسیدگالیک، مواد رزینی و موسیلاژ هستند. بعضی از آنها به علت دارا بودن اسانس و مواد مؤثر، در داروسازی و صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمونه‌های زیبا و زینتی متعددی در میان آنها یافت می‌گردد (زرگری، ۱۳۶۶).

گونه *Geranium rotundifolium* L. گیاهی یکساله، پوشیده از تارهای ستاره‌ای شکل و به ارتفاع ۴۰-۱۰ سانتیمتر است. برگ‌های کلیوی-مدور و منقسم به ۷ لوب باکناره لوبدار دارد. گل‌های آن به رنگ صورتی روشن و زیباست. در نواحی مختلف آسیا، از جمله ایران، شمال آفریقا و همچنین در سیبری می‌روید. مدر و قابض است (زرگری، ۱۳۶۶).

این گیاه در نواحی شمالی ایران، گرگان، چالوس، گیلان: رودبار، رشت، بندرانزلی، آذربایجان: علی بلاغ، حسن بگلو. کرمانشاه: بیستون، کرند، قصرشیرین. همدان، نواحی غربی اصفهان. اراک. رزوند. لرستان: درود. بختیاری. فارس: بین اردکان و کازرون، کوه دشته، بوشهر، کوه کمارج. کرمان. خراسان: کوه نیشابور (احمد ماهوان)، اطراف مشهد: دره اخملا. اطراف تهران و یزد می‌روید (زرگری-۱۳۶۶).

مواد و روشها

الف- جمع آوری گیاه و اسانس گیری

گونه گیاهی *Geranium rotundifolium L.* در اوایل خرداد ماه ۱۳۸۰ و در مرحله گلدهی کامل از باغ گیاهشناسی ملی ایران واقع در محل مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع جمع آوری گردید. این گونه در بخش گیاهشناسی مؤسسه، مورد شناسایی قرار گرفت.

مقدار ۶۶ گرم از برگ خشک آن به روش تقطیر با آب اسانس گیری شد که به دلیل پایین بودن میزان اسانس، توسط دی اتیل اتر از آب جدا گردید.

ب- تجزیه اسانس به وسیله دستگاه کاپیلاری گاز کروماتوگراف متصل به دتکتور FID (CGC-FID)

دستگاه مورد استفاده، شامل گاز کروماتوگراف شیمادزو سری ۹A مجهز به آشکار ساز یونیزاسیون توسط شعله هیدروژن و نرم افزار جدید Eurochrom 2000 for Windows می باشد. ستونهای مورد استفاده DB-1 با فاز ثابت Dimethyl polysiloxane که ستونی غیر قطبی است؛ و DB-WAX با فاز ثابت Polyethylene glycol که ستونی قطبی می باشد هر کدام به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلیمتر و لایه فاز ساکن به ضخامت ۰/۲۵ میکرون. استفاده از دو ستون با قطبیت های مختلف، به منظور رسیدن به جداسازی^۴ بهتر ترکیبها انجام شد.

تجزیه اسانسها به روش گاز کروماتوگرافی با برنامه ریزی خطی درجه حرارت^۵ با دمای اولیه ۵۰ و دمای نهایی ۲۵۰ درجه سانتیگراد که در هر دقیقه ۴ درجه سانتیگراد به آن اضافه می گردد، انجام شد.

نمونه ها به صورت خالص (بدون رقیق کردن توسط حلال) به حجم ۰/۱ میکرولیتر و توسط سرنگ ده میکرو لیتری هامیلتون تزریق شدند. رقیق کردن نمونه ها به روش شکافت^۶ و با نسبت شکافت^۷ ۱۰۰:۱ انجام گرفت. گاز حامل، هلیوم (با درجه

خلوص ۹۹/۹۹٪) بود که فشار ورودی آن به ستون برابر ۳ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع تنظیم شد.

پ- تجزیه اسانس به وسیله دستگاه گازکروماتوگراف متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS):

دستگاه مورد استفاده، شامل گاز کروماتوگراف واریان مدل ۳۴۰۰ متصل به طیف سنج جرمی با سیستم تله یونی^۸ و با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت. ستون مورد استفاده DB-1 با مشخصات و برنامه دمایی مشابه ستون دستگاه GC بود.

شناسایی پیکها با استفاده از شاخصهای بازداری^۹ محاسبه شده توسط برنامه کامپیوتری و مقایسه آنها با مقادیر متناظر که در منابع منتشر گردیده (Shibamoto و همکاران، ۱۹۸۷) انجام و توسط طیفهای جرمی آنها تأیید گردیدند.

محاسبات کمی (تعیین درصد هر ترکیب) به کمک نرم افزار جدید و به روش نرمال کردن سطح^۱ (در این روش غلظت هر ترکیب از تقسیم سطح پیک متناظر با آن ترکیب بر مجموع سطوح پیکهای متناظر با همه ترکیبها بدست آمده و از ضرایب پاسخ^{۱۱} ترکیبها صرفنظر می گردد) انجام گردید.

نتایج

ترکیبهای شناسایی شده در اسانس این گونه شمعدانی در جدول شماره (۱) دیده می شوند. در میان ۴۲ ترکیب شناسایی شده در این اسانس، ترکیبهای آلفا- ترپینیل استات (۳۹/۳٪)، پولگون (۲۷/۷٪)، آلفا- کورکومن (۳/۵٪)، منت-۲-ان-۱-ال (۲/۴٪)، آلفا- ترپینئول (۲/۰٪)، لیمونن (۱/۹٪)، بورنیل استات (۱/۹٪)، بتا- کاریوفیلن اکساید (۱/۹٪)، بتا - کاریوفیلن (۱/۵٪)، بورنئول (۱/۳٪)، فیتول (۱/۲٪)، کارواکرول (۱/۰٪) و آلفا- توجون (۱/۰٪) بالاترین درصد را به خود اختصاص می دهند.

جدول شماره ۱- ترکیبهای شناسایی شده در اسانس برگ *Geranium rotundifolium* L.

درصد	شماره بازداری ^a	نام ترکیب	شماره ترکیب
۱/۰	۹۱۶	α -thujene	۱
۰/۱	۹۶۳	sabinene	۲
۰/۳	۹۷۹	myrcene	۳
۰/۱	۱۰۰۹	ortho-cymene	۴
۱/۹	۱۰۱۹	limonene	۵
۰/۲	۱۰۵۶	γ -terpinene	۶
۰/۴	۱۰۸۱	terpinolene	۷
۰/۶	۱۰۸۵	linalool	۸
۰/۲	۱۰۹۰	n-nonanal	۹
۰/۲	۱۱۰۱	cis-limonene oxide	۱۰
۰/۱	۱۱۲۲	trans-pinocarveol	۱۱
۲/۴	۱۱۳۱	menth-2-en-1-ol	۱۲
۰/۱	۱۱۴۵	δ -terpineol	۱۳
۱/۳	۱۱۴۸	borneol	۱۴
۰/۳	۱۱۶۰	terpinen-4-ol	۱۵
۲/۰	۱۱۷۱	α -terpineol	۱۶
۰/۳	۱۱۷۹	verbenone	۱۷
۰/۳	۱۱۹۲	estragole(methyl chavicol)	۱۸
۲۷/۷	۱۲۱۴	pulegone	۱۹
۱/۹	۱۲۶۸	bornyl acetate	۲۰
۰/۱	۱۲۷۰	cis-sabinyl acetate	۲۱
۱/۰	۱۲۷۶	carvacrol	۲۲
۰/۳	۱۳۱۵	cis-carvyl acetate	۲۳
۳۹/۳	۱۳۳۲	α -terpinyl acetate	۲۴
۰/۴	۱۳۵۷	geranyl acetate	۲۵
۰/۶	۱۳۸۳	β -bourbonene	۲۶
۱/۵	۱۴۱۶	β -caryophyllene	۲۷
۰/۲	۱۴۲۵	neryl acetate	۲۸
۰/۲	۱۴۲۹	trans- α -bergamotene	۲۹
۰/۲	۱۴۳۲	β -cedrene	۳۰
۰/۲	۱۴۴۲	cis- β -farnesene	۳۱
۰/۱	۱۴۴۸	α -humulene	۳۲
۰/۳	۱۴۶۰	β -ionone	۳۳
۳/۵	۱۴۶۷	γ -curcumene	۳۴
۰/۸	۱۴۷۳	germacrene-D	۳۵
۰/۲	۱۴۸۹	(Z,E)- α -farnesene	۳۶
۰/۴	۱۴۹۵	β -bisabolene	۳۷
۰/۲	۱۵۰۹	β -sesquiphellandrene	۳۸
۰/۷	۱۵۶۲	spathulenol	۳۹
۱/۹	۱۵۶۹	β -caryophyllene oxide	۴۰
۰/۳	۱۵۹۴	globulol	۴۱
۱/۲	۲۰۹۴	phytol	۴۲

a-شاخصهای بازداری با تزریق مخلوط هیدروکربنهای نرمال (C₇-C₂₅) به ستون DB-1 محاسبه شده‌اند.

بحث

با توجه به گزارشهای انتشار یافته در مورد اسانس گونه‌های مختلف شمعدانی می‌توان گفت که ترکیبهای این اسانس برای اولین بار گزارش می‌شوند. خواص کلی این اسانس را می‌توان مربوط به دو ترکیب اصلی آن یعنی آلفا- ترپینیل استات و پولگون دانست، بنابراین به ذکر خواص این دو ترکیب در زیر می‌پردازیم:

ترپینیل استات یک مشتق از استری ترپینئول‌ها بوده که از تقطیر روغن کاج خام (CPO=Crude Pine Oil) بدست می‌آید. این استر در اسانسهای کایپوت (نوعی درخت غار که در کالیفرنیا می‌روید و به برگ بوی کالیفرنیا معروف است)، سرو (Cypress)، اسانس هل منطقه مالابار (ناحیه‌ای در خط ساحلی جنوب غربی هند) و احتمالاً در تعداد کمی از اسانسهای دیگر یافت می‌شود. جداسازی این ترکیب به وسیله تقطیر جزء به جزء و در شرایط خلأ انجام می‌شود.

ترپینیل استات به روش صابونی کردن و شناسایی اجزاء به شکل آلفا- ترپینئول و اسیداستیک شناخته می‌شود. صابونی کردن این ترکیب به سهولت ترکیبهایی نظیر ژرانیل استات یا لینالیل استات نمی‌باشد.

موارد استفاده آن شامل تعدیل کننده (modifier) عمومی ترکیبهای معطر لاوندر و معطر کردن صابونها و انواع آماده‌سازهای فنی (Technical Preparations) به علت بوی قوی و قیمت پایین آن می‌باشد. در ساخت صابون نیز به علت پایداری خوب آن نسبت به قلیاها از این ترکیب استفاده می‌شود. ترکیب اصلی، ایزومر آلفا می‌باشد که در ساخت مواد معطر و چاشنی‌ها به کار می‌رود.

d-pulegone به‌عنوان ترکیب اصلی (۹۰-۸۰٪) در اسانس *Mentha pulegium* و *Hedeoma pulegioides pennyroyal* پیدا می‌شود. این ترکیب همچنین در اسانس نعناع ژاپنی (*Mentha arvensis* var. *piperascens*)، در اسانس *pycanthemum* و *Calamintha nepeta lanceolatum* و غیره وجود دارد.

پولگون را می‌توان از روغنهای اسانسی جدا کرده و به وسیله تبدیل آن به ترکیب اضافی بای سولفیت سدیم یا ترجیحاً سولفیت سدیم که از آن طریق کتون می‌تواند با عمل قلیایی دوباره تشکیل شود، خالص کرد.

برای این منظور Baeyer و Henrich اسانس pennyroyal را با حجمهای ۰/۲۵ الکل رقیق کرده و بعد مخلوط بدست آمده را برای مدت طولانی با محلول بی‌سولفیت سدیم، بهم زدند. سپس کمپلکس کریستالی بدست آمده با سود (Soda) تجزیه شد (Guenther, ۱۹۶۲).

برای جداسازی و همچنین برای محاسبه کمی پولگون، روش سولفیت سدیم به طور کلی به روش بی‌سولفیت سدیم ترجیح داده می‌شود. به دلیل آنکه پولگون به سهولت با سولفیت سدیم واکنش نمی‌دهد، این فرآیند باید به کمک محلول سولفیات سدیم خنثی و با تکان دادن آن به مدت ۴ ساعت در یک حمام آبی در حال جوش انجام شود.

پولگون، روغنی با بوی مشابه بوی منتون و منتول می‌باشد که هنگامی که تازه تهیه شده باشد، بی‌رنگ است ولی با گذشت زمان به رنگ زرد تبدیل می‌شود. پولگون برای خوشبوکردن صابونها بکار می‌رود، ولی به طور عمده ماده اولیه در ساخت منتول مصنوعی می‌باشد.

سپاسگزاری

مؤلف از مسئولان محترم مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع که امکان انجام تحقیق حاضر را فراهم کردند و همچنین از بخش گیاهشناسی جهت شناسایی گونه مذکور مؤسسه سپاسگزاری می‌کند.

واژه‌نامه

1. Hydrodistillation
2. C.G.C-FID(Capillary Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector)
3. GC/MS(Gas Chromatograph/Mass Spectrometer)
4. Resolution
5. LTPGC(Linear Temperature Programmed Gas Chromatography)
6. Split
7. Split Ratio
8. Ion Trap
9. Retention Indices
10. Area Normalization Method
11. Response Factors

منابع

- زرگری، ع.، ۱۳۶۶. گیاهان دارویی. جلد اول. انتشارات دانشگاه تهران.
- Shibamoto, T. 1987, Retention indices in essential oil analysis in:Capillary Gas Chromatography in Essential Oils Analysis.Edits., P. Sandra and C.Bicchi, P. 259-277, Dr. Alperd Huethig Verlag, New York.
 - Davies, N. W., 1990. Gas Chromatographic Retention Indices of Monoterpenes and Sesquiterpenes on Methylsilicone and Carbowax 20M Phases. J. Chromatogr.,503:1-24.
 - Guenther, E., 1962. The Essential Oils, Vols. 1,6, Van Nostrand Co. New York.

Essential Oil Composition of *Geranium rotundifolium* L.

M. M. Barazandeh¹

Abstract

The aerial parts of *Geranium rotundifolium* L. were collected during the flowering stage from National Botanical Garden of Iran in Jun 2001. Dry leaves of the plant were hydrodistilled for obtaining the essential oil. No significant amount of the oil was produced so it was separated from water by adding diethyl ether, and analysed by GC and GC/MS.

The major constituents determined in leaf oil were α -terpinyl acetate (39.3%) and pulegone (27.7%), respectively.

Key words: Geranium. Essential oil, α -terpinyl acetate, pulegone

1- Research Institute of Forests and Rangelands, P.O.Box 13185-116, Tehran - Iran.
E-mail: m_baraz@hotmail.com

Essential Oil Composition of *Geranium rotundifolium* L.

M. M. Barazandeh¹

Abstract

The aerial parts of *Geranium rotundifolium* L. were collected during the flowering stage from National Botanical Garden of Iran in Jun 2001. Dry leaves of the plant were hydrodistilled for obtaining the essential oil. No significant amount of the oil was produced so it was separated from water by adding diethyl ether, and analysed by GC and GC/MS.

The major constituents determined in leaf oil were α -terpinyl acetate (39.3%) and pulegone (27.7%), respectively.

Key words: Geranium. Essential oil, α -terpinyl acetate, pulegone

1- Research Institute of Forests and Rangelands, P.O.Box 13185-116, Tehran - Iran.
E-mail: m_baraz@hotmail.com