

بررسی ترکیبهای شیمیایی اسانس پوست میوه و برگ بنه

Pistacia atlantica subsp. mutica

کامکار جایمند - محمد باقر رضایی و یحیی دهقانی شورکی

چکیده:

بنه یا چاتلانقوش با نام علمی *Pistacia atlantica subsp. mutica* از انواع پسته وحشی غالب در فلات ایران است. حدود دو میلیون هکتار از زمینهای ایران برای رشد و نمود این گیاه با ارزش مستعد است. چون این گیاه اندامهایی با ترکیبهای معطر دارد، پوست میوه و برگ بنه جهت شناسایی ترکیبهای شیمیایی آن در سال ۱۳۷۷ از پارک خجیر در شرق تهران جمع آوری گردید. اسانس نمونه پوست میوه به روش تقطیر با آب^۱ و نمونه برگ به روش تقطیر با بخار آب^۲، گرفته شده اند. بازده اسانس بر اساس نسبت پوست میوه تر ۰/۵۸ و در نمونه های برگ درخت نر ۰/۰۷ درصد و برگ درخت ماده ۰/۰۴ درصد با وزن تر محاسبه گردیده است.

ترکیبهای اسانس با دستگاههای کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS) شناسایی شده اند. بیشترین ترکیبها در اسانس پوست میوه در مرحله رشد نهایی را ترکیبهای α -pinene (۷۳/۶ درصد)، β -pinene (۵/۳ درصد)، myrcene (۳/۳ درصد) و camphene (۲/۳

^۱ - Hydrodistillation

^۲ - Steam distillation

درصد) تشکیل می‌دهند، و در نمونه برگ درخت نر بیشترین ترکیبها عبارتند از: α -pinene (۳۶/۲ درصد)، γ -cadinene (۱۷/۹ درصد) و β -pinene (۶/۳ درصد) و در اسانس برگ درخت ماده α -pinene (۲۱/۷ درصد)، γ -cadinene (۱۹/۳ درصد) و *myrcene* (۴/۷ درصد) بیشترین را تشکیل میدهند.

مقدمه

بنه یا چاتلانقوش *Pistacia atlantica subsp. mutica* از پسته‌های وحشی غالب در فلات ایران است. حدود دو میلیون هکتار از زمینهای ایران برای رشد و نمو این گیاه با ارزش مستعد است (۱). بنه از خانواده *Anacardiaceae* است که میوه آن یک شفت است. این گیاه در ایران با نامهای محلی متعددی شناخته می‌شود (۲). این درختان از نظر نقش زیست محیطی، اقتصادی و حفاظتی بسیار اهمیت دارند. با توجه به اینکه در اکثر مواقع در مناطق کوهستانی و روی شیبها و خاکهای ضعیف رشد می‌کنند در حفاظت خاک، اهمیت زیادی دارند. میوه درختان بنه بیشتر استفاده سنتی دارد و بخشی از نیازهای غذایی، دامی و مالی روستائیان را تامین دارند. میوه درختان بنه بیشتر استفاده سنتی دارد و بخشی از نیازهای غذایی، دامی و مالی روستائیان را تامین می‌کند و مقداری نیز به خارج از کشور صادر می‌شود. مهمترین محصول درخت بنه صمغ (سقز) است. سقز، صمغ مرغوبی است که از نظر ترکیبهای شیمیایی و ساختمان فیزیکی در زمره الثورزینها^۳ محسوب می‌شود و با توجه به درجه خلوص مواد تشکیل دهنده‌اش [تربانتین (α -pinene) و کلوفان] نسبت به محصولات مشابهی که هم اکنون در

^۳ - Oleoresin

بسیاری از کشورهای آسیا، اروپا و آمریکا بعمل می‌آید، برتری داشته و در صنایع دارویی و ساخت مواد شیمیایی بنیانی استفاده فراوانی دارد (۳)، و این ماده نسبت به میوه بنه بیشتر صادر می‌گردد. صمغ به دسته ای از پلی ساکاریدها یا مشتقات آنها گفته می‌شود که در آب سرد و گرم حل می‌شوند و محلول چسبنده ای ایجاد می‌کنند (۵). پکتینها ترکیبهای نزدیک به صمغها می‌باشند که با آب محلولهای کلوئیدی تولید می‌نمایند که به سهولت به ژل تبدیل می‌شوند (۶). رزینها ترکیبهای نامحلول در آب، اما محلول در الکل و بیشتر حلالهای آلی می‌باشند. در حرارت معمولی 25°C به حالت نیمه سیال می‌باشند. رزین شامل ۹۰ درصد اسید رزینی و حدود ۱۰ درصد مواد طبیعی از قبیل *anhydridas* استرولها و عمدتاً *Sitosterol* و دی ترین آلدئیدی و الکلها است (۹). رزینها با شعله دود دار مشخصی می‌سوزند. رزینها را ممکن است به عنوان آخرین ترکیب در متابولیسم گیاهی دانست ولی بعضی معتقدند که حاصل اکسیداسیون ترپنها می‌باشند (۷).

هدف از این بررسی شناسایی ترکیبهای اسانس و میزان آنها در پوست رنگی میوه و برگ آن است. جمع آوری نمونه از پارک جنگلی خجیر واقع در کوهپایه‌های شرق تهران صورت گرفته است. به رغم مطالعاتی که در مورد ترکیبهای موجود در صمغ (سقز) حاصل از تنه این گیاه شده است (۱)، این نخستین کار تحقیقاتی است که در مورد ترکیبهای پوسته رنگی میوه و برگ پوسته وحشی نیز صورت گرفته است. در مورد تاثیر پارامترهای زیستی-محیطی و تیغ زدن در گونه *Pistacia atlantica Desf.* در تولید روغنهای اسانسی رزین در سه استان کرمانشاه، لرستان و ایلام فرهنگ مراقبی در مورد گونه *Pistacia atlantica*

subsp. mutica که از منطقه نخجیر جمع آوری نمودند مقدار ترکیب α -pinene را ۹۱ درصد گزارش کرده است (۸). در مورد ترکیبهای اسانس میوه پسته گونه *Pistacia vera* L. در سال ۱۹۹۳ بررسیهایی صورت گرفته است و درصد ترکیب α -pinene را ۵۴/۴ درصد گزارش کرده اند (۱۰).

ویژگیهای گیاه شناختی:

بنه درختی با ارتفاعی تا ۱۵ متر (۱۰)، با تنه ای به نسبت قطور، ناصاف، تیره رنگ است. برگهای آن شبیه برگهای پسته شانۀ ای فرد با ۵-۲ سانتیمتر برگچه، هر برگچه بیضی کشیده و نوکدار روی برگ سبز روشن مایل به آبی براق و پشت برگ سبز مات و کنار برگها کمی مژۀ دار است، گل آذین خوشه ای باز است. میوه آن کوچک در ابعاد ۸-۵ میلیمتر با دم کوتاه، دارای پریکاپ معطر و آندوکارپ سخت و چوبی و دانه آن روغنی است (۴). از ساقه درخت چاتلانقوش صمغی استخراج می شود که از آن در نقاشی و رنگرزی استفاده می کنند و در بازار به نام سقز تلخ و سقز ارمنی عرضه می شود (۳). درخت چاتلانقوش در جزایر قناری، سواحل مدیترانه تا آسیای صغیر و سوریه، قفقاز، ایران، افغانستان و پاکستان انتشار دارد. در ایران در آذربایجان (خوی، علی بولاغ و ارسباران)، در کرمانشاه (کرنند و گهواره)، لرستان، فارس، کرمان، بلوچستان، خراسان (تربت حیدریه و خواف) و در کرج انتشار دارد (۲و۱۲). بنه از نظر طبیعت و خواص شباهت بسیاری با میوه درختان پسته خنجک *Pistaci khinjuk* دارد. (۲)

مواد و روش‌ها:

الف- جمع آوری و شناسایی:

نمونه‌های مورد آزمایش از ۳۵ کیلومتری شرق تهران از پارک خجیر (واقع در ۵۲°، ۳۵'، ۲۵° عرض شمالی از مدار شمالی از مدار استوا و ۲۳'، ۵۱°، ۶'، ۵۲° طول شرقی از نصف النهار گرینویچ) جمع آوری گردیدند. ارتفاع منطقه بین ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ متر از سطح دریاست. زمستانهای سرد دارد که دمای آن تا ۱۵- درجه سانتیگراد میرسد، نمونه‌های برگ درخت بنه در اول مردادماه سال ۱۳۷۷ و نمونه پوست میوه در ۱۷ شهریور ۱۳۷۷، زمانی که میوه گیاه رسیده، جمع آوری گردیده اند و پس از برداشت، در فلاسک یخ نگهداری و به محیط آزمایشگاه انتقال یافتند، بلادرنگ اسانس آنها گرفته شد. میوه و برگ از یک اصله درخت سالم میانسال (حدود ۲۵ ساله) مستقر بر روی شیب شمالی گرفته شده، حداکثر ارتفاع درخت به ۴ متر و قطر آن حدود ۵-۴ متر می‌رسید. نمونه‌ها در ارتفاع ۲/۵ متری از سطح زمین و از تمام جهات نمونه برداری گردیدند. در ضمن نمونه‌ها را هرباریم مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع به دقت مورد شناسایی قرار داد.

ب- روش استخراج:

نمونه‌ها پس از برداشت، در فلاسک یخ نگهداری و به محیط آزمایشگاه انتقال یافتند، بلادرنگ اسانس پوست میوه به روش تقطیر با آب^۴ به مدت ۴ ساعت اسانسگیری شد (۱۱)، بازده اسانس بر اساس ۱۰۰ گرم پوست میوه تر ۰/۵۸

^۴ - Hydrodistillation

درصد بدست آمد. اما نمونه برگ درخت را به روش تقطیر با بخار آب^۵ به مدت یک ساعت اسانسگیری نمودیم، بازده اسانس بر اساس ۱۰۰ گرم برگ درخت نر ۰/۰۷ درصد و برگ درخت ماده ۰/۰۴ درصد بدست آمد رنگ اسانس زرد روشن بود.

ج- تجزیه با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC):

کروماتوگراف گازی الگوی GC-9A Shimadzu مجهز به دکتور FID (یونیزاسیون با شعله هیدروژن) و داده پرداز Chromatopac-R3A، ستون DB-1 که ستونی غیرقطبی است به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلیمتر و ضخامت لایه فاز ساکن برابر ۰/۲۵ میکرون است. برنامه حرارتی ستون: دمای اولیه ۵۰ درجه سانتیگراد، دمای نهایی ۲۵۰ درجه سانتیگراد و سرعت افزایش دما برابر ۴ درجه سانتیگراد در دقیقه، دمای محفظه تزریق و آشکارساز به ترتیب ۲۵۰ و ۲۶۵ درجه سانتیگراد تنظیم شده، فشار گاز حامل در سر ستون ۳ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع می‌باشد.

د- 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^۶ و با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت.

^۵ - Steam distillation

^۶ - Ion trap

ستون مورد استفاده مانند ستون مورد استفاده در دستگاه GC می‌باشد. درجه حرارت ۴۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش ۴ درجه سانتیگراد در دقیقه، درجه حرارت محفظه تزریق ۲۶۰ درجه سانتیگراد و دمای ترانسفرلاین ۲۷۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردیده است.

شناسایی طیفها به کمک شاخصهای بازداري آنها که با تزریق هیدروکربنهای نرمال (C7-C25) تحت شرایط یکسان با تزریق اسانسها و توسط برنامه کامپیوتری نوشته شده به زبان بیسیک محاسبه گردیدند و مقایسه آنها با مقادیری که در منابع مختلف منتشر گردیده (۱۴، ۱۵) و نیز با استفاده از طیفهای جرمی ترکیبهای استاندارد، استفاده از اطلاعات موجود در کتابخانه ترپنوییدها در کامپیوتر دستگاه GC/MS تایید گردیدند. محاسبه‌های کمی (تعیین درصد هر ترکیب) به کمک داده پرداز *Chromatopac C-R3A* به روش نرمال کردن سطح^۷ و نادیده گرفتن ضرایب پاسخ^۸ مربوط به طیفها انجام شده است.

نتایج:

از بررسی میزان ترکیبهای اسانس پوست میوه و برگ درخت بنه که با دستگاههای کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگراف گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS) صورت گرفت می‌توان نتایج را در جدول زیر مشاهده کرد.

^۷ - Area normalization method

^۸ - Response factors

جدول شماره ۱: میزان ترکیبهای اسانس پوست میوه و برگ درخت بنه

Pistacia atlantica subsp. mutica

S. No	نام ترکیب	پوست میوه	برگ درخت نر	برگ درخت ماده	شاخص بازداري ×
1	α -thujene	---	0.9	0.3	922
2	α -pinene	73.6	36.2	21.7	937
3	Camphene	2.3	4.0	1.7	964
4	Sabinene	0.3	0.6	0.3	967
5	β -pinene	5.3	6.3	3.1	974
6	Myrcene	3.3	0.6	4.7	984
7	Limonene	2.5	1.9	1.4	1023
8	γ -terpinene	2.0	1080
9	Linalool	0.7	0.6	0.4	1086
10	α -terpineol	0.7	1174
11	Bornyl acetate	1.6	4.7	4.2	1272
12	β -caryophyllene	0.6	5.5	4.2	1421
13	γ -muurolene	0.9	2.5	1453
14	α -guaiene	0.5	0.6	1460
15	β -bisabolene	0.8	3.8	1479
16	γ -cadinene	0.1	17.9	19.3	1497
17	Elemol	0.8	1.4	1537
18	Spathulenol	3.2	4.0	1570
19	Caryophyllene oxide	1.0	1.1	1575
20	Globulol	0.9	2.0	1581
21	Viridiflorol	1.2	2.7	1589
22	γ -eudesmol	0.4	0.8	1596
23	Cubenol	0.1	0.6	1600
24	α -cadinol	0.4	1.3	2.8	1626
25	α -muurolol	1.0	3.7	1649

x- شاخصهای بازداري ترکیبهای با تزریق هیدروکربنهای نرمال C₇-C₂₅ به

ستون DB-1 محاسبه شده اند.

بحث:

نمونه‌های میوه پوست و برگ درخت بنه از پارک جنگلی خجیر جمع آوری گردیده‌اند. این تحقیق به منظور شناسایی نوع ترکیبهای اسانس و میزان آنها در پوست رنگی میوه و برگ درخت انجام گردیده است. با نتایجی که از این اسانسها بدست آمده، ترکیب اصلی در اسانس α -pinene به شمار می‌رود که در دوره کامل رشد بذر در گیاه این ترکیب افزایش می‌یابد و نیز میزان اسانس نیز افزایش پیدا می‌کند. چون طبق آمار حدود دو میلیون هکتار از زمینهای ایران مستعد رشد و نمو این گیاه با ارزش گزارش شده است (۱) می‌توان از ضایعات پوست میوه و برگ درخت جهت استخراج ترکیب α -pinene استفاده نمود. این ماده مهم در صنایع عطرسازی به عنوان ماده ای خوشبو کننده بکار می‌رود (۱۶). در ضمن مقدار ترکیب α -pinene در این اسانس با اسانسی که از درخت آمریکایی *Pinus caribaea* بدست آمده که دارای ۷۰ الی ۸۰ درصد از این ترکیب می‌باشد، برابری می‌کند. در مورد گونه دیگری از خانواده پسته به نام *Pistacia vera L.* که درباره پوست میوه آن توسط *Kusmenoglu* و همکارانشان تحقیقاتی در ترکیه صورت گرفته است، مقدار ترکیب α -pinene را ۵۴/۴ درصد گزارش نموده‌اند (۱۰). با توجه به اینکه مقدار زیادی پسته هر ساله از این گونه در ایران تولید می‌شود می‌توان با ایجاد مراکزی در پایانه‌های پسته موجود در مملکت اقدام به استخراج این ترکیب نمود.

چون بخش عمده اسانس را ترکیب α -pinene تشکیل می‌دهد، ویژگیها و خواص آن را به طور خلاصه در زیر توضیح می‌دهیم:

آلفا-پینن (α -pinene)

ترکیب آلفا-پینن یا 2-pinene به فرمول ملکولی $C_{10}H_{16}$ ، جرم ملکولی ۱۳۶، با نقطه جوش ۱۵۶ درجه سانتیگراد بیشترین میزان را در ایزومرهای پینن دارد. مثبت آلفا-پینن برای مثال در اسانس گیاه *Pinus palustris Mill* در حدود ۶۵ درصد است و در اسانس *Pinus pinaster Soland* دارای ۷۰ الی ۸۰ درصد بیشتر از ایزومر منفی آلفا-پینن می‌باشد. ترکیبهای پینن‌ها در اکثر گیاهان یافت می‌شوند. شکل‌های آلفا و بتا به نسبت‌های مختلف در اسانسها وجود دارند. از هیدروکربنهای مونوترپنی مثل آلفا-پینن و بتا-پینن، لیمونن، ۳-کارن، آلفا-فلاندرن و بتا-فلاندرن در صنایع عطرسازی برای صابون، تولیدات استحمام و خوشبو کننده‌های هوا و مواد دارویی بکار برده می‌شوند (۱۲). از ترکیب آلفا-پینن در صنایع عطرسازی و در خیلی از واکنشها استفاده می‌شود. با هیدروژن دهی، آلفا-پینن به *Pinane* تبدیل می‌شود و این ترکیب خود ماده ای مهم در شروع مراحل تهیه مواد، در صنایع عطرسازی است. آلفا-پینن می‌تواند با گزینش پذیری زیاد به تشکیل ایزومر بتا-پینن منجر شود (۱۲). تجزیه ترکیب آلفا-پینن در اثر حرارت مخلوطی از ترکیبهای *Ocimene* و *allo-ocimene* می‌دهد. ترکیب آلفا-پینن خالص با تقطیر روغن ترپانتین (*Turpentine*) بدست می‌آید. از آن به عنوان ماده ای جهت کمک به اصلاح بو در تولیدات خوشبو کننده استفاده می‌کنند. در هر حال، در صنایع، از ترکیب آلفا-پینن بیشتر از مواد دیگر برای مثال *Camphor, Borneol, Terpeneol* استفاده می‌شود. (۱۳).

سپاسگزاری:

لازم می‌دانیم از کلیه همکارانی که در مؤسسه تحقیقات جنگلها و مراتع ما را در اجرای این طرح یاری نموده اند تشکر و قدردانی نماییم. به ویژه از آقای دکتر مهدی میرزا و آقای مهندس محمدمهدی برازنده به دلیل تهیه طیفهای GC, GC/MS تشکر و قدردانی می‌نماییم.

منابع:

- ۱- عمادی، محمدحسین. ۱۳۷۵. بررسی وضعیت موجود پسته وحشی در ایران، گزارش شماره ۲، چاپ اول، وزارت جهاد سازندگی، مرکز تحقیقات و بررسی مسائل روستایی.
- ۲- میرحیدر، حسین. ۱۳۷۲. معارف گیاهی، جلد دوم، صفحه ۱۰۹ تا ۱۱۱، انتشارات دفتر نشر فرهنگ اسلامی.
- ۳- ایران نژاد پاریزی، محمدحسین. ۱۳۷۳. بررسی رویشگاه‌های طبیعی پسته در ایران، پژوهش و سازندگی، شماره ۱۹، سال ۵ تابستان، صفحه ۲۰ تا ۲۶.
- ۴- ثابتی، حبیب ا... ۱۳۷۳. جنگلها، درختان و درختچه‌های ایران، چاپ دوم، ناشر دانشگاه یزد.
- ۵- موافقی، علی، ۱۳۷۱. بررسی موسیلاژهای تیره بارهنگیان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران (علوم پایه) (در دست انتشار).
- ۶- ایزد دوست، محمد. ۱۳۶۳. شیمی گیاهی، صفحه ۲۵ تا ۷۰، از انتشارات دانشگاه تهران.

- ۷- آینه چی، یعقوب. ۱۳۷۲. مفردات پزشکی و گیاهان دارویی ایران، صفحه ۴۰۰، از انتشارات دانشگاه تهران.
- ۸- مراقبی، فرهنگ. ۱۳۷۴. تاثیر پارامترهای زیست محیطی و تیغ زدن در گونه *Pistacia atlantica Desf.* در تولید روغنهای اسانسی رزین در سه استان کرمانشاه، لرستان و ایلام. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد (واحد شمال تهران).

- 9- Parker. 1993. *Editor in chief: Encyclopedia of chemistry –MC Grow, Hill.*
- 10-Kusmenoglu, S.; Baser, K.H.C. and Ozek, T. 1995. *Constituents of the essential oil from the hulls of Pistacia vera L., J. Essent. Oil Res., 7, 441-442.*
- 11- *British Pharmacopoeia, 1988. Vol. 2, pp. A137-A138, HMSO, London.*
- 12-Bauer, K.; Garbe, D.; Surburg, H. 1990 *Common Fragrance and Flavor Materials. Pub. VCH-Germany.*
- 13-Kaiser, G.L. 1976. *SCM crop., US 4000 207.*
- 14-Sandra, P. ; Bicchi, C. 1987. *Chromatographic method, Capillary Gas Chromatography in essential oils Analysis. Chapter 8, Retention Indices in Essential oil Analysis, pp 259-274.*
- 15-Davies, N.W. 1998. *Gas Chromatographic Retention Index of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicon and Carbowax 20 M phases. J. Chromatography, 503, pp 1-24.*
- 16- *Dictionary of Natural products, 1994. Vol. 4, pp. 4685, Published by Chapman & Hall.*

*Essential Oils Constituents of The Hulls and Leaves of
Pistacia atlantica subsp. mutica*

Jaimand, K.; Rezaee, M.B. and Shuraki, Y.D.

Abstract

Pistacia atlantica subsp. mutica (Baneh) is a dominant native pistacia species throughout Iran plateau. About two million hectares of Iran, mostly on west and northwest, are suitable for Baneh cultivation and rehabilitation. In this research samples are collected on July 1998 from Khojeer park which are in east of Tehran and the essential oils from fresh leaves obtained by steam distillation method and fruit sample by hydrodistillation method. The percentage of oils from female leaf was 0.04% and for male was 0.07% and for fruit was 0.58% calculated on the fresh weight. The essential oils were analysed by capillary GC and GC/MS on DB-1 column. The major constituents for female leaf were α -pinene (21.7%), γ -cadinene (19.3%), and myrcene (4.7 %), and for male leaf were α -pinene (36.2%), γ -cadinene (17.9 %) and β -pinene (6.3%) and for fruit were α -pinene (73.6 %), β -pinene (5.3 %), myrcene (3.3%) and camphene (2.3 %).