

بررسی ترکیب‌های شیمیایی اسانس زنجیل شامی (*Inula helenium L.*)

کامکار جایمند

چکیده:

زنجبیل شامی از جمله گیاهان دارویی و از خانواده کمپوزیته است که گونه‌های متفاوتی دارد. در این تحقیق، گونه *Inula helenium L.* از همدان جمع‌آوری و از گل و ریشه آن اسانس‌گیری شد. از گل آن به دو روش تقطیر با بخار آب و تقطیر با آب و از ریشه آن فقط از روش تقطیر با آب اسانس‌گیری شد. بازده اسانس در گل زنجیل شامی در هر دو روش ۰/۰۷ درصد و بازده اسانس از ریشه ۰/۰۶ درصد بود و نمونه‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS) مورد شناسایی قرار گرفتند. ترکیب‌های عمدۀ گل و ریشه را ترکیب‌های سزکوبی ترپنوبیدی تشکیل می‌دهند. ترکیب‌های عمدۀ در گل تفاوت‌هایی را در دو روش نشان می‌دهند، به عنوان مثال در روش تقطیر با آب *Globulol* (۷/۲ درصد)، *Cadalone* (۷/۱ درصد)، δ -Cadinene (۷/۶ درصد)، *Torreyol* (۷/۱ درصد) و α -Oplopenone (۱/۵ درصد) و در روش تقطیر با بخار آب *Oplopenone* (۱/۱ درصد)، δ -Cadinene (۹/۴ درصد)، *T-Cadinol* (۹/۴ درصد)، *Cadinol* (۵/۵ درصد)، *Cadinol* (۹/۴ درصد)، *Ledol* (۸/۱ درصد) و *E-E-Farnesol* (۸/۷ درصد) می‌باشد.

مقدمه:

زنجبیل شامی گیاهی پایا با ریشه‌ای قوی و منشعب می‌باشد. موطن اصلی این گیاه قاره آسیا بوده و به خاطر خواص طبی و تزیینی آن در تمام دنیا کشت می‌شود. در مورد

با گیاه زنجبل شامل اکثر مقالات بیشتر درباره کاربرد ریشه تالیف شده‌اند و ما در اینجا به غیر از ریشه به بررسی ترکیبیهای شیمیایی آن در گل نیز پرداخته‌ایم. زمان برداشت گل در اوایل تیرماه و زمان برداشت ریشه در اوایل پاییز می‌باشد. ترکیبیهای عمدۀ در ریشه زنجبل شامل منبع سرشاری از لاکتونهای سزکویی ترپنوبیلیدی می‌باشد، و اسانس آن ترکیبی به نام Alantolactone دارد که برای دفع انگل و کرم‌های روده موثر است و همچنین معتقدند که این گیاه برای کشتن تعدادی از باکتریها و قارچ‌های بیماریزا در روده مفید است (۴۵). در امریکا انگلهای رودهای به ویژه انواع Girardiases, Pinworms کودکان را مبتلا می‌سازند، و در سایر مناطق عالم به ویژه در مناطق حاره نیز این انگلهای بسیار شایع هستند و توصیه می‌شود که اگر به این قبیل مناطق مسافرت می‌کنید مقداری ریشه زنجبل شامی را با خود همراه داشته باشید. زنجبل شامی در فهرست گیاهان دارویی سازمان نظارت بر دارو و خوراک (FDA) امریکا در ردیف گیاهان بدون عوارض جانبی آورده شده است (۱)، و مصرف این گیاه به استثنای زنان باردار و مادران شیرده و کودکان زیر دو سال و اشخاصی که به دیابت مبتلا هستند، برای سایر اشخاص بدون مانع اعلام شده است.

در مورد زنجبل شامل مقالاتی در مورد ریشه گیاه تألیف شده است. میلمان^۱ (۱۱) معتقد است که ریشه زنجبل شامی دارای لاکتونهای Eudesmane helenin و یا Inula camphor است که در حال حاضر از آن به عنوان داروی ضد زخم Alanton استفاده می‌کنند. این لاکتونها در ۲۵ گیاه موجود می‌باشند Inula grandis در روسیه و racemosa در هندوستان مانند همراه فهرستی از منابع در مورد تغییر شکل شیمیایی و فعالیتهای بیولوژیکی لاکتون‌ها به صورت کلی ارائه شد. فعالیت اصلی این گیاه به عنوان

^۱- Milman

ضد تغذیه علیه آفت گیاهخوار، موش صحرایی، مورچه و آفت انبار غله کاربرد دارد و به عنوان سمی بر علیه علف هرز *Aedes atropalpus* (آئدس تیرهای از پشه‌ها که تقریباً ۶۰۰ نوع می‌باشند) بکار می‌رود. این ترکیبها که فعالیتی آلوپاتیک (کشنده گیاهان) علیه علف هرز *Amaranthus* برگشتی و گونه *Chenopodium strictum* در عین حال پیشرفتی را در تشکیل ریشه‌های فرعی در گونه *Phasealus aueus* نشان می‌دهد. فعالیتهای دیگری مانند بندآوردن خون، ضد سرفه بودن، ضدالتهاب بودن، داشتن اثر سمی روی یاخته، ضد باکتری بودن، ضد قارچ بودن، ضد تک یاخته بودن می‌کند *Entamoeba histolytical* که نوعی اسهال آمیبی یا گرم‌سیری و آبسه کبدی ایجاد می‌کند *Trichomonas vaginalis* که در اثر ترشحات مهبل وجود دارد) و ضد کرم به ویژه ترکیب *Meloidogyne incognita* که علیه کرم *Alantolactone* عمل می‌کند) برای آن ذکر شده است.

ویژگیهای گیاه شناختی:

گونه‌های مختلف این گیاه در کتابهای طب سنتی به نامهای "زنجبیل شامی"، "راسن" و "جناح رومی" نامبرده می‌شوند. نام علمی آن *Inula helenium* L. و گیاهی از خانواده کامپوزیتیه می‌باشد. زنجبیل شامل به ریشه گیاه و خود گیاه نیز گفته می‌شود. گیاهی است پایا، با ریشه‌ای قوی و منشعب، چند ساله با ساقه راست، توحالی، به بلندی ۱-۲ متر، کرکدار با شاخه‌های منشعب، برگ‌های آن بدون دمبرگ است و بن برگ، ساقه را در آغوش گرفته و همچنین برگ آن متناوب و به رنگ سبز روشن است، پهنه فوقانی برگ زبر و پهنه تحتانی آن کرکدار مایل به سفید می‌باشد. گلهای آن به صورت کاپیتلول خیلی درشت به رنگ زرد، شبیه گل آفتابگردان، البته کوچکتر است(۱). این گلها در مناطق معتدل در اواسط تابستان ظاهر می‌شوند. میوه آن به رنگ قهوه‌ای و ریشه آن در سطح خارجی ضخیم گوشتی و قرمز رنگ یا زرد کمرنگ با بوی خیلی تند و معطر و

طعم تلخ و گس است. این گیاه در چمنزارهای مرطوب و نقاط باتلاقی شمال آسیا در خاورمیانه، اروپا و ایران به طور خودرو می‌روید. در ایران در مناطق شمالی، غرب و مناطق مرکزی مانند اراک دیده شده است. دوران گلدهی آن از خرداد تا مرداد می‌باشد .(۲)

مواد و روشها:

جمع‌آوری و شناسایی

نمونه‌های مورد آزمایش توسط کارشناسان مرکز تحقیقات منابع طبیعی استان همدان جمع‌آوری و به آزمایشگاه شیمی موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع انتقال داده شد. نمونه‌های گل در اواخر تیرماه ۱۳۷۷ و نمونه‌های ریشه در اوایل آذرماه ۱۳۷۷ از همدان-منطقه حیدر پشت شهر، ارتفاع ۱۹۰۰ متر جمع‌آوری گردیده‌اند.

روش استخراج

نمونه‌های گل را در اواسط مردادماه ۱۳۷۷ به دو روش تقطیر با بخار آب و تقطیر با آب مورد اسانس‌گیری قرار دادیم. در روش تقطیر با بخار آب (۳) از ۱۰۰ گرم گل خشک به مدت یک ساعت با بازده $0/07$ درصد اسانس گرفتیم، و در روش تقطیر با آب (۵) از ۱۰۰ گرم گل خشک به مدت ۴ ساعت با بازده $0/07$ درصد اسانس بدست آوردیم. نمونه‌های ریشه را در اواسط آذرماه ۱۳۷۷ به روش تقطیر با آب (۵) از ۶۰۰ گرم ریشه به مدت ۴ ساعت با بازده $0/33$ درصد اسانس بدست آوردیم.

روش شناسایی ترکیبها

تجزیه با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

کروماتوگراف گازی الگوی GC-9A Shimadzu مجهز به دتکتور F.I.D. (یونیزاسیون با شعله هیدروژن) و داده پرداز Chromatopac C-R3A، ستون DB-1 که ستونی غیرقطبی است به طول ۶۰ متر قطر داخلی ۰/۲۵ میلیمتر و ضخامت لایه فاز ساکن برابر ۰/۰۲۵ میکرون است.

برنامه حرارتی ستون DB-1: در دو مرحله استفاده شده است. در مرحله اول از ۷۰ درجه سانتیگراد تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش دمای ۱/۵ درجه سانتیگراد در دقیقه انجام گردید و در مرحله دوم از ۱۰۰ درجه سانتیگراد تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش دمای ۲ درجه سانتیگراد در دقیقه انجام گردید. گاز حامل هلیوم و فشار آن در ابتدای ستون برابر ۲/۵ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع تنظیم شده است. نسبت شکافت^۱ برابر ۱:۱۰۰ برای رقیق کردن نمونه استفاده گردید. دمای قسمت تزریق ۲۲۰ درجه سانتیگراد و دمای آشکارساز ۲۵۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردیده است.

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 شده، با سیستم تله یونی و با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت. 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 بازداری آنها که با تزریق هیدروکربورهای 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 (۹۷۷۸) و نیز با استفاده از طیفهای جرمی ترکیب‌های استاندارد، استفاده از اطلاعات موجود در کتابخانه ترپن‌ویدها در کامپیوتر GC/MS تایید گردیدند. محاسبه‌های کمی (تعیین درصد هر ترکیب) به کمک داده‌پرداز Chromatopac C-R3A به روش نرمال کردن سطح^۱ و نادیده گرفتن ضرایب پاسخ^۲ مربوط به طیفها انجام شده است.

نتایج:

کروماتوگرامهای اسانس گل زنجیل شامی با دو روش تعطیر با بخار آب و تعطیر با آب در شکلهای ۱ و ۲ دیده می‌شوند و ترکیب‌های شناسایی شده آنها را می‌توانید در جدول شماره-۱ مشاهده نمایید. کروماتوگرام اسانس ریشه زنجیل شامی در شکل شماره-۳ دیده می‌شود و ترکیب‌های شناسایی شده در اسانس ریشه را می‌توانید در جدول شماره-۲ مشاهده کنید. ترکیب‌های عمدۀ در اسانس گل به روش تعطیر با خبار آب عبارتند از: Oplopenone (۱۹/۱ درصد)، α -Cadinol (۵/۵ درصد)، T-Cadinol (۹/۴ درصد)، δ -Cadinene (۵/۵ درصد) و Curdione (۲/۴ درصد) و ترکیب‌های عمدۀ در گل به روش تعطیر با آب عبارتند از: Globulol (۲/۷ درصد)، Cadalene (۷/۷ درصد)، Torreyol (۱/۶ درصد)، δ -Cadinene (۷/۶ درصد) و Oplopenone (۱/۱ درصد). ترکیب‌های عمدۀ ریشه عبارتند از: Alantolactone (۹/۲۴ درصد)، Spathulenol (۸/۱۰)

1 - Area Normalization Method

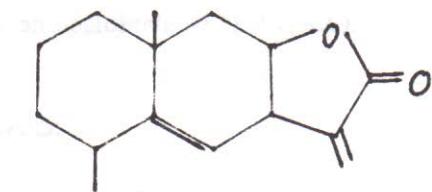
2 - Response factor

درصد)، (۱/۸درصد)، (۴/۷درصد)، (۱/۴درصد)، (۳/۱درصد) و Isoalantolactone (۹/۱درصد).

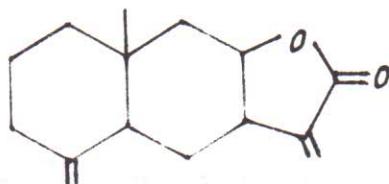
بحث:

در این آزمایش بررسی ترکیب‌های شیمیایی اسانس گل زنجیبل شامی برای اولین بار صورت گرفته است. در این تحقیق دو روش تقطیر با بخار آب و تقطیر با آب و تغییرات زیادی را در اسانس حاصل از دو روش مشاهده نمودیم. همان طوری که در جدول شماره-۱ مشاهده می‌نمایید مقدار ترکیب Oplopenone در روش تقطیر با بخار آب از ۱۹/۱ درصد به ۵/۱ درصد در روش تقطیر با آب کاهش یافته است. مقدار مونوتربنیویدها در روش تقطیر با آب (۴/۱۶درصد) بیشتر از روش تقطیر با بخار آب (۵/۱درصد) می‌باشد. در ضمن در هر دو روش دو ترکیب دی تربنیویدی به نام Phytool و Manool نیز موجود بودند.

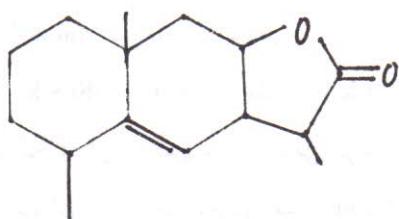
(۱۰) Rosik Alanton و همکارانش از ریشه زنجیبل شامی داروی ضد زخمی به نام Dihydroalantolactone را که دارای ترکیب‌های سزکوبی تربنیوید لاكتون‌ها بود استخراج کردند که ترکیب‌های عمدۀ آن بدین نحو معرفی شد: Dihydroalantolactone (۲درصد از مجموع لاكتونها)، Dihydrosoalantolactone (۴/۳درصد)، Alantolactone (۸/۴درصد)، Isoalantolactone (۴/۳درصد). Bourrel (۷) و همکارانش از کشور فرانسه در سال ۱۹۹۳ در مورد ترکیب‌های شیمیایی اسانس ریشه زنجیبل شامی تحقیق کردند و ترکیب‌های عمدۀ آن را بدین نحو معرفی کردند: Alentolactone (۴/۲درصد) و Isoalantolactone (۳۳درصد)، این دو ترکیب به تنهایی ۸۵/۴ درصد از کل اسانس را تشکیل می‌دهند، به علاوه پانزده ترکیب جزئی در اسانس ریشه را شناسایی کردند. در شکل زیر می‌توانید شکل شیمی فضایی از دو ترکیب Alantolactones و یک ترکیب Dihydroalantolactone را مشاهده نمایید.



Alantolactone
(*Eudema-5,11(13)-diene-8β,12-olide*)
C₁₅H₂₀O₂ M232.322



Isoalantolactone
(*Eudesma-4(13)-diene-8β,12-olide*)
C₁₅H₂₀O₂ M232.322



Dihydroalantolactone
(*Eudesma-5(6)-ene-8β,12-olide*)
C₁₅H₂₀O₂ M232.322

جدول شماره ۱: ترکیبیهای شیمیایی اسانس گل زنجبیل شامی که از دو روش
تقطیر با بخار آب و تقطیر با آب استخراج گردیده‌اند.

S.No	Compounds	%in Steam distillation	%in Hydro distillation	Kovats Indexes
1	Sabinene	---	0.5	974
2	Myrcene	---	0.6	988
3	1,8-Cineole	1.5	2.7	1030
4	Linalool	---	1.9	1094
5	α -Thujone	---	1.4	1098
6	Camphor	---	3.0	1134
7	Trans-Verbenol	---	0.6	1150
8	Borneol	---	1.3	1162
9	γ -Terpineol	---	0.6	1174
10	α -Terpineol	---	0.7	1185
11	Bornyl acetate	---	1.0	1283
12	β -Elemene	0.7	0.5	1402
13	α -Gurjenene	0.6	0.6	1420
14	β -Caryophyllene	0.6	0.9	1435
15	α -Humulene	0.7	4.0	1446
16	γ -Muurolene	0.6	0.6	1472
17	Germacrene D	0.6	2.0	1486
18	α -Cuprenene	1.1	0.8	1496
19	α -Farnesene	3.2	1.2	1504
20	Curcumene	---	2.6	1510
21	γ -Cadinene	2.9	2.6	1522
22	δ -Cadinene	4.5	6.7	1530
23	γ -Elemene	---	0.6	1548
24	Spathulenol	0.6	0.6	1570
25	Ledol	3.7	1.3	1581
26	α -Cedrene	---	2.2	1582
27	Caryophyllene oxide	1.3	0.8	1588
28	Globulol	0.7	7.2	1605
29	Cubenol	0.8	2.2	1616
30	γ -Eudesmol	0.6	0.5	1624
31	β -Eudesmol	0.7	---	1628

ادامه جدول شماره ۱

S.No.	Compounds	%in Steam distillation	%in Hydro distillation	Kovats Indexes
32	α -Eudesmol	0.8	---	1633
33	t-Murolol	0.5	0.5	1637
34	α -Turmerone	2.3	---	1641
35	T-Cadinol	4.9	---	1643
36	Torreyol(δ -Cadinol)	1.5	6.1	1649
37	α -Cadinol	5.5	0.9	1654
38	Farnesol	1.0	---	1659
39	Cadalene	1.9	7.0	1662
40	Farnesyl acetate	2.3	0.5	1674
41	β -Turmerone	1.9	0.7	1676
42	α - Bisabolene	1.3	0.7	1682
43	Curdione	4.2	0.7	1686
44	Curcuphenol	2.8	0.6	1690
45	Curcumenol	---	0.5	1693
46	Valerenol	---	0.6	1697
47	Oplopenone	19.0	5.1	1704
48	Velleridiol	2.0	0.7	1710
49	Phytol	2.3	0.7	1848
50	Manool	1.1	1.6	2074
	Total	81.0	73.4	

جدول شماره ۲- ترکیب‌های شیمیایی اسانس ریشه زنجبل شامی (*Inula helenium L.*)

S.No.	Compounds	%	Kovats Indexes
1	Santolina	0.9	902
2	1,8 Cineole	3.4	1023
3	β -Elemene	1.4	1392
4	β -Caryophyllene	2.6	1400
5	α -Humulene	2.1	1457
6	Allo-aromadendrene	2.2	1463
7	γ -Muurolene	0.6	1473
8	β -Selinene	0.6	1483
9	Germacrene D	0.6	1487
10	Longifolene	0.7	1496
11	δ -Cadinene	1.1	1519
12	Caryophyllene oxide	1.7	1563
13	Spathulenol	10.8	1574
14	Ledol	7.4	1579
15	α -Cedrene	0.7	1583
16	Viridiflorene	1.6	1592
17	Curcumol	0.6	1596
18	Globulol	1.3	1601
19	γ -Eudesmol	0.6	1629
20	T-Muurolol	1.3	1635
21	T-Cadinol	0.7	1639
22	Torreyol (δ -Cadinol)	2.6	1647
23	Myristic acid	0.7	1662
24	Curdione	1.3	1687
25	(E-E)-Farnesol	8.1	1729
26	(E)-Ligustilide	0.9	1749
27	Alantolactone	24.9	1881
28	Dihydroalantolactone	0.9	1912
29	Isoalantolactone	1.9	1921
	Total	84.2	

سپاسگزاری:

لازم می‌دانم که از کلیه اشخاصی که در اجرای این طرح مرا یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی کنم. به ویژه از ریاست محترم بخش گیاهان دارویی جناب آقای دکتر محمدباقر رضایی به خاطر امکاناتی که در اختیار اینجانب قرار دادند. همچنین از جناب آقای دکتر مهدی میرزا و جناب آقای مهندس برازنده به خاطر طیف‌های GC/MS و GC و جناب آقای دکتر ولی‌ا... مظفریان که شناسایی گونه مورد آزمایش را انجام دادند و جناب آقای مهندس رمضان کلوندی کارشناس مرکز منابع طبیعی استان همدان که در جمع آوری گیاه مرا کمک نموده‌اند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

منابع:

- ۱- میرحیدر، حسین. ۱۳۷۳. معارف گیاهی. انتشارات دفتر نشر فرهنگ اسلامی، جلد ۶، صفحه ۳۱-۳۴.
- ۲- ولاغ، زان. ۱۳۷۶. گیاهان دارویی، ترجمه زمان، ساعد، انتشارات ققنوس، صفحه ۲۱۱.
- ۳- جایمند، کامکار. ۱۳۷۹. بررسی ترکیبیات شیمیایی انسانس گونه‌های بومادران بیابانی، زرد و زاگرسی در: تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ایران، جلد پنجم، از انتشارات موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع، صفحه ۴۶-۲۷.
- 4- Bohlmann, f.; Mahanta, P.K.; Jakupovic, J.; Rastogi, R.C. and Natu, A.A. (1978), New Sesq 17,pp. 1165-1172.
- 5-Kalsi, P.S.; Goyal,R.; Talwar,K.K. and Chhabra, B.R.; (1989), Stereostructures of two Biologically active Sesquiterpene lactones from *Inula Racemosa*, Phytochemistry, Vol.28,No.8,pp.2093-2096.
- 6- British pharmacopoeia, (1988), Vol.2,pp.A137-A138,HMSO,London.
- 7- Bourel, C.; Vilarem,G.and Perineau, F., (1993), "Chemical analysis, Bacteriostatic and Fungistatic properties of the Essential oil of Elecampane (*Inula helenium L.*)",J.Essent.Oil Res., 5,411-417.
- 8- Sandra,P ; Bicchi, C., (1987), "Chromatographic method, Capillary Gas Chromatography in Essential oil analysis ",Chapter 8, Retention Indices in Essential Oil analysis, pp. 259-274.
- 9- 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.
- 10- Rosik, G.G.; Kotov, A.G.; Beskrovaniyi, A.A.; Zinchenko, A.A.; Rezenichenko, A.A.; Komissarenko, N.F., (1991), "Vapour-phase hydrogenation in the GLC analysis of Sesquiterpene lactone of the Eudesman series", Chemistry of Natural Compounds, 27(6), 797-801.
- 11- Milman,I.A., (1990), "Alanto-and Isoalantolactones.", Chemistry of Natural Compounds, 26(3), 293-307.

Chemical Constitutes of the Essential Oil of Elecampane (*Inula helenium L.*)

K. Jaimand

Abstract

Elecampane (*Inula helenium L.* Compositae) is a perennial plant found in damp meadows and shaded areas of central Europe. It is most commonly found in the wild state in Iran. In this research, plan are collected from Hamedan city on west of Iran. Essential oil was extracted from flower by two methods (Steam distillation and Hydrodistillation) and root by Hydrodistillation method.

The percentage of oil from flower 0.07% and root 0.06% are calculated, and analysed by GC and GC/MS. The main components for flower by steam distillation Oplopenone (19.1%), α -Cadinol(5.5%), T-Cadinol(4.9%), δ -Cadinene (4.5%), and Curdione (4.2%) and by Hydrodistillation Globulol (7.2%), Cadalene (7.0%), δ -Cadinene (6.7%), Torreyol (6.1%) and Oplepenone (5.1%). The main components for root by hrdrodistillation are Alantolactone (24.9%), Spathulenol (10.8%), (E-E)-Farnesol (8.1%) and Ledol (7.4%).