

مجله دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، جلد چهارم، شماره (۲۰۱)، زمستان ۱۳۷۲ و بهار ۱۳۷۳

بررسی فیتوشیمیائی روغن اسانسی گیاه *Mentha mozaffariani* Jamzad

دکتر عبدالحسین روستائیان، * دکترمآه منظر صابری و امیر رضا جاسبی **

* مرکز تحقیقات شیمیایی آزمایشگاه فیتوشیمی دانشگاه شهید بهشتی، اوین - تهران
** دپارتمان شیمی دانشکده علوم دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

خلاصه

روغن اسانسی گیاه *Mentha mozaffariani* Jamzad توسط روش تقطیر با آب Hydrodistillation استخراج شده و با استفاده از گاز کروماتوگرافی تجزیه‌ای Analytical GC و کوپل آن با طیف نگار جرمی (GC/MS) و همچنین در بعضی موارد با استفاده از تکنیک رزونانس مغناطیسی هسته پروتون با تفکیک بالا ($^1\text{H-NMR}$ -High-Resolution) مواد متشکله آن مورد شناسائی قرار گرفت.

حاصل این بررسی که برای اولین بار بر روی این گیاه انجام گرفته، شناسائی ۱۶ منوترین و سه سزکوئیترین است که در این میان ترکیبهای زیر بالاترین درصد را داشته و ۳/۶۷٪ از وزن اسانس فوق را تشکیل داده‌اند.

Piperitone epoxide (43.3%), 1,8- Cineol (11.1%), Camphor (7.4%), Linalool (5.5%)

مقدمه

گلداری گیاه *M. piperita* تهیه می‌گردد، میزان تولید این اسانس در حدود یک میلیون کیلوگرم در سال می‌باشد که به مصارف مختلفی نظیر استفاده در فرآورده‌های دندانی جهت طعم آن بکار می‌رود این اسانس همچنین دارای خواص داروئی نظیر ضد عفونی کنندگی، مقوی معده، ضد تشنج، رفع دل پیچه و اسهال، ضد قارچ و ضد نفخ می‌باشد و از نظر شیمیائی حاوی مانتول، استرهای استات، بوتیرات و ایزو والرینات مانتول، منتون و برخی‌ترین‌ها نظیر فلاندرن، پینین‌ها و لیمونن می‌باشد. اسانس نعناع اخضر "Spearmint oil" از تقطیر گیاه نعنائی تازه *M. spicata* (*M. viridis*) یا نعنائی اسکاتلندی *M. cardiaca* یا مخلوطی از *M. spicata*, *M. arvensis* بدست می‌آید و ترکیب اصلی آن کاروون (Carvone) می‌باشد و به عنوان ضد نفخ و نیرودهنده، محلل، مقوی معده و ماده طعم

گیاه *Mentha mozaffariani* Jamzad یکی از گونه‌های جدید جنس "Mentha" از خانواده نعنائیان "Labiatae" است که اخیراً توسط خانم جمزاد در مرکز تحقیقات جنگلها و مراتع، باغ گیاهشناسی ایران شناسایی گردیده است و به نام یکی از گیاه شناسان کشورمان گذاشته شده است. طبق بررسیهای بعمل آمده این خانواده گیاهی (Labiatae) شامل ۴۰۰۰ گونه گیاه می‌باشد که در ۲۰۰ جنس مختلف جای داده شده‌اند (۱). از این میان گیاهان متعلق به جنس *Mentha* به علت مصارف داروئی، صنعتی و خوراکی مورد بررسیهای گوناگون قرار گرفته‌اند که می‌توان اسانس‌های بدست آمده از گونه‌های مختلف گیاه فوق را ذکر نمود (۴-۱). اسانس نعنا (Peppermint oil) عمدتاً از تقطیر سرشاخه‌های

گازکروماتوگراف تجزیه‌ای:

Analytical GLC: Pakard 429 with Shimadzu C-R 3A system (25m x 0.25mm) Cp-Sil 5CB Column.

گازکروماتوگراف متصل به طیف نگار جرمی:

Varian 3700 , 25 m Cp-Sil 5CB Column

دستگاه طیف نگار جرمی:

Varian MAT 44S 70 ev, direct inlet

دستگاه رزونانس مغناطیس هسته پروتون:

1H - NMR Bruker, WM 400

د) شرایط کروماتوگرافی گاز - مایع (GLC)

ستوت: ستون لوله‌ای باز، فولاد ضدزنگ L= 25m

ID=0.25 m

فاز ثابت: CP-Sil 5CB

دمای تزریق: ۲۷۰ درجه سانتیگراد

برنامه ریزی دمایی: دمای ابتدایی آون ۱۰۰ درجه سانتیگراد،

دمای انتهایی ۲۶۰ درجه سانتیگراد و گرادیان دمایی آون ۳ درجه

سانتیگراد در دقیقه.

گاز حامل: هیدروژن (H₂)

نتایج و بحث:

شناسائی ۱۶ منوترین و ۳ سزکوئی ترپن در روغن

اسانسی گیاه *M. mozaffariani* با استفاده از اندیس‌های بازداري حاصل از کروماتوگرافی گازی، طیف‌های جرمی ثبت شده برای هر ترکیب و بالاخره طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون برای بعضی از ترکیب‌ها و مقایسه این اطلاعات با آنچه در مراجع و برای ترکیب‌های استاندارد ثبت شده، حاصل این کار پژوهشی بوده است. ترکیب‌های با درصد بالای این اسانس عبارتند از:

Piperiton epoxide (43.3%), 1,8-Cineol (11.1%), Camphor (7.4%), Linalool (5.5%), Myrcene (2.4%), a-Pinene (2%) Menthone (1.9%), Borneol (1.6%), Caryophyllene (1.55%), Humulene (1.1%).

و سایر ترکیب‌های این اسانس شامل:

β - Pinene (0.3%), Camphene (0.9%), γ -

دهنده بکار می‌رود.

اسانس پونه "Pennyroyal oil" از گیاه پونه *M.*

pulegium بدست آمده که خواص درمانی آن از پنج قرن قبل از

میلاد مسیح شناخته شده است. اسانس مذکور دارای موادی

نظیر پوله‌گون "Pulegon" و آزولن "Azulene" می‌باشد و دارای

اثرات بادشکن، صفرابر، ضد عفونی کننده، خلط آور و ضد

حشره نیز هست.

روغن‌های اسانسی گیاهان *M. arvensis* و *M.*

piperita همچنین از رشد برخی قارچهای "Dermatophyte"

جلوگیری می‌نماید (5).

قسمت تجربی:

الف) استخراج روغن اسانسی:

مقدار ۲۰۰ گرم از اندام هوایی گیاه متتامظفریانی *M.*

mozaffariani جمع‌آوری شده از اطراف شهر بندرعباس

توسط روش تقطیر با آب "Hydrodistillation" مورد عمل

استخراج قرار گرفت و ۳/۵۱ گرم اسانس بدست آمد و بعبارت

دیگر راندمان اسانس حاصله ۱/۷۵٪ نسبت به وزن گیاه مزبور

بود.

ب) جداسازی و شناسائی مواد متشکله روغن

اسانسی:

برای جداسازی روغن اسانسی از سیستم کروماتوگرافی

گازی تجزیه‌ای استفاده شد، به این ترتیب که روغن اسانسی پس

از آماده سازی توسط سیستم اشاره شده مورد تجزیه قرار گرفت و

پس از بدست آمدن بهترین شرایط جداسازی و باتوجه به

کروماتوگرام GC مربوطه مجدداً توسط دستگاه گاز

کروماتوگرافی که به دستگاه طیف نگار جرمی متصل شده بود

روغن اسانسی تجزیه و باتوجه به اطلاعات GC و طیف‌های

جرمی، ترکیبات تشکیل دهنده این اسانس شناسایی گردیدند،

همچنین از طرفی با ثبت طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته

پروتون با تفکیک بالا (High-Resolution 1H-NMR)

ترکیب‌های با درصد بالا شناسایی شدند و بدین ترتیب کاربرد

NMR، روش GC/MS را مورد تأیید قرار می‌دهد.

ج) مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده:

متون بعنوان یک ماده گندزدا (Antiseptic) و معطر کننده (Flavouring) بکار می رود (۸). مصرف عمده میرسن نیز در سنتز پلیمرهای "شبه کائوچو" (rubber-like polymers) می باشد (۸).

شکل ۱ کروماتوگرام GC اسانس M. mozaffariani Jamzad را نشان داده که بر روی هر پیک شماره آن Peak-No. ذکر گردیده و در جدول شماره ۱ نیز نام هر ترکیب، شماره پیک، زمان بازداری، درصد، روش شناسائی و مراجع مورد استفاده در شناسائی هر ترکیب آورده شده است.

Terpinene (0.2%), P-cymene (0.6%), α -Phellandrene(0.7%), α -Terpineol (0.9%), 4-Terpineol (0.35%), Linalool oxide furanoide(0-14%), calamenene(0.6%)
منوترپن های فوق آلفا- پینن ، کامفن، بتاپینن، آلفا- فلاندرن، پارا- سایمن، میرسن وگاما - ترپینن متعلق به منوترپن های هیدروکربنی بوده و ۱ و ۸ سینثول، لینالول اکسید فورانوئید، لینالول، کامفر، متون، برنشول، ۴- ترپینثول، آلفا- ترپینثول و پیپریتون اپوکسید از دسته منوترپن های اکسیژندار می باشند و سه سزکوئی ترین شناسائی شده، یعنی هومولن، کاریوفیلن و کالامنن از سزکوئی ترین های هیدروکربنی هستند.

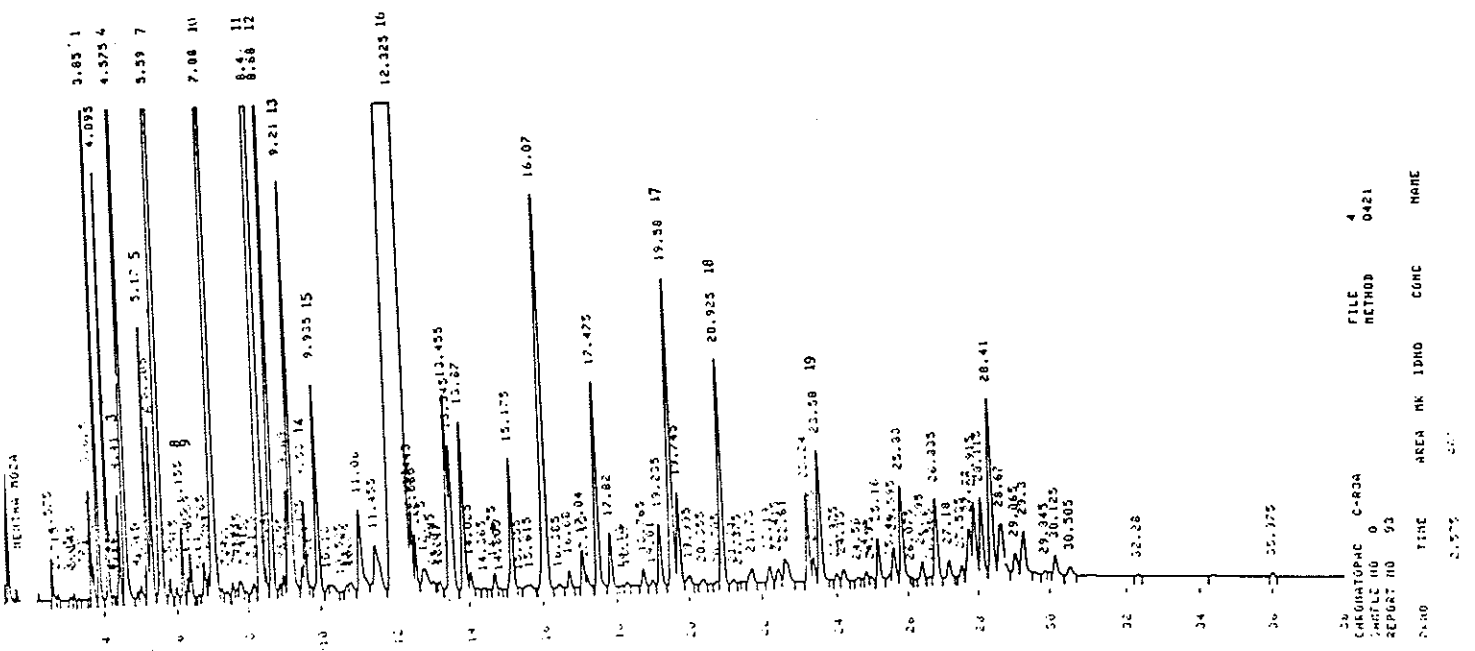
اکثر ترکیبات تشکیل دهنده این اسانس دارای کاربردهای صنعتی و فعالیتهای بیولوژیکی قابل توجهی می باشند که از این میان می توان به موارد ذیل اشاره نمود:

اسانس گیاه "Mentha longifolia" که قسمت اعظم آن را پیپریتون اکسید تشکیل می دهد دارای فعالیت ضد آفت "Pesticidal" بر روی "Sitophilus" oryzae می باشد. (۶)
پیپریتون اکسید همچنین برای جانوری از دسته سخت پوستان (Crustacean) به نام "Daphnia magna" دارای اثر سمیت می باشد. (۷)

روغن اکالیپتوس (۱ و ۸ سینثول) در پمادهای پوستی به عنوان یک محرک متقابل موضعی (Counter-irritant) کاربرد دارد و برای جلوگیری از سرفه در بیماریهای برونشیت مزمن و آسم بصورت بخور مصرف می شود. این ماده همچنین در طرف ساختن علائم سرماخوردگی به همراه منتول از اجزاء تشکیل دهنده بخور می باشد. (۴)

کامفر به عنوان یک ماده مسکن ملایم و "rubefacient" (قرمز کننده پوست) و همچنین در پمادها مانند پماد کامفر "Camphor Liniment" به عنوان یک ماده محرک متقابل موضعی در درمان فیبروزیت Fibrositis و neuralgia (درد اعصاب) بکار می رود. (۴).

لینالول به طور گسترده ای در صنایع عطر سازی کاربرد دارد (۸). همچنین اثر سمیت این ماده بر روی Cat flea جهت کنترل رشد جمعیت این موجودات مشخص شده است (۹). لینالول بعنوان یکی از اجزاء تشکیل دهنده نوعی حشره کش نیز گزارش شده است (۱۰)

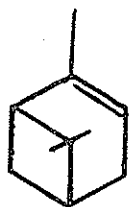


Mentha mozaffariani Jamzad

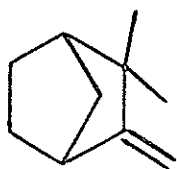
شکل ۱: کروماتوگرام GC روغن اسانسی گیاه

شماره پیک	نام ترکیب	زمان بازداری	درصد ترکیب	روش شناسایی	مراجع
1	α -pinene	3.85	1.98	GC,MS	11,12,13
2	Camphene	4.10	0.92	GC,MS	11,12,13
3	β - Pinene	4.41	0.28	GC,MS	11,12,13
4	Myrcene	4.85	2.40	GC,MS	12,13
5	α -Phellandrene	5.17	0.70	GC,MS	12,13
6	P-Cymene	5.31	0.58	GC,MS	12
7	1,8-Cineol	5.59	11.12	GC,MS,1H-NMR	11
8	γ - Terpinene	6.16	0.19	GC,MS	11,12,13
9	Linalool oxide furanoid	6.36	0.14	GC,MS	14
10	Linalool	7.08	5.48	GC,MS,1H-NMR	11,14,15,16
11	Camphor	8.40	7.38	GC,MS,1H-NMR	11,16,17,18
12	Menthone	8.68	1.94	GC,MS	17,19
13	Borneol	9.21	1.56	GC,MS	11,14,20
14	4-Terpineol	9.58	0.35	GC,MS	14
15	α - Terpineol	9.94	0.86	GC,MS	11,14
16	Piperitone epoxide	12.33	43.31	GC, MS, 1H-NMR	
17	Caryophyllene	19.58	1.51	GC,MS	11
18	Humulene	20.93	1.11	GC,MS	11
19	Calamenene	23.58	0.63	GC,MS	

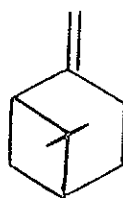
جدول ۱: ترکیب‌های تشکیل دهنده اسانس گیاه "Mentha mozaffariani"



1



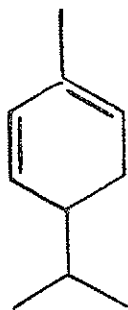
2



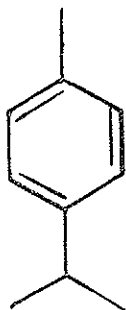
3



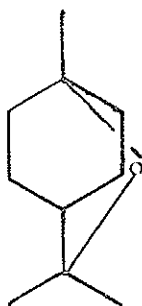
4



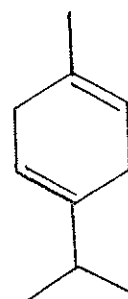
5



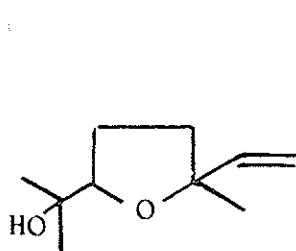
6



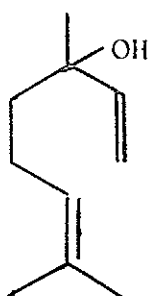
7



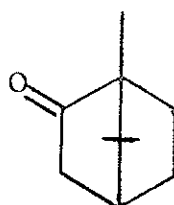
8



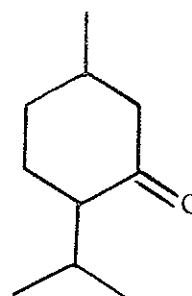
9



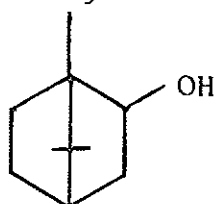
10



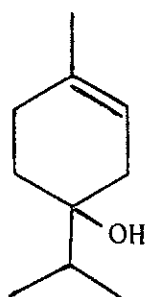
11



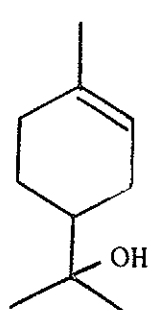
12



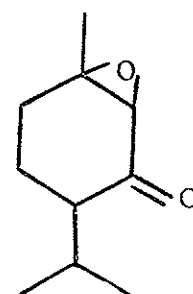
13



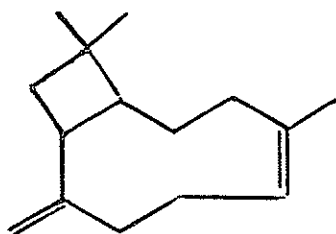
14



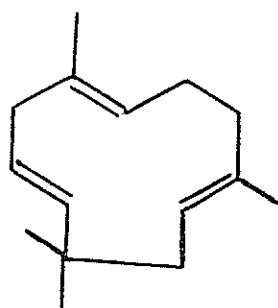
15



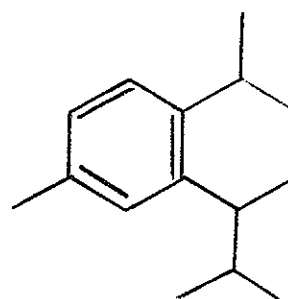
16



17

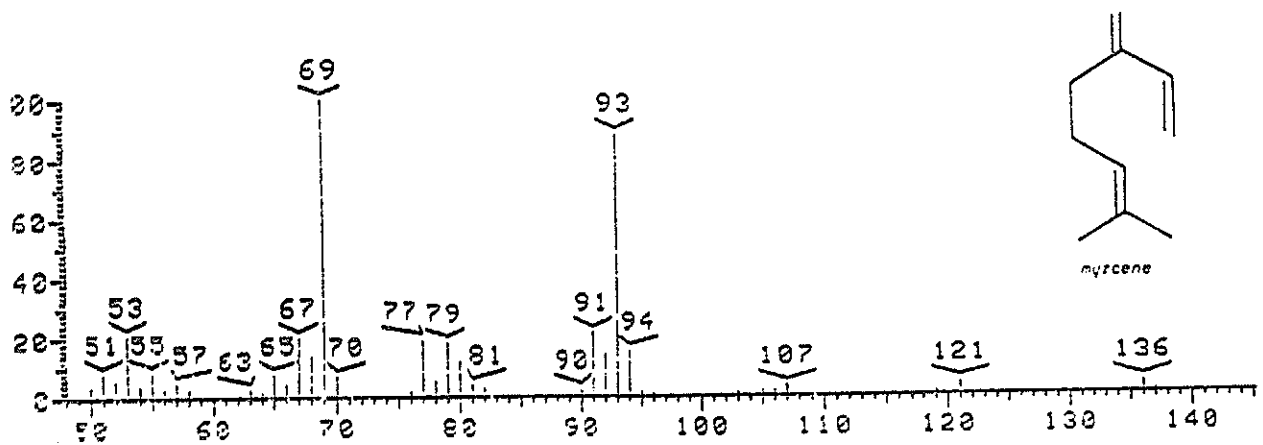


18

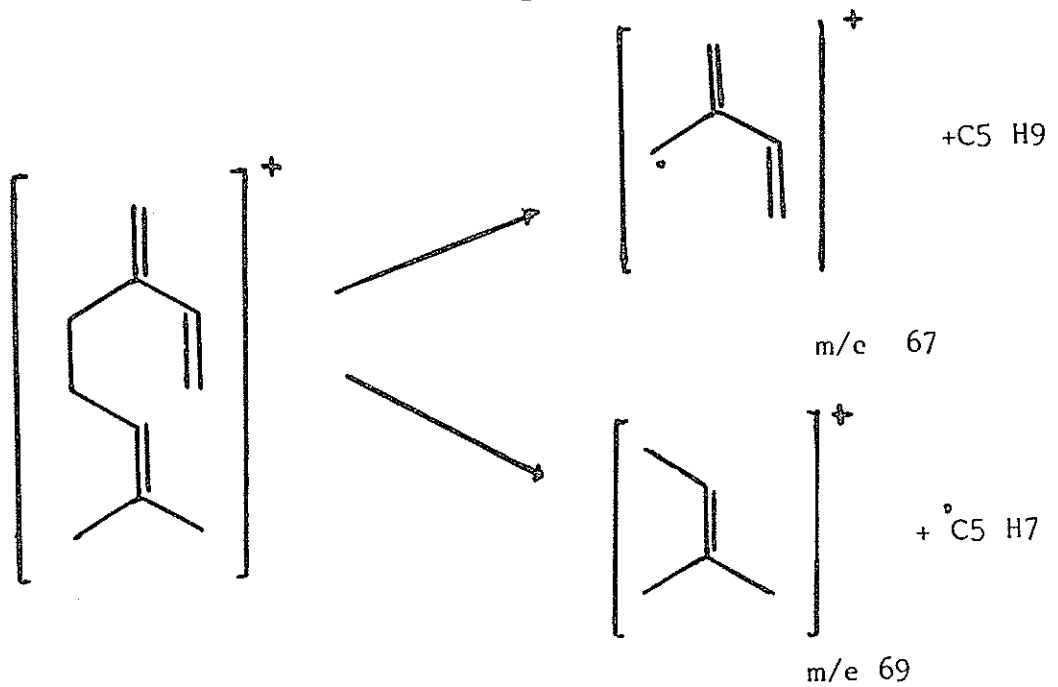


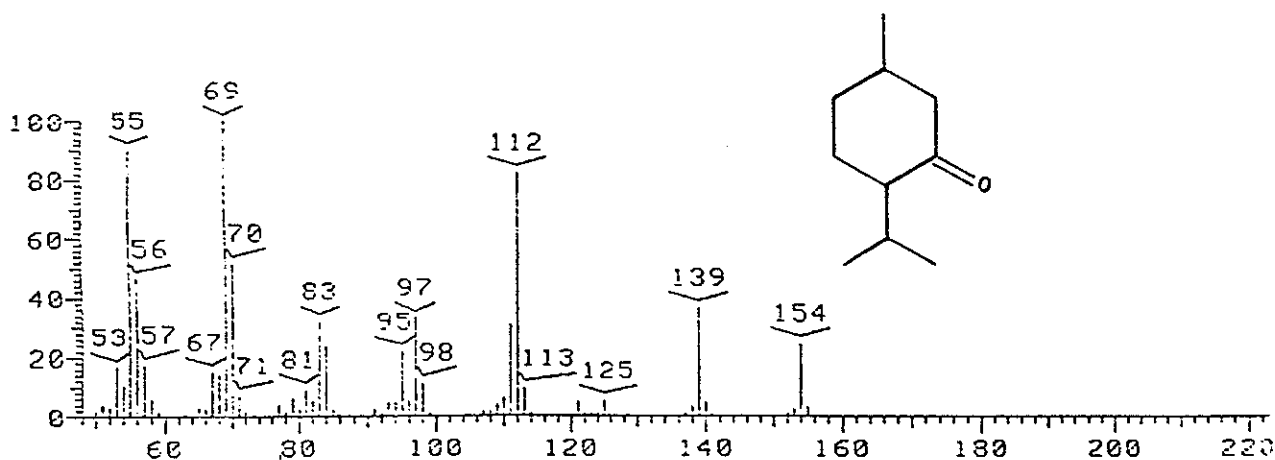
19

تفسیر بعضی از طیفهای جرمی :



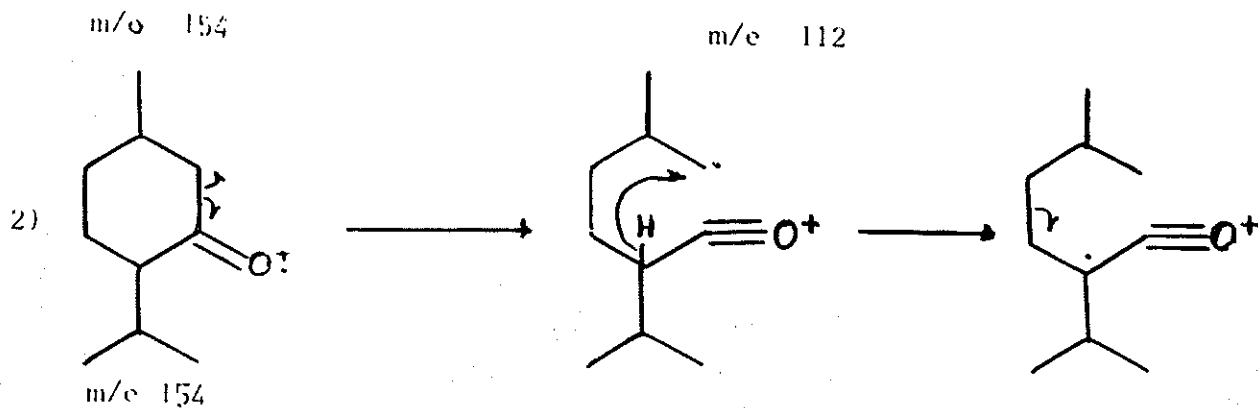
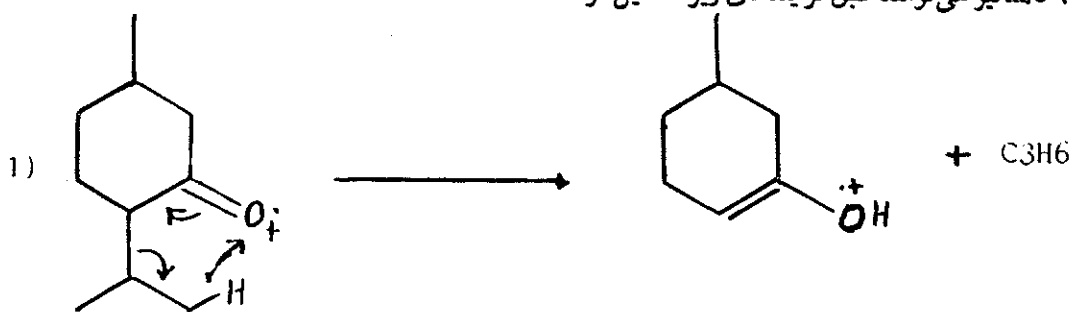
طیف جرمی میرسن Myrcene ثبت شده از دستگاه کوپل کروماتوگرافی گازی - طیف نگار جرمی یون مولکولی در m/e ۱۳۶ ظاهر شده که می تواند با از دست دادن یک گروه CH_3 و C_3H_7 به ترتیب یونهای m/e ۹۳ و m/e را به وجود آورد و همچنین یون مربوط به پیک پایه واقع در m/e ۶۹ می تواند از فرآیند گسستن آلکیل زیر تولید گردد.

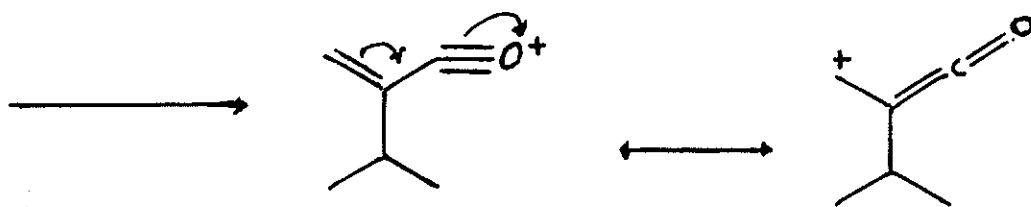




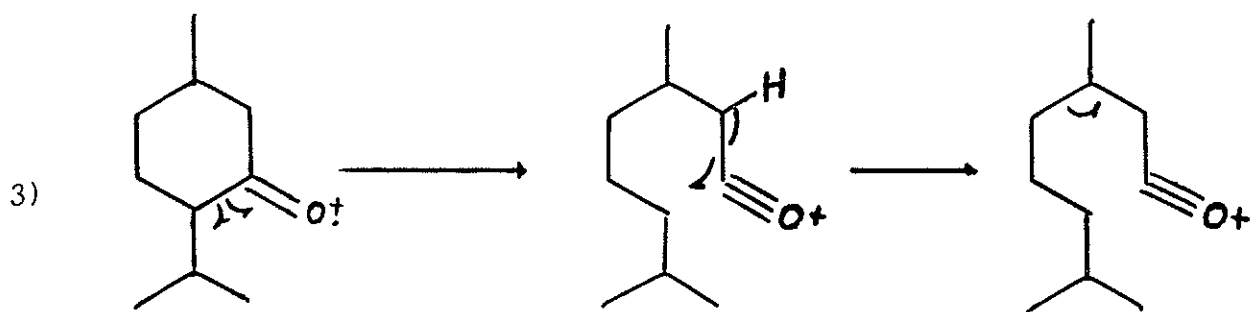
طیف جرمی متون Menthone ثبت شده از دستگاه کوپل ماتوگرافی گازی - طیف نگار جرمی

یون مولکولی واقع در m/e ۱۵۴ می تواند طبق فرآیند McLafferty با از دست دادن ۴۲ واحد جرمی یون ۱۱۲ m/e را بوجود آورد و یونهای واقع در m/e ۹۷ و m/e ۶۹ نیز می توانند طبق فرآیندهای زیر تشکیل گردند.

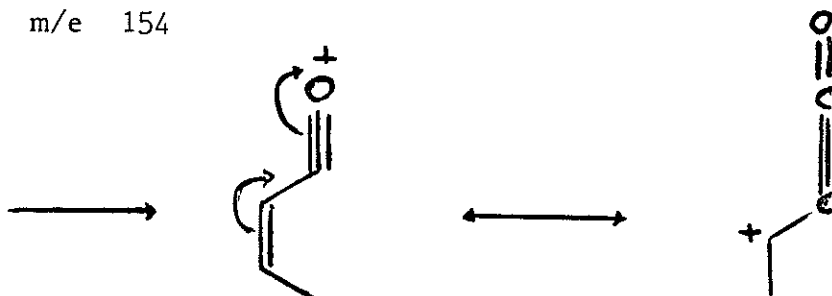




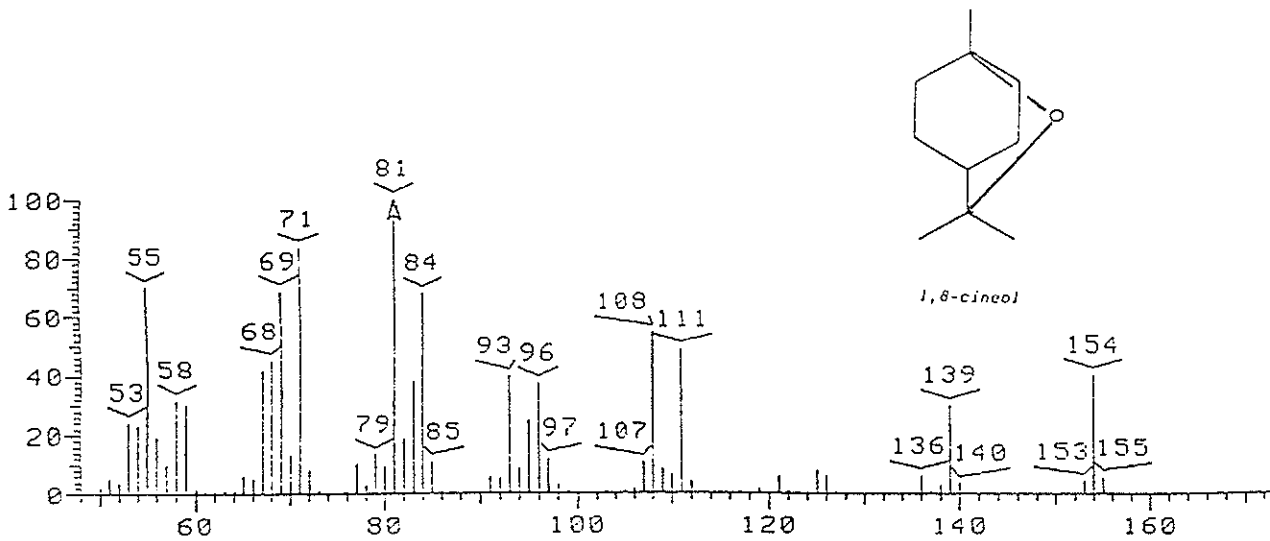
m/e 97



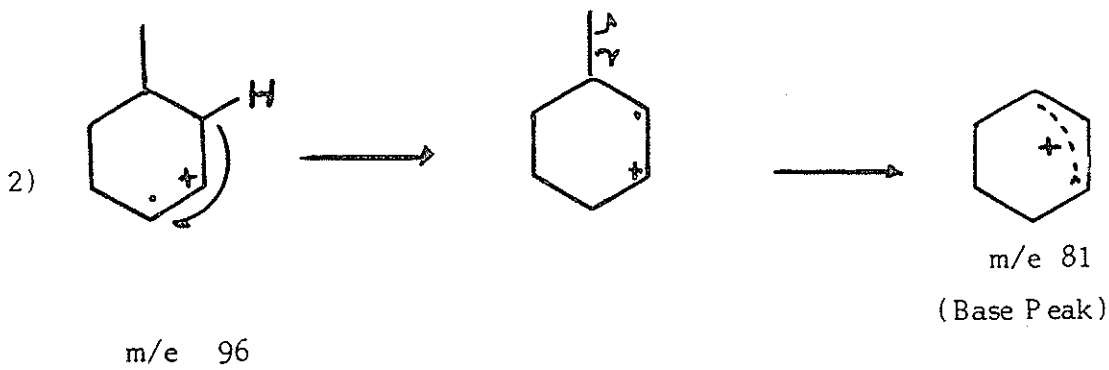
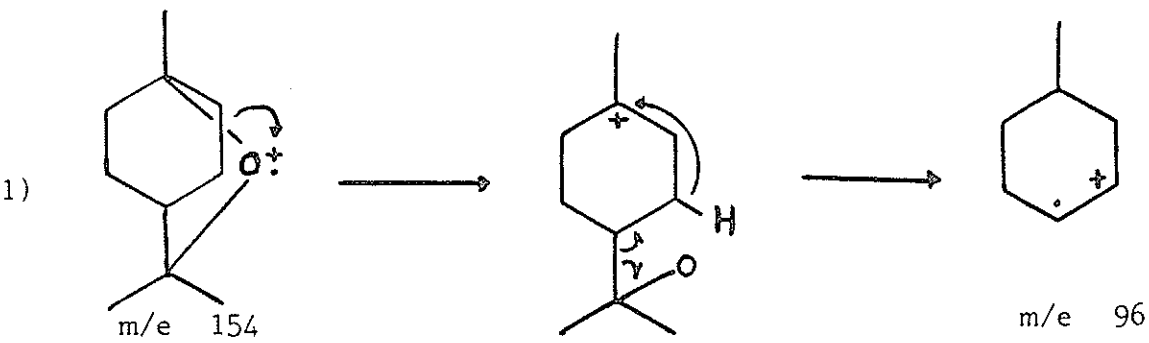
m/e 154

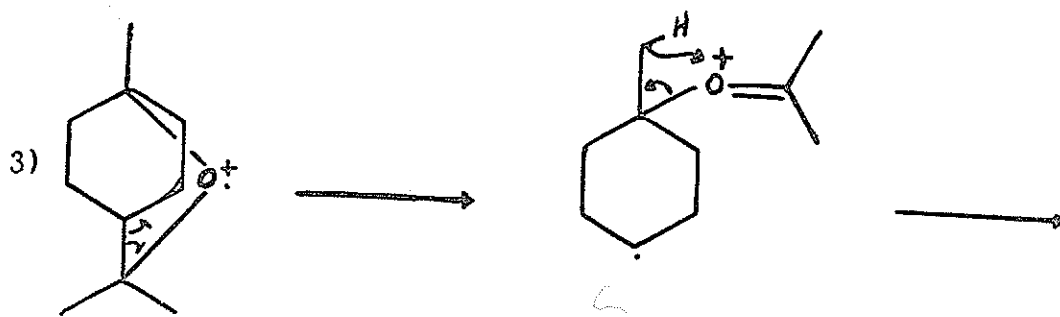


m/e 69

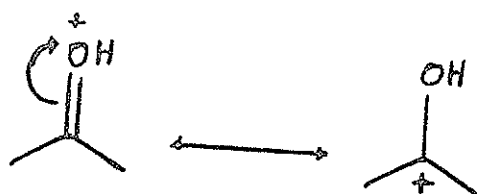


طیف جرمی ۱ و ۸ - سینئول ثبت شده از دستگاه کوپل کروماتوگرافی گازی - طیف نگار جرمی یون مولکولی ۱۵۴ m/e با از دست دادن یک گروه CH₃ می تواند یون ۱۳۹ m/e را بوجود آورد. همچنین می توان تشکیل یونهای واقع در ۹۶ m/e، ۸۱ m/e (پیک پایه) و ۵۹ m/e را از فرآیندهای زیر انتظار داشت.





m/e 154



m/e 59

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از آقای مهندس ولی اله مظفریان بخاطر شناسائی و جمع آوری گیاه مذکور تشکر و سپاسگزاری می شود.

منابع

- ۱- علی زرگری، "گیاهان دارویی"، چاپ چهارم، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۶۹، جلد چهارم.
- ۲- یعقوب آئینه چی، "مفردات پزشکی و گیاهان دارویی ایران"، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۶۵.
- ۳- تاج خانم مومنی، نوبهار شاهرخی، "اسانس‌های گیاهی و اثرات درمانی آنها"، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۷۱.
4. British Pharmaceutical Codex, London, pharmaceutical press 1973.
5. Goutam, M.P. ; Jain. P.C. ; Singh, K.V. Indian Drugs , 1980, 17. 269.
6. Mathela, C.S. Shah. G.C.; Melkani, A.B. ; Pant, A.K. Fitoterapia 1989 , 60 , 349.
7. Mc Chesney, James D.; Kabra, Pokar M. ; Fraher, Philip J. Pharm. Sci. 1979 , 68, 1116
8. Gurdeep R.Chatwal, The Chemistry of Organic Natural Products" Himalya Publishing House, 1981, Vol. 2.
9. Hink, W.F; Liberati, T.A.; Collart, M.G. J. Med. Entomol. 1988, 25,1.
10. Powers, K.A. ; Hooser, S.B.; Sundberg, J.P, Beasley, V.R. Vet. Hum. Toxicol 1988, 30,206.
11. G. Grvasselli, J.G.; Ritchey W.M. Atlas of Spectral Data and Physical Constant for Organic Compounds , CRC Press.
12. Tyhage , R. ; Sydow , E.V. Acta Chem. Scand. 1963 , 17, 2025.
13. Thomas , A.F. ; Willhalm, B. Helv. Chem . Acta 1964 , 47, 475.
14. Willhalm , B.; Thomas , A.F. Acta Chem. Scand. 1964 , 17, 2505.
15. Sydow, E.U. Acta Chem. Scand. 1963, 17,2505.
16. Pouchert , C.J. The Aldrich Libraray of NMR Spectra, 2nd edition , Vol. 1.
17. Sydow , E.U. Acta Chem. Scand. 1964 , 18 , 1099.
18. Weinberg , D.S. Djerassi , C. J. Org. Chem. 1966, 31, 115.
19. Beckey , H.D. Hey, H. Organic Mass Spectrometry 1968 , 1047.
20. Robbiani, R. Buhner , H. ; Mandli , M.; Kovacevic , D.; Fracfel, A.; Seibl, J. Organic Mass Spectrometry 1978. 13, 275

Title : CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL OF
" MENTHA MOZAFFARIANI JAMZAD "

Authors: A. Rustaiyan^{*}, M.M. Saberi and A.R. Jassbi

Address: *Center for Chemical Research, Phytochemical Laboratory,
Shahid Beheshti University, Eveen, Tehran, Iran.

Department of Chemistry Islamic Azad University, Karaj

Abstract

The genus *Mentha* is widely distributed in Iranian territory and comprises several species reported in folk medicine as having biological activity (1). *Mentha mozaffariani* Jamzad, growing in the wild in southern Iran, near Bandar-Abass (40 km. north of the Persian Gulf), contains an essential oil, the exact composition of which has not yet, as far as we know, been reported. Spectrometric scanning (IR and ¹H-NMR) of the crude oils indicated their terpenic nature.

The aerial parts and flowers of this plant were investigated by means of gas chromatography, mass spectrometry and high-resolution ¹H-NMR of the main compounds. The composition of the volatile mixtures was determined by comparison with data from the literature, and databases of the retention times and Kovats indices.

The compounds most frequently found in the oils studied are: caryophyllene, α -Humulene, calamenene and piperitone epoxide. Among hydroxylated terpenes, α -terpineol, 4-terpineol, linalool and borneol were found.

* Author to whom correspondence should be addressed.